

**285. D. Vorländer und Karl Büchner: Die Spaltung von *p*-Nitro-jodo-benzol mit Alkalien.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]  
(Eingegangen am 23. April 1925.)

Während der Austausch von Jod im *p*-Nitro-jod-benzol beim Kochen mit Alkalilauge kaum erfolgt, hat die Jodogruppe im *p*-Nitro-jodo-benzol eine eigenartige Beweglichkeit: beim Schütteln mit wäßriger verdünnter Alkalilauge oder mit in Wasser aufgeschlämmtem Silberoxyd erfolgt die Spaltung des *p*-Nitro-jodo-benzols sehr leicht in Nitro-benzol und jodsaures Salz. Hierbei wird also die Jodogruppe nicht gegen Hydroxyl ausgetauscht, sondern an die Stelle der positiven Jodogruppe tritt der Wasserstoff.

Durch Kochen mit Silbernitrat-Lösung ließ sich das *p*-Nitro-jodo-benzol nicht spalten. *p*-Dinitro-benzol und *m*-Nitro-jodo-benzol, auch *p*-Nitro-jodoso-benzol werden von Alkalien oder Silberoxyd nicht in Nitro-benzol verwandelt. Das nicht nitrierte Jodo-benzol selbst gibt mit verdünnter Alkalilauge kein Jodat.

*p*-Nitro-jodo-benzol gewinnt man nach den Angaben von Willgerodt<sup>1)</sup> durch Verwandlung von *p*-Nitro-jod-benzol (15 g in 30 ccm  $\text{CHCl}_3$  suspendiert) mit Chlorgas in das hellgelbe Dichlorid (erhalten 18 g), das mit 10-proz. Natronlauge sehr rasch (schneller als das nicht nitrierte Phenyl-jodchlorid) in das dunkel-gelbe *p*-Nitro-jodoso-benzol übergeht. Dieses ist beständig gegen kalte Alkalilauge und wird mit in Wasser aufgeschlämmtem Silberoxyd zu Nitro-jod-benzol reduziert. Das Nitrodichlorid gibt bei 3–4-tägigem Schütteln mit überschüssiger Natriumhypochlorit- oder Chlorkalk-Lösung unter Zugabe einiger Tropfen Eisessig das weiße *p*-Nitro-jodo-benzol (erhalten 14 g), das durch Auskochen mit Eisessig von etwa vorhandenem Dichlorid befreit werden kann.

1.15 g *p*-Nitro-jodo-benzol werden mit einer Lösung von 2 g KOH in 40 ccm Wasser verrieben, wobei Geruch nach Nitro-benzol auftritt; beim Destillieren der Mischung unter Zutropfen von Wasser (auf 40 ccm) geht Nitro-benzol als Öl mit dem Wasserdampf über und *p*-Nitro-jod-benzol erscheint krystallinisch im Kühler. Die zurückbleibende Lösung enthält kaum Spuren von Kaliumjodid, gibt aber nach Ansäuern mit verd.  $\text{HNO}_3$  mit  $\text{AgNO}_3$  eine Fällung von Silberjodat; erhalten 0.792 g  $\text{Ag}_2\text{J}_2\text{O}_7$ , entsprechend 69% d. Th.; der Rest des Jods ist als Nitro-jod-benzol vorhanden, das durch direkte Sauerstoff-Abgabe aus dem Jodkörper entstanden sein kann<sup>2)</sup>.

1.0 g *p*-Nitro-jodo-benzol wurde mit 1.5 g Silberoxyd und 10 ccm Wasser bei Zimmertemperatur 8 Stdn. geschüttelt. Das neben Nitro-benzol entstandene Gemisch von  $\text{Ag}_2\text{J}_2\text{O}_7$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$  war in Ammoniak klar löslich, und die Lösung gab mit Bariumnitrat eine Fällung von schwer löslichem Bariumjodat. Das mit Salpetersäure aus der ammoniakalischen Lösung gefällte, gewaschene und getrocknete  $\text{Ag}_2\text{J}_2\text{O}_7$  gab beim Glühen 82.6%  $\text{AgJ}$ ; ber. 83.0%.

<sup>1)</sup> B. 26, 362, 1807 [1893].

<sup>2)</sup> vergl. Willgerodt, B. 26, 1808 [1893].