

561. O. Eckstein: Ueber die Sulfurirung von 1.8-Dinitro-naphtalin.

(Eingegangen am 1. October 1902.)

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. G. Schultz studirte ich die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf 1.8- und 1.5-Dinitro-naphtalin, wobei sich in deren Verhalten bedeutende Unterschiede zeigten. Während die beiden Verbindungen durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur unter den gleichen Bedingungen ziemlich glatt in die entsprechenden Nitronitroso-naphtole¹⁾ übergeführt werden, zeigte in der Hitze die 1.5-Verbindung eine bedeutend grössere Widerstandsfähigkeit gegen rauchende Schwefelsäure als ihr Isomeres.

Wird 1.5-Dinitronaphtalin bei Temperaturen unter 140° mit rauchender Schwefelsäure von 15 — 25 pCt. Anhydrid erhitzt, so findet keine Spur einer Bildung von Sulfosäure statt. Bei höherer Temperatur und stärkerer Säure wird die Nitroverbindung vollständig zerstört.

Dagegen ist eine Sulfosäure des 1.8-Dinitronaphtalins leicht auf folgende Weise herzustellen: Man erhitzt auf dem Oelbad ein Gemisch von 10 g 1.8-Dinitronaphtalin (Schmp. 171°) und 45 g rauchender Schwefelsäure von 20 pCt. Anhydrid. Nach 3½ Stunden ist die Reaction beendet; man fügt vorsichtig Wasser zu und filtrirt. Das braungefärbte Filtrat, welches die leicht lösliche Sulfosäure enthält, wird mit einem Ueberschuss von Barythydrat neutralisirt. In Lösung befindet sich das Baryumsalz der Dinitro-1.8-naphtalinsulfosäure, das durch Umkrystallisiren aus Wasser in gelbbraunen Nadeln erhalten wird, die sich in 8.5 Theilen siedendem und in 20 Theilen kaltem Wasser lösen.

0.1940 g Ba-Salz: 0.0530 g BaSO₄. — 0.4750 g Ba-Salz bei 120°: 0.0469 g H₂O. — 0.3251 g Ba-Salz (getr. bei 120°): 0.0995 g BaSO₄.

Ba[C₁₀H₅(NO₂)₂SO₃]₂ + 5 H₂O. Ber. Ba 16.68, H₂O 10.8.

Gef. » 16.06, » 9.88.

Ba[C₁₀H₅(NO₂)₂SO₃]₂. Ber. Ba 18.7. Gef. Ba 18.0.

Das Ferrosalz kann durch Umsetzung mit Ferrosulfat erhalten werden und krystallisirt in mikroskopischen Nadeln. Kein Krystallwasser.

Ber. Fe 8.60. Gef. Fe 8.48.

In analoger Weise erhält man das Silbersalz, das sich in 120 Theilen kochendem Wasser löst und ebenfalls ohne Krystallwasser krystallisirt.

Ber. Ag 26.67. Gef. Ag 26.43.

¹⁾ D. R.-P. Nr. 90414, 91391; diese Berichte 32, 2877 [1899].

Die Ester der Dinitronaphtalinsulfosäure bilden sich nur bei längerem Erhitzen des Silbersalzes mit dem Jodalkyl und sind leicht verseifbar. Die Eigenschaften der Säure, sowie die ihrer Derivate stimmen vollständig mit denen einer Dinitronaphtalinmonosulfosäure unbekannter Constitution überein, die Cleve und Hellström durch Nitriren der 6-Sulfosäure des 1-Nitronaphtalins resp. aus deren Chlorid erhalten haben¹⁾. Da auch die Analysen meines aus 1.8-Dinitronaphtalin gewonnenen Products die Zusammensetzung einer Monosulfosäure ergaben, so ist für dessen Constitution, ebenso wie für die der Hellström-Cleve'schen Säure die Formel einer 1.8-Dinitronaphtalin-3-Sulfosäure erwiesen.

Unterwirft man ein Gemisch von 1.5-Dinitronaphtalin mit wenig 1.8-Verbindung unter obigen Bedingungen der Sulfurirung, so wird Letztere vollständig in die lösliche Sulfosäure übergeführt; daher lässt sich dieses Verfahren zur Reindarstellung von 1.5-Dinitronaphtalin verwenden.

Genf, Universitätslaboratorium.

562. A. Skrabal: Ueber Darstellung von reinem Eisen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. October 1902.)

Treadwell schlägt in seinem Lehrbuche der analytischen Chemie zur Stellung der Permanganat-Lösung das aus Ammoniumferrooxalat elektrolytisch gefällte Eisen vor. Nun haben bereits Avery und Benton Dales²⁾ gezeigt, dass das auf diese Art gefällte Eisen kohlenstoffhaltig ist. Analysen, die ich anstellte, ergaben sowohl einen Kohlenstoff- als auch Wasserstoff-Gehalt. In meinen Bestrebungen, eine Methode zu finden, welche ein Eisen liefert, dessen Reinheit unzweifelhaft ist, gelangte ich zu folgendem Verfahren: Zunächst fällte ich Eisen aus Ammoniumferrooxalat-Lösung elektrolytisch auf einem Platinblechstreifen. Diese so präparirte Elektrode senkte ich anodisch in einen Elektrolyten, welcher aus einer mit Schwefelsäure schwach angesäuerten oder neutralen Lösung von Ferrosulfat oder Mohr'schen Doppelsalz bestand, und verwendete als Kathode einen zweiten, gewogenen Platinblechstreifen. Nun wurde unter Anwendung einer sehr geringen Elektrodenspannung (ca. 0.4 Volt) elektrolytirt. Ueber Nacht konnte ich so ca. 0.5 g eines Eisens erhalten, welches sich in seinen Eigenschaften von dem aus Ammoniumferrooxalat-Lösung gefällten wesentlich

¹⁾ Oefversigt a. K. A. F. 1888. ²⁾ Diese Berichte 32, 64, 2233 [1899].