

Die untersuchten Zinkoxyde wurden auf folgende Weisen hergestellt:

- 1) Durch vorsichtige Entwässerung von ϵ -Zn(OH)₂ bei 120°.
- 2) Durch Fällung von amorphem Zinkhydroxyd unter solchen Bedingungen, daß unter der Mutterlauge ein spontaner Zerfall in Oxyd + Wasser schon bei Zimmertemperatur eintritt.
- 3) Durch Entwässerung von β -Hydroxyd bei 100°.
- 4) Durch Entwässerung von topochemisch aus Zinkoxalat gewonnenem, amorphem Hydroxyd bei 100°.

Auch hier zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit des Wärmeinhaltes nicht allein von der Darstellungsart, sondern auch vom Ausgangsmaterial. Das bei weitem energiereichste Präparat wurde nach Methode 2) erhalten. Seine Lösungswärme lag um rund 1 kcal über der eines mehrere Stdn. auf 700° erhitzten „normalen“ Zinkoxydes. Bezüglich aller weiteren Einzelheiten möchte ich auf die demnächst erscheinende ausführliche Veröffentlichung zusammen mit K. Meyring verweisen.

Die Tatsache, daß nicht allein die Darstellungs- und Behandlungsart, sondern auch die Art des Ausgangsmaterials so große Bedeutung für Struktur und Wärmeinhalt aktiver Stoffe hat, ordnet letztere ganz eindeutig den „genomorphen“ Stoffen³⁹⁾ im Sinne V. Kohlschütters zu.

28. D. Vorländer: Über die Beweglichkeit der Jodogruppe im *p*-Jodonitrobenzol. (Bearbeitet mit Hellmuth David.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]
(Eingegangen am 15. Dezember 1936.)

Im *o*- und *p*-Dinitro-benzol ist, wie allgemein bekannt, eines der beiden positiven Nitryle leicht durch negative Reste —OH, —O-Alkyl und —NH₂ bei der Einwirkung von kochender Alkalilauge, Natriumalkoholat-Lösung und Ammoniak austauschbar unter Abspaltung von Nitrit. Wie verhält sich nun Jodo-nitrobenzol, in dem das positive Jodoyl an der Stelle eines der beiden Nitryle des Dinitro-benzols steht?

Bei den ersten Versuchen mit *p*-Jodo-nitrobenzol und verdünnter Natronlauge ergab sich¹⁾, daß beim Verreiben sofort, schon bei 15—20°, eine Reaktion beginnt. Das erwartete *p*-Nitro-phenol entsteht nur in sehr untergeordnetem Maße, denn das Jodoyl wird hauptsächlich durch Wasserstoff ersetzt unter Bildung von Nitrobenzol und Alkalijodat²⁾, welche auch mitunter nur als Nebenprodukte bei allen Umsetzungen des *p*-Jodonitrobenzols mit alkalischen, heißen Lösungen und bei 15—20° mit konzentrierter Ammoniak-Lösung entstehen³⁾. Beim Schütteln mit Silberoxyd

³⁹⁾ vergl. Fricke-Hüttig: Hydroxyde u. Oxydhydrate (Akadem. Verlagsges., Leipzig 1936), S. 529.

¹⁾ Vorländer u. Büchner, B. 58, 1291 [1925].

²⁾ vergl. Abspaltung der Jodogruppe als Jodat: Hartmann u. V. Meyer, B. 26, 1730 [1893]; 27, 1598 [1894]; L. S. Allen, B. 26, 1742 [1893]; Willgerodt, B. 29, 2008 [1896].

³⁾ H. David, Dissertat. Halle 1928 (im Druck 1930); eine genaue Untersuchung der Reaktionsprodukte von *p*-Jodo-nitrobenzol mit Ammoniak, unter denen sich auch *p*-Nitranilin zu befinden scheint, fehlt.

und Wasser ist die Bildung von AgJO_3 aus *p*-Jodo-nitrobenzol bei 15—20° eine fast quantitative (98.8%). Diesen Vorgang könnte man als eine einfache Umsetzung zwischen Jodo-nitrobenzol und Alkalien ansehen, wenn nicht das Jodo-benzol selbst, also ohne anregenden Einfluß der Nitrogruppe, mit verd. Natronlauge und auch mit Silberoxyd bei 15—20° gleichfalls unter Bildung von Jodat zerfiel⁴⁾.

Verschiedenheiten im Verhalten von nitriertem und nicht nitriertem Jodobenzol.

1) Jodobenzol löst sich sehr leicht schon beim Schütteln in 5-proz. Natronlauge bei 15—20° klar auf, weniger in Soda- oder Ammoniak-Lösung. Willgerodt vermutete in der alkalischen Lösung ein Addukt z. B. das Natriumsalz einer Jodo-Säure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{J}:\text{O}(\text{OH})\text{ONa}$, mit 5-wertigem Jod. *p*-Jodo-nitrobenzol löst sich dagegen nach unseren Beobachtungen unter den gleichen Bedingungen in verd. kalter Natronlauge nur wenig auf.

2) Bei beiden Jodokörpern beginnt trotz der Verschiedenheit in der Löslichkeit in Natronlauge alsbald eine Reaktion unter Bildung von Natriumjodat, doch fehlt, wenigstens anfangs, beim Jodobenzol das erwartete Benzol; die alkalische Lösung bleibt einige Minuten klar und beginnt dann, sich allmählich zu trüben unter milchiger Abscheidung von Benzol und Jodbenzol, dann bei stundenlangem Stehen und beim Erwärmen vorwiegend unter Bildung von Jodbenzol und von Harz (Zersetzung der Jodiniumbase). Die Mischung von *p*-Jodo-nitrobenzol mit Alkalien beginnt sofort nach Nitrobenzol zu riechen, das dann sehr bald in Öl-Tröpfchen sichtbar wird.

3) Aus Jodobenzol entsteht mittels Alkalilauge allmählich Diphenyljodiniumbase. Beim *p*-Jodo-nitrobenzol haben wir die Bildung einer Bis-*p*-nitrophenyl-jodiniumbase bisher nicht beobachtet. Willgerodt, der auf diesem Gebiet so ziemlich alles durchprobiert hat, erwähnt nur die *meta*-Base⁵⁾. Falls aus *p*-Jodo-nitrobenzol eine Diaryl-jodo-Verbindung als Zwischenprodukt der Reaktion mit Alkalien entstände, so müßte dieses unter den Bedingungen seiner Entstehung sehr leicht wieder zerfallen. Ein solcher Vorgang ist nicht ganz auszuschließen.

4) *p*-Jodo-nitrobenzol setzt sich mit Natriumnitrit in kochender wäßriger Lösung um zu *p*-Dinitrobenzol und jodiger Base bzw. Jodid und Jodat neben freiem Jod. Das nicht nitrierte Jodobenzol krystallisiert aus heißer Natriumnitrit-Lösung unverändert aus. Hier ist der Einfluß des Nitryls unverkennbar.

Unser früherer Mitarbeiter Dr. Karl Ost schrieb zu unseren Versuchen mit Jodobenzol folgenden Bericht:

„Meine Versuche sind mit je 1.0 g Jodobenzol und 50 ccm $n_{1/1}$ -Natronlauge ausgeführt. Die sich nach 5 Min. trübende Lösung des Jodobenzols in der Lauge blieb höchstens $\frac{3}{4}$ Stdn. bei 15—20° stehen und wurde dann mit $n_{1/1}$ -Salpetersäure titriert.

Auf je 1 Mol. Jodobenzol ergab sich ein Verbrauch von 0.494, 0.496, 0.448 Äquival. NaOH mit Phenolphthalein (0.05 g Äquival. NaOH mit Methylorange). Mit Silbernitrat-Lösung wurden aus der salpetersauren Lösung auf 1 Mol. Jodobenzol 0.491, 0.50 Mol. Jodat gefällt.

Auf 1 Mol. Jodobenzol ließen sich mit Jodkalium 0.25 Mol., 0.406 Mol. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}\cdot\text{J}$ abscheiden. Durch Zusatz von KJ zur neutralisierten Lösung entsteht erst nach einiger

4) Hartmann u. V. Meyer, B. **27**, 1597 [1894]; Willgerodt, B. **29**, 2009 [1896].

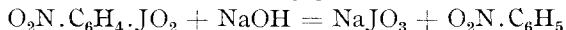
5) Willgerodt u. Wikander, B. **40**, 4066 [1907]; Willgerodt, Organ. Verbindungen mit mehrwertigem Jod (Enke, Stuttgart 1914, S. 211).

Zeit eine schwache und unvollständige Fällung von Diphenyljodiniumjodid, bei vorheriger Reduktion mit schwefliger Säure kommt die Fällung schneller und reichlicher heraus. Ich vermute deshalb, daß aus 2 Mol. $C_6H_5 \cdot JO_2$ in der alkalischen Lösung neben 1 Mol. Jodat eine um 1 Sauerstoff-Atom reichere $(C_6H_5)_2J \cdot O(OH)$ -Verbindung mit 5-wertigem Jod entsteht, welche zusammen mit der Jodsäure durch schweflige Säure zu der eigentlichen Jodiniumbase und HJ reduziert wird; diese Base ist dann durch Jodkalium als Jodid fällbar. Die Sauerstoff-Verbindung könnte sich nach folgender Gleichung bilden:



Perjodat habe ich nicht nachweisen können. Josef Fischer hat den Oxydationswert der Lösung von Jodobenzol in verd. Natronlauge bei 15—20° während der Reaktion jodometrisch verfolgt und den Wert für Jodobenzol auch nach der Alkalibehandlung unverändert gefunden; dieser Befund besagt folgendes: 2 Mol. Jodobenzol machen anfangs 8 Äquival. Jod frei; nach der Spaltung des Jodobenzols in Jodsäure und genannte Sauerstoff-Verbindung $(C_6H_5)_2J : O(OH)$ macht erstere 6 Äquiv. Jod und letztere 2 Äquiv. Jod frei, zusammen wieder 8."

Hiernach halten wir für wahrscheinlich, daß in der Umsetzung von Alkalilauge bzw. Silberoxyd + Wasser mit Jodobenzol und mit *p*-Jodnitrobenzol wesentliche Unterschiede bestehen: für das *p*-Jodnitrobenzol ist der direkte Austausch des Jodoyls gegen Wasserstoff nach der Gleichung



möglich, während Jodobenzol und wohl auch *m*-Jodnitrobenzol sich andersartig verhalten. Bekräftigt werden wir in dieser Meinung durch das Verhalten des 1-Jodo-2,4-dinitrobenzols⁶⁾ gegen wäbr. neutrale Silbernitrat-Lösung bei 15—20°, wobei ein direkter Austausch der Jodogruppe gegen Wasserstoff unter Bildung von Silberjodat und *m*-Dinitrobenzol stattfindet, also ohne Alkalien, während Jodobenzol mit Silbernitrat-Lösung zu solchem Umsatz kaum fähig ist.

Vor kurzem ist eine eingehende Experimentalarbeit bekannt geworden über das Verhalten von Jodobenzol gegen Alkalien von Masson, Race u. Pounder⁷⁾, welche unsere Versuche weit übertreffen, indem sie jenes von uns vermutetes Zwischenprodukt in reiner Form darstellten und kennzeichneten.

Beschreibung der Versuche.

Umsetzungen des *p*-Jodnitrobenzols mit Natriumnitrit- und mit Natriumazid-Lösungen.

a) Jodo-nitrobenzol (JN) und kochendes Wasser geben Zeretzungsprodukte in geringer Menge, vermutlich unter Abspaltung von Sauerstoff⁸⁾. 2.0 g JN gaben nach 1-stdg. Kochen mit 500 ccm Wasser 0.15—0.2 g *p*-Nitro-jodobenzol (flüchtig mit Wasserdampf); 1.5 g unverändertes JN krystallisierten beim Erkalten der stark gelben Lösung aus. (Explos.-Pkt. 210—213°.)

Aus dem kalten wäbrigen Filtrat, das stark nach Jodoso-nitrobenzol riecht, fielen mit Salzsäure unter Entfärbung nach 3-tägigem Aufbewahren etwa 0.4 g *p*-Nitro-jodoso-

⁶⁾ Hermann Lütgert, Dissertat. Halle 1927; vergl. folgende Abhandl.; kurzes Referat über diese Arbeiten in Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48, 912 [1929] (Holleman-Festschrift), C. 1929 II, 2674.

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 1935, 1669 (C. 1936 II, 959).

⁸⁾ Willgerodt, B. 26, 362, 1808 [1893]; Darstellung von *p*-Jodo-nitrobenzol: B. 58, 1291 [1925].

chlorid aus; lange hellgelbe Nadeln aus Benzol; verwandelt sich beim Verreiben mit verd. Natronlauge in Jodoso-nitrobenzol, beim Erhitzen in *p*-Nitro-jodbenzol unter Entfärbung und schmilzt dann bei 172°. Ein kleiner Rest von Jodoso- und Jodo-Produkten befindet sich in der verbleibenden Flüssigkeit; abgeschieden mittels Jodkaliums und Sulfids als Nitro-jodbenzol. Nitrobenzol ist nicht entstanden, *p*-Nitro-phenol vielleicht in sehr kleinen Mengen. Das Verhalten einer kochenden Kaliumnitrat-Lösung (20 g in 600 ccm Wasser) gegen JN (2.5 g) gleicht dem des kochenden Wassers.

b) JN und Natriumnitrit-Lösung: Da bei 15–20° mit wäßrigem Natriumnitrit keine wesentliche Änderung von JN erfolgte (es blieb ungelöst, die Nitrit-Lösung nahm eine gelbe Färbung an), so wurde eine Lösung von 50 g Natriumnitrit in 1200 ccm (bei einem anderen Versuch 500 ccm) Wasser mit 5 g JN 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der mit Wasserdampf flüchtige Teil (0.4 g) bestand aus *p*-Nitro-jodbenzol (das hier stark nach Nitrobenzol roch); aus Chloroform sternförmig geordnete Stäbchen, Schmp. 172°, durch Mischschmelzpunkt identifiziert.

Beim Erkalten der zurückbleibenden wäßrigen Nitritlösung krystallisiert *p*-Dinitro-benzol (1.8 g) in langen gelblichen Nadeln aus; umkrystallisiert aus absol. Alkohol, Schmp. 172–173° (0.9 g); gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure kein Jod; Mischschmelzpunkt mit *p*-Dinitro-benzol ohne Erniedrigung.

0.1607, 0.1785 g Sbst.: 0.2528, 0.2814 g CO₂, 0.0416, 0.0430 g H₂O. — 0.1350 g Sbst.: 19.2 ccm N (18°, 746 mm).

C₆H₄O₄N₂. Ber. C 42.8, H 2.4, N 16.7.
Gef. „ 42.9, 43.0, „ 2.9, 2.7, „ 16.4.

Reduktion mit Zinnchlorür und alkohol. Salzsäure führt zu *p*-Phenylendiamin, kenntlich durch Schmelzpunkt und Überführung in Lauths Violett mit FeCl₃ + H₂S.

Das wäßrige, nitritthaltige Filtrat von *p*-Dinitro-benzol enthält sehr wenig freies Jod (etwas mehr beim Versuch mit konz. Natriumnitrit-Lösung), aber Jodid und Jodat. Auf Zusatz von überschüss. kalter verd. Salpetersäure (etwa 110 ccm, *d* 1.06) entsteht neben freiem Jod und Stickoxyden ein feinkrystalliner, in kaltem Wasser etwas löslicher, fast farbloser Niederschlag von phenolischem Charakter (0.2–0.6); umkrystallisierbar aus Petroläther, sonst in organischen Lösungsmitteln leicht löslich; kurze, blaß gelbliche Prismen; Schmp. 153–154°; gibt mit heißer konz. Schwefelsäure Jod; löslich in verd. warmer Natronlauge und Sodalösung; beim Erkalten der alkalischen Lösung krystallisiert goldgelbes Natriumsalz in langen Nadeln aus; dessen wäßr. Lösung liefert mit verd. Salzsäure eine Fällung des Phenols in fast farblosen Krystall-Flocken; Schmp. 154°.

0.1631, 0.1598 g Sbst.: 0.1119, 0.1100 g CO₂, 0.0158, 0.0148 g H₂O. — 0.0776 g Sbst.: 2.2 ccm N (18.5°, 760 mm). — 0.0890, 0.1214 g Sbst.: 0.1065, 0.1467 g AgJ.

C₆H₃O₃NJ₂. Ber. C 18.4, H 0.8, N 3.6, J 64.9.
Gef. „ 18.7, 18.8, „ 1.1, 1.0, „ 3.3, „ 64.7, 65.3.

Dieses Phenol ist identisch mit dem 2,6-Dijod-4-nitro-phenol von Körner⁹⁾; es ist unter den Bedingungen der Einwirkung von Natriumnitrit-Lösung auf JN aus zuvor gebildetem *p*-Nitro-phenol durch Jodierung entstanden. Wir haben es nach diesem letzteren Verfahren dargestellt und mit dem oben analysierten Nitro-dijod-phenol identifiziert.

c) Jodobenzol und Natriumnitrit-Lösung: Von Bedeutung war der Vergleich von JN mit dem nicht nitrierten Jodobenzol. Bei einer Um-

⁹⁾ Ztschr. Chem. 1868, 324.

setzung hätte Nitrobenzol entstehen müssen. Eine Lösung von 7 g reinem NaNO_2 in 140 ccm Wasser wurde mit 0.5 g Jodobenzol 4 Stdn. über freiem Feuer gekocht. Hierbei entsteht kaum eine Spur von Nitrobenzol.

Eine Probe der mit verd. Salpetersäure übersättigten Lösung gibt keine Fällung mit Silbernitrat (kein Jodid und Jodat). Das Jodobenzol löst sich beim Erhitzen in der Nitritlösung auf, bleibt beim Erkalten gelöst und krystallisiert nach dem Eindampfen der Lösung auf $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ des Volumens beim Erkalten unverändert aus; umkrystallisiert aus heißem Wasser; weiße Nadeln; Explos.-Pkt. oberhalb 225° ; leicht löslich in verd. 5-proz. Natronlauge.

d) *p*-Nitro-jodobenzol (5 g) und Natriumnitrit-Lösung (50 g Nitrit + 1200 ccm Wasser) ergaben nach 5-stdg. Kochen am Kühler keine Einwirkung; etwa 4 g unverändertes Nitro-jodobenzol (mit Wasserdampf); farblose Lösung (auch mit Natronlauge); mit Silbernitrat und Salpetersäure keine Fällung.

e) JN und Natriumazid-Lösung: Beim Schütteln von 0.25 g JN mit einer Lösung von 0.5 g Natriumazid in 8 ccm Wasser entstand allmählich intensiver Geruch nach Nitrobenzol. Die nach 17 Tagen vom unveränderten JN abfiltrierte gelbe Lösung gab mit verd. Salpetersäure weder Farbänderung noch Fällung. Bei 3-stdg. Kochen von 4 g JN mit 7 g Natriumazid in 450 ccm Wasser verdichteten sich im Kühler weiße Krystalle und ein im kälteren Teil des Kühlers erstarrendes Öl, im ganzen etwa 0.7 g. Das Gemisch wurde mit kaltem Petroläther wiederholt ausgeschüttelt, wobei wenig *p*-Nitro-jodobenzol ungelöst blieb, während aus der verdunsteten Petroläther-Lösung eine bei $71\text{--}72^\circ$ schmelzende, jodfreie Substanz in langen, silberglänzenden Nadeln oder Blättchen auskrystallisierte, die bei Berührung mit konz. Schwefelsäure verpufft.

Die Hauptmenge dieser jodfreien Substanz krystallisierte beim Erkalten der vom Kühler getrennten wäßr. Azidlösung aus; mit Wasser gewaschen, umkrystallisiert aus Alkohol; fast farblose flache Nadeln, Schmp. 71° , im ganzen gewonnen etwa 2 g.

0.1070 g Sbst.: 30.8 ccm N (14.3° , 759 mm).

$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. N 34.1. Gef. N 34.2.

Identisch mit *p*-Nitro-azidobenzol (-diazobenzolimid), zum Vergleich dargestellt aus *p*-Nitranilin¹⁰).

Das gelbe, alkalisch reagierende natriumazid-haltige Filtrat vom Nitro-azidobenzol wurde mit verd. Salpetersäure übersättigt, wobei in der Kälte unter Bildung von freiem Jod eine Fällung von 2.6-Dijod-4-nitro-phenol entstand, das, nach der Reinigung (0.25 g) aus Alkohol umkrystallisiert, bei 153° schmolz und mit dem unter b) beschriebenen Phenol identisch war.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Aus unseren Versuchen ergibt sich im allgemeinen, daß die Jodogruppe im *p*-Jodo-nitrobenzol bei sehr verschiedenartigen Umsetzungen lockerer am Benzolkern sitzt als die Nitrogruppe. Dieser Gegensatz ist wohl vornehmlich dem stärkeren reaktiven, ungesättigten Charakter des Jodoyls gegenüber dem des trägeren Nitryls, ferner den eigenartigen Beziehungen von Jod zu Sauerstoff zuzuschreiben, welche dermaßen hervortreten können, daß der Einfluß des Nitryls auf das Jodoyl fast völlig zurücktritt, wie bei der Umsetzung mit Alkalien.

¹⁰) Noeltling, Grandmougin u. Michel, B. 25, 3329 [1892].

Die Beweglichkeit des Jodoyls beim Umsatz der *p*-Jodo-nitro-Verbindung mit Neutralsalzen (NaNO_2 , NaN_3) wird durch eine zweite Nitrogruppe in *ortho*-Stellung wesentlich vergrößert, so daß Reaktionen beim 1-Jodo-2.4-dinitro-benzol¹¹⁾ bereits bei 15—20° verlaufen, die bei der *p*-Mononitro-Verbindung der Temperatur von 90—100° bedürfen. Das chemische Geschehen ist hier — abgesehen von äußeren Bedingungen — nicht nur vom Benzol-Derivat, sondern auch von der Natur der anderen Partner, bei unseren Versuchen von den anorganischen Agenzien und den Produkten der Umsetzung abhängig. Obgleich die Umkehrung der Umsetzungen bzw. ein Gleichgewicht zwischen den Partnern organischer und anorganischer Herkunft nicht gut nachweisbar ist, so können doch Konzentration der Lösung und Massenwirkung von Einfluß sein. Es ist nicht gleichgültig, ob z. B. das Jodat als schwer lösliches Silber- und Bariumjodat sich ausscheidet, oder als leicht lösliches Alkalijodat bei der Umsetzung verbleibt. Doch haben die Umsetzungen nicht den Charakter von Ionenreaktionen.

Wenn die zwei Gruppen NO_2 und JO_2 sich in *ortho*-Stellung befinden, so stößt man auf die mögliche Mitwirkung räumlicher Verhältnisse, deren Bedeutung für die vorliegenden Umsetzungen durch die Untersuchungen von Gunther Lock über die Spaltung von aromatischen Aldehyden mittels Alkalilauge unter Abspaltung von Ameisensäurem Alkali besonders hervorgetreten ist¹²⁾. Bei der großen Beweglichkeit des Jodoyls im 1-Jodo-2.4-dinitrobenzol mögen wie beim 1-Nitryl- im 1.2.4-Trinitrobenzol die energetischen Gegensätze mit den räumlichen Verhältnissen zusammenwirken.

29. Hermann Lütgert: Über die Beweglichkeit der Jodogruppe im 1-Jodo-2.4-dinitrobenzol.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 15. Dezember 1936.)

Das 1-Jodo-2.4-dinitrobenzol (JDN) läßt sich nach Willgerodt¹⁾ nicht auf dem üblichen Wege mittels des Jodoschlorids darstellen. Ich erhielt es durch direkte Oxydation von 2.4-Dinitro-1-jodbenzol mit einer Lösung von unterchloriger Säure in Essigsäure. Hierbei ist die Bildung einer Jodoso-Verbindung als Zwischenprodukt möglich.

Läßt man auf JDN verd. wäßrige Natronlauge bei 15—20° einwirken, so erhält man binnen einigen Stunden *m*-Dinitrobenzol und Jodat fast in theoretischer Menge, auf 1 Mol. Jodo-Körper 1 Mol. Jodat. Die Abspaltung des Jodoyls geht so leicht vor sich, daß sie schon mit einer wäßrigen Silbernitrat-Lösung nach der Gleichung $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{JO}_2 + \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = (\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4 + \text{AgJO}_3 + \text{HNO}_3$ verläuft, während mit Wasser allein auch nach Wochen bei 15—20° kaum ein Umsatz nachzuweisen ist. Umgekehrt

¹¹⁾ vergl. die folgende Abhandl.

¹²⁾ G. Lock, B. **66**, 1527 u. 1759 [1933]; **68**, 1505 [1935]; **69**, 2253 [1936]; ferner O. Zweckler, B. **68**, 1289 [1935]; G. Wittig, B. **69**, 471 [1936]; K. Kindler, B. **69**, 2792 [1936].

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **33**, 160 [1886].