

Jodosobenzoësäure entfärbt Kaliumpermanganat leicht. Wir wollen versuchen, so zur Jodo-Benzoësäure $C_6H_4 \begin{matrix} JO_2 \\ < \\ COOH \end{matrix}$ zu gelangen. Mit Anilin sowie mit *o*-Amidobenzoësäure in eisessigsaurer Lösung erwärmt giebt die Jodosobenzoësäure beim Erwärmen tief braunrothe Lösungen. Die Analogie mit der Stickstoffreihe lässt erwarten, dass man so die den Azoverbindungen entsprechenden Derivate der Gruppe $-N=J-$ erhalten wird.

Die Untersuchung der jodirten Phenole-, Oxyssäuren, Polycarbonensäuren u. s. w. auf analoges Verhalten, sowie die Ausdehnung der Reaction auf Körper der aliphatischen Reihe wird uns natürlich ebenfalls beschäftigen.

Ferner ist zu prüfen, ob man durch Behandlung von aromatischen Substanzen mit Schwefelsäure und Jodsäure, $-JO_2OH$, entsprechend der Reaction der Salpetersäure NO_2OH — Verbindungen mit der Gruppe $-JO_2$ erhalten kann. Wir können vorläufig nur mittheilen, dass Benzol beim Zusammenbringen mit Jodsäure und Schwefelsäure äusserst heftig reagirt und auf Zusatz von Wasser einen festen Körper abscheidet, welchen wir noch näher untersuchen werden.

Wir beabsichtigen diese Reaction nach allen Richtungen weiter zu verfolgen und hoffen, nach den Herbstferien weitere Mittheilungen machen zu können.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

366. A. Russanow: Ueber die Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf Methylenjodid.

(Eingegangen am 8. August.)

In der Erwartung, zu dem wenig bekannten Dinitromethan zu gelangen, liess vor Kurzem V. Meyer¹⁾ Silbernitrit auf Methylenjodid einwirken; er erhielt indessen so nur Jodnitromethan, $CH_2J.NO_2$, auffallenderweise auch bei einem Ueberschusse an Silbernitrit. Diesen bisher unbekanntem Nitrokörper habe ich näher untersucht.

Jodnitromethan, $CH_2J.NO_2$.

Wie schon erwähnt wurde²⁾, kann diese Verbindung am besten in Form ihres Natriumsalzes isolirt werden. Zur Darstellung verfäht

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 4243.

²⁾ loc. cit.

man folgendermaassen: 3 g Methylenjodid werden mit 20 ccm Aether verdünnt und mit einem Ueberschusse (etwa 5 g) Silbernitrit versetzt; um die Reaction zu beschleunigen, fügt man noch eine Spur Jod hinzu. Dann erwärmt man vorsichtig $\frac{3}{4}$ Stunden zum Sieden, lässt erkalten und dann noch einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die ätherische Lösung wird abfiltrirt und der Filtrerrückstand wiederholt mit kleinen Mengen Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung wird mit dem gleichen Volum absol. Alkohol versetzt und das Jodnitromethan mit Natriumalkoholat als Natriumsalz gefällt. Nach einigen Minuten saugt man den Niederschlag ab, wäscht ihn zuerst mit einem Gemisch aus gleichen Volumen absol. Alkohol und Aether und schliesslich nur mit Aether aus, nimmt ihn vom Filter und trocknet ihn über Schwefelsäure. Nach diesem Verfahren erhält man aus 3 g Methylenjodid 0.5—0.8 g Natriumsalz des Jodnitromethans. Analyse:

Ber. für CHJNO_2Na	Gefunden
Na 11.0	11.7 pCt.

Das Natriumjodnitromethan bildet eine weisses Pulver, das ein wenig hygroskopisch ist; beim Erhitzen explodirt es; es lässt sich nicht lange aufbewahren, sondern wird bald grau und zersetzt sich.

Durch Auflösen in Wasser, Ansäuern mit Schwefelsäure und Extrahiren mit Aether gewinnt man das freie Jodnitromethan, als ein Oel von stechendem Geruche, das sehr bald Jod abscheidet.

Die Darstellung der zur Charakterisirung des Körpers geeigneten Azoverbindungen verlangt grosse Vorsicht, da sonst ein Gemisch schwer zu trennender Producte entsteht. Man benutzt am besten die nach Knoevenagel frisch dargestellten festen Diazochloride und zwar etwas weniger als die Reactionsgleichung verlangt. Ein Ueberschuss von Diazoverbindung stört die Reaction besonders und kann sogar zu ganz anderen, jodfreien Producten, namentlich zu den bekannten Derivaten des Nitromethans führen.

Das Natriumjodnitromethan wird in 400 Th. Wasser gelöst und zu der mit Eis gut gekühlten Lösung Diazobenzolchlorid, resp. Diazotoluolchlorid, in 50 Th. Wasser gelöst, gegeben. Die abgeschiedene Azoverbindung saugt man schnell ab, wäscht mit Wasser nach, löst das Rohproduct in wenig Essigäther, verdünnt stark mit Alkohol und fällt fractionirt mit Wasser, indem man jedes Mal den Niederschlag mit conc. Schwefelsäure prüft. Die Jodnitromethanderivate lösen sich in Schwefelsäure mit carminrother Farbe auf, dagegen die Nitromethanderivate bekanntlich mit violetter (bei einem Benzolrest) oder mit blauer (bei einem Toluolrest). Hat man einen Niederschlag, der sich in Schwefelsäure mit carminrother Farbe auflöst, erhalten, so fällt man das Ganze mit Wasser und trennt die Krystallmasse von der in den meisten Fällen trüben Flüssigkeit durch

ein Filter. Bei gut verlaufener Reaction ist das Product sofort fast rein; sonst bietet die Reinigung grosse Schwierigkeiten und die Jodbestimmungen liefern dann Zahlen, die hinter den theoretischen um etwa 2 pCt. und mehr zurückbleiben.

Jodnitromethanazobenzol, $\text{CHJNO}_2\text{—N}_2\text{—C}_6\text{H}_5$.

Der Körper bildet orangegelbe, unter dem Mikroskop erkennbare feine Nadelchen. Die Krystalle schmelzen bei $110\text{—}112^\circ$, indem sie sich vollständig zersetzen; in conc. Schwefelsäure sind sie mit carminrother Farbe löslich, die bald in Grau übergeht. Analyse:

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{J}$		Gefunden	
		I.	II.
N	14.43	14.76	— pCt.
J	43.64	—	43.30 »

p-Toluolazojodnitromethan, $p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{—N}_2\text{—CHJNO}_2$.

Orangegelber krystallinischer Körper, unter dem Mikroskop kleine Nadelchen; zersetzt sich bei $108\text{—}110^\circ$; in Schwefelsäure mit carminrother Farbe löslich. Dieser Körper ist kaum von dem oben beschriebenen zu unterscheiden. Analyse:

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_2\text{J}$		Gefunden	
		I.	II.
J	41.64	40.86	40.91 pCt.

Wie schon bemerkt erhält man, wenn man ohne besondere Vorsicht und in concentrirten Lösungen azotirt, unter Eliminirung des Jodatomes fast glatt die prächtig kirschrothen Nadeln des Benzolazojodnitromethans, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CH}_2\text{NO}_2$ (resp. *p*-Toluolazonitromethans), $p\text{-C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CH}_2\text{NO}_2$.

Hrn. Prof. V. Meyer, welcher mich zu dieser kleinen Arbeit veranlasst hat, spreche ich für seinen gütigen Rath meinen besten Dank aus.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.