

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].

ließ sich *m*-Dinitro-benzol mittels Jodsäure in wäßr. Lösung oder in Lösung von konz. H_2SO_4 nicht in JDN zurückverwandeln.

Ähnlich wie gegen Natronlauge verhält sich JDN gegen konz. wäßriges Ammoniak. Es bildet sich im wesentlichen *m*-Dinitro-benzol, daneben aber mehr oder weniger 2.4-Dinitro-1-jod-benzol; beide verbinden sich beim Umkrystallisieren der Mischung zu einem Addukt.

Wenn man JDN mit einer wäßrigen Natriumnitrit-Lösung bei 15—20° schüttelt, so tritt die Nitrogruppe an die Stelle des Jodoyls. Es bildet sich sehr reines 1.2.4-Trinitro-benzol neben geringen Mengen eines Phenols, wohl 2.4-Dinitro-phenol; in der Wärme entsteht dieses letztere unter dem Einfluß von Natriumnitrit-Lösung als Hauptprodukt, vielleicht vorwiegend durch Hydrolyse des primär gebildeten 1.2.4-Trinitro-benzols²⁾.

Wäßrige Natriumazid-Lösung gibt mit JDN bei 15—20° 1-Azido-2.4-dinitro-benzol³⁾. Unmöglich ist es, die bei solchen Umsetzungen zu erwartende Jodige Base zu fassen⁴⁾; sie wird in Jodid und Jodat oder in Jod und Jodat disproportioniert. Als ich die Versuche an Stelle von Natriumnitrit mit Silbernitrit-Lösung bei 15—20° durchführte, habe ich neben 1.2.4-Trinitro-benzol annähernd auf 1 Mol. Jodid 2 Mol. Jodat erhalten. Bei Anwendung von Natrium- und Bariumnitrit-Lösung tritt auch freies Jod auf.

Ganz sonderbar ist das Verhalten des JDN gegen Säuren. Der Jodokörper ist ziemlich beständig gegen konz. und verd. Salpetersäure, gegen konz. Schwefelsäure und Nitriergemisch ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$). Man kann JDN aus starker Salpetersäure umkrystallisieren und von den Lösungen in der Säure sogar Gebrauch machen, um den Oxydationswert⁵⁾ des in kaltem Wasser nicht leicht löslichen Jodokörpers titrimetrisch zu bestimmen. Daß Salzsäure unter Bildung von freiem Chlor und Dinitro-jod-benzol auf den Jodokörper einwirkt, ist nicht weiter wunderlich. Aber daß verd. Essigsäure imstande ist, den Jodokörper bei 15—20° in Jodige Base bzw. deren Acetat und 2.4-Dinitro-phenol zu zerlegen, welches dann weiter in 2.4-Dinitro-6-jod-phenol⁶⁾ übergeht, war überraschend: $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{JO}_2 + \text{H}_2\text{O} = (\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH} + \text{HJO}_2$. In der essigsäuren Lösung wird die Jodige Base in einer bislang nicht zu übersehenden Weise z. Tl. in Jodat verwandelt und zur Jodierung des Dinitro-phenols verbraucht; freies Jod tritt dabei nicht auf.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von 1-Jodo-2.4-dinitro-benzol (JDN): Zu einer Lösung von 20 g 2.4-Dinitro-1-jod-benzol⁷⁾ in 200 ccm Eisessig läßt man unter ständigem Rühren wäßr. unterchlorige Säure in langsamem Strahl einfließen, welche durch Einleiten von Chlor in die Lösung von 50 g Natriumbicarbonat in 600 ccm Wasser bis zur Sättigung hergestellt war⁸⁾. Nach kurzer Zeit fällt das JDN als weißer, krystalliner Niederschlag aus

²⁾ Hepp, A. **215**, 361 [1882].

³⁾ Drost, A. **307**, 64 [1899].

⁴⁾ Schützenberger, Ztschr. Chem. **5**, 354 [1862]; Journ. prakt. Chem. **88**, 3 [1863]; Fouqué, Bull. Soc. chim. France [4] **15**, 229 [1914].

⁵⁾ Willgerodt, Organ. Verbindungen mit mehrwertigem Jod, S.22 (Facke, Stuttgart 1914).

⁶⁾ Körner, Jahresber. Fortschr. Chem. **1867**, 617.

⁷⁾ Dargestellt durch Nitrierung von *p*-Nitro-jodbenzol: Körner, Jahresber. Fortschr. Chem. **1875**, 322.

⁸⁾ Wohl u. Schweitzer, B. **40**, 92 [1907].

und ist nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther (Trocknen im Vak.) für viele Versuche genügend rein; Ausbeute: 80—90% d. Th.

Verwendet man nur die Hälfte der angegebenen Lösung von unterchloriger Säure, so bleibt die hellgelbe Reaktionsflüssigkeit klar und läßt beim Verdünnen mit Wasser oder beim Neutralisieren keinen Niederschlag fallen. Dagegen entsteht beim Versetzen mit schwefliger Säure Dinitro-jodbenzol. Man kann in der klaren Reaktionslösung, die sich allmählich dunkelrot färbt, ein Zwischenprodukt, ein Salz des Dinitro-jodosobenzols vermuten.

Verhalten gegen Wasser: JDN kann aus heißem Wasser umkristallisiert werden, doch ist längeres Kochen mit Wasser zu vermeiden. 0.5 g und 60—70 ccm Wasser geben nach 10—15 Min. bei 95—100° eine klare Lösung, aus der beim Erkalten JDN in Blättchen auskristallisiert. Explos.-Pkt. je nach Schnelligkeit des Erhitzens und Reinheit 143—160°.

Fig. 1: Orientierte Auslöschung, Winkel $\alpha = 38.5^\circ$. Die Mutterlauge gab mit AgNO_3 -Lösung eine schwache Trübung, mit KJ-Lösung eine geringe Bräunung von Jod. JDN ist in kaltem Wasser wenig löslich, nach 24 stdg. Schütteln mit Wasser nahm dieses eine sehr geringe gelbgrünliche Färbung und schwach saure Reaktion an.

Verhalten gegen Säuren: In konz. reiner Schwefelsäure ist JDN bei 15—20° sehr leicht löslich. Nach 3-tägigem Stehenlassen entstand beim Verdünnen mit viel Wasser kein Niederschlag, mit AgNO_3 -Lösung eine ganz geringe Trübung, dagegen mit KJ-Lösung Jod-Ausscheidung.

0.5 g JDN lösen sich schon in 1 ccm konz. reiner Salpetersäure (*d* 1.4) bei 15—20°, wobei zweifellos, ebenso wie mit H_2SO_4 , in der Lösung ein Addukt mit der Säure entsteht; aus der Lösung in HNO_3 scheiden sich jedoch nach einigen Stdn. Tafeln von JDN aus.

Fig. 2: Orientierte Auslöschung und gelegentlich Spaltrisse in der Auslöschungsrichtung. Winkel $\alpha = 86^\circ$, an einigen Tafeln tritt Fläche *b* auf.



Fig. 1.

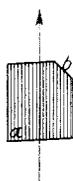


Fig. 2.



Fig. 3.

1 g JDN wird in 2 ccm konz. reiner Salpetersäure bei 15—20° gelöst und die Lösung mit 50 ccm Wasser vermischt; dabei scheidet sich unverändertes JDN in kleinen Prismen aus. Fig. 3: Orientierte Auslöschung und Zwillingsverwachsung. Läßt man die Lösung in reiner konz. Salpetersäure (*d* 1.4) stehen, so zeigt sich allmählich ein Rückgang im Oxydationswert 8.85%, nach 3 Tagen auf 7.74%, nach 9 Tagen auf 5.9%, doch geben die mit Wasser verdünnten Säuren keine Fällungen mit AgNO_3 -Lösung.

Beim Erhitzen von JDN mit verd. Salpetersäure auf 95—100° sinkt der Oxydationswert binnen 1 Stde. nur von 8.85 auf 8.62 (keine oder sehr geringe Trübung mit AgNO_3 -Lösung), nach 6 Stdn. auf 6.46 (starke Trübung mit AgNO_3 -Lösung). Man kann trotzdem, wenn man allzu langes Erhitzen vermeidet, JDN (2 g) aus reiner Salpetersäure (100 ccm, *d* 1.05) umkristallisieren.

JDN (1 g) wird mit konz., rauchender Salzsäure (10 ccm) verrieben; es erfolgt keine Lösung, Chlor entweicht. Das weiße JDN färbt sich allmählich gelb und nach 3 Stdn. ist es vollständig in 2,4-Dinitro-jodbenzol übergegangen. Dieses bildet sich

aus JDN auch mit verd., wäbr. H_2O_2 -Lösung unter Sauerstoff-Entwicklung; Alkalilauge beschleunigt die Zersetzung.

Analysen: Man kann den Oxydationswert von JDN in der Weise bestimmen, daß man die abgewogene Menge Substanz (etwa 0.2 g) in 10 ccm nitrosfreier reiner Salpetersäure (d 1.4) durch Umschwenken löst, die Lösung sofort mit 100 ccm Wasser verdünnt, abkühlt, mit KJ-Lösung vermischt und mit Thiosulfat titriert.

Gef. % Sauerstoff: 9.72 und 9.76 (nicht umkryst., mit Alkohol-Äther gewaschen); 9.70 (aus heißem Wasser umkryst.); 9.86 (aus konz. HNO_3 umkryst.). Ber. 9.82.

0.2574 g Sbst.: 19.9 ccm N (17.5°, 760.5 mm); 0.2578 g Sbst.: 19.5 ccm N (16.0°, 760.0 mm). — 0.3024, 0.3126 g Sbst.: 0.2082, 0.2141 g AgJ.

$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{JO}_2$ (326). Ber. N 8.6, J 38.9. Gef. N 9.0, 8.9, J 37.2, 37.0.

Zerlegung durch Essigsäure: 2.0 g JDN wurden mit 50 ccm kalter 10-proz. Essigsäure übergossen und 3—4 Wochen bei einer mittleren Temperatur von 10° sich selbst überlassen. Dabei verwandelte sich das am Boden liegende pulvrige JDN allmählich in lange dünne Prismen, die strahlenförmig von wenigen Stellen aus nach allen Richtungen wachsend die Flüssigkeit durchdrangen. Nach ungefähr 3 Wochen schien das JDN verschwunden zu sein. In der Flüssigkeit, die intensiv gelb gefärbt war, konnte kein freies Jod nachgewiesen werden. Dagegen ließ sich mit AgNO_3 -Lösung ein weißer, in Ammoniak löslicher Niederschlag von AgJO_3 ausfällen. Ein zweiter Versuch bei 25° verlief unter ähnlichen Erscheinungen wie bei 10° , doch war die Menge des mit AgNO_3 -Lösung fällbaren Jodats geringer. Bei einem dritten Versuch bei 95 — 100° löste sich das JDN nach einigen Min. in der 10-proz. Essigsäure farblos auf; die Lösung färbte sich dann bei weiterem Erwärmen braun; Joddämpfe wurden sichtbar; Jodat war nachweisbar. Beim Erkalten der essigsauren Lösung wuchsen langgestreckte Prismen heran, wie bei den anderen Versuchen.

Die aus der essigsauren Lösung der drei Versuche krystallisierende Substanz ist jodhaltig und hat phenolischen Charakter; aus heißem Wasser lange, hellgelbe Prismen; Schmp. 107° .

Das Phenol ist identisch mit dem von Körner⁹⁾ durch Jodierung von 2.4-Dinitro-phenol mittels Jods und Jodats in alkalischer Lösung gewonnenen 6-Jod-2.4-dinitro-phenol. JDN ist somit durch Essigsäure und Wasser in 2.4-Dinitro-phenol gespalten und dieses durch Zerfallprodukte des Jodi-acetats in 6-Stellung jodiert worden.

Fig. 4: Orientierte Auslöschung; Spaltrisse parallel zur Auslöschrichtung. Winkel α wurde zu ungefähr 75° bestimmt; eine kleine, den spitzen Winkel abschragende Fläche tritt gelegentlich auf.

0.1690 g Sbst.: 14.2 ccm N (23° , 755 mm); 0.2022 g Sbst.: 17.2 ccm N (22° , 751 mm). — 0.3084 g Sbst.: 0.2246 g AgJ.

$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{J} \cdot \text{OH}$. Ber. N 9.0, J 40.9. Gef. N 9.6, 9.7, J 39.4.

Das Kaliumsalz des jodierten Dinitrophenols bildet kleine gelbe Prismen aus Wasser; schiefe Auslöschung, Pleochroismus von rot nach gelb; Natriumsalz: gelbe, prismatische Nadeln, orientierte Auslöschung.

JDN ist in kaltem Eisessig nicht leicht löslich; in kochendem Eisessig löst es sich auf; die Lösung wird dann bald gelb bis bräunlich unter milchiger Trübung.

Spaltung mit verd. Natronlauge: JDN (0.5 g) ist in 10-proz. reiner Natronlauge (20 ccm) kaum löslich. Läßt man die Mischung unter gelegentlichem Umschütteln bei 15 — 20° bis zu 48 Stdn. stehen, so färbt sich die Natronlauge zuerst gelb, dann gelbbrot; mit überschüss. verd. Salpetersäure

⁹⁾ Körner, Ztschr. Chem. 1868, 325.

wird sie entfärbt (Dinitrophenol) und mit AgNO_3 -Lösung gibt sie eine Fällung von Jodat, löslich in Ammoniak. 0.499 g JDN gaben 0.418 g AgJO_3 ; ber. 0.433 g (96.6% d. Th.). Der aus Wasser umkrystallisierte Bodenkörper besteht aus *m*-Dinitro-benzol, Schmp. 90° , identifiziert durch Mischschmelzpunkt und Überführung in *m*-Nitranilin.

Schüttelt man 2,4-Dinitro-jodbenzol in derselben Weise mit 10-proz. Natronlauge, so bleibt es unverändert; die Natronlauge enthält kein Jodid.

Das mit 1-Jodo-2,4-dinitro-benzol isomere 2-Jodo-1,4-dinitro-benzol (dargestellt aus 2-Jod-1,4-dinitro-benzol¹⁰) durch Oxydation mit HOCl , Explos.-Pkt. bei raschem Temperaturanstieg etwa 150°) wird durch 10-proz. wäßr. Natronlauge bei $15\text{--}20^\circ$ während 2—3-wöchigem Aufbewahren in *p*-Dinitro-benzol (Schmp. 172°) und Jodat zerlegt.

Verhalten gegen Ammoniak: Eine Mischung von 2 g JDN und etwa 20 ccn wäßr., bei $15\text{--}20^\circ$ gesättigtem Ammoniak blieb während 2 Wochen stehen. Der Bodenkörper ergab beim Umkrystallisieren aus Alkohol zunächst *m*-Dinitro-benzol, Schmp. 91° , aus der letzten Mutterlauge aber eine viel niedriger, bei $64\text{--}67^\circ$ schmelzende, jodhaltige Verbindung: große gelbe Tafeln.

Figur 5: Kantenlänge bis 4 mm, der Winkel α wurde zu 74° bestimmt und die Auslöschungsschiefe zur Kante des Brachypinakoids mit 26° .

Diese Verbindung erwies sich als ein äquimolekulares Addukt von *m*-Dinitro-benzol mit 2,4-Dinitro-jodbenzol, das man auch erhält, wenn man die Addenden in Alkohol löst und die Lösung verdunsten läßt; ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 + \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{J}$. Ber. N 12.1, J 27.5. Gef. N 12.1, J 29.2. Es erscheinen dann anfangs ziemlich einheitliche Krystalle des Addukts, Schmp. $64\text{--}67^\circ$ (Winkel α 73.5° ; Auslöschungsschiefe 26°), und aus den letzten Mutterlauge Gemische der Addenden mit dem Addukt.



Fig. 4.

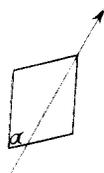


Fig. 5.

Spaltung durch wäßrige Silbernitrat-Lösung: In einer Aufschlämmung von JDN in 5—10-proz. AgNO_3 -Lösung bilden sich nach 3 bis 8 Tagen bei $15\text{--}20^\circ$ lange, farblose Nadeln eines Gemisches, das sich nach dem Waschen mit Wasser durch Aceton in lösliches *m*-Dinitro-benzol (Schmp. 91°) und in AgJO_3 als Rückstand zerlegen läßt. Das AgNO_3 -haltige Filtrat von dem ursprünglichen Gemisch reagiert stark sauer. Beim Kochen von JDN mit wäßr. $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat entsteht alsbald eine Fällung von AgJO_3 , in NH_3 löslich, neben unverändertem JDN.

Eine derartige Spaltung wurde weder beim Jodobenzol selbst, noch beim *p*-Jodobenzol beobachtet. Das Jodobenzol löst sich in kochendem $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat

¹⁰) Körner u. Contardi, Atti R. Acad. Lincei (Roma), Rend. [5] **23**, 1, 286 [1914].

klar auf, wie in Wasser, und allmählich entsteht eine Abscheidung und bräunliche Trübung durch kolloidales Silber. *p*-Jodo-nitrobenzol bleibt beim Aufkochen mit $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat ziemlich unverändert, größtenteils ungelöst.

Umsetzung mit Nitrit-Lösungen: 10 g JDN wurden mit 100 ccm 20-proz. Natriumnitrit-Lösung 3 Tage geschüttelt. Das Gewicht des in der rotgelben Flüssigkeit suspendierten, mit Jodkrystallen vermischten Bodenkörpers betrug (nach dem Waschen mit Thiosulfat und mit Wasser) getrocknet 4.5 g; er ließ sich aus Weingeist und aus konz. Salpetersäure (*d* 1.4) umkrystallisieren, Schmp. 59°; jodfrei (für $C_6H_3(NO_2)_3$ ber. N 19.7; gef. N 19.8, 19.9); Schmp. des *asymm.* 1.2.4-Trinitro-benzols 58°; Mischschmp. 58°. Weiter identifiziert durch Überführung in 2.4-Dinitranilin mittels alkohol. Ammoniaks, Schmp. 183°. Das Filtrat vom Bodenkörper enthielt Jodid und Jodat neben freiem Jod.

Erhitzt man JDN (0.5 g) mit 20-proz. Natriumnitrit-Lösung (15 ccm) im Wasserbade, so entwickeln sich Joddämpfe, und es entsteht eine gelbrote Lösung, die beim Erkalten und Übersättigen mit verd. H_2SO_4 neben Jod eine Fällung von 2.4-Dinitro-phenol, Schmp. 113°, liefert.

Zur quantitativen Ermittlung der in der Reaktionsmischung enthaltenen Jod-Verbindungen habe ich 0.856 g JDN, enthaltend 0.333 g Jod, mit einer Lösung von 4 g reinem Bariumnitrit in 40.0 ccm Wasser 2 Tage bei 15–20° geschüttelt, dann den Bodenkörper von der Lösung filtrierte, mit Wasser gewaschen. Filtrat und Waschwasser auf 200 ccm aufgefüllt, es ergaben sich:

	gef. Jod	ber. Jod für 2 HJO_3 + 1 HJ
in der Lösung frei	0.035 g	—
in der Lösung als Jodid	0.119 g	0.099 g
im Bodenkörper als Jodat	0.150 g	0.199 g
Verlust	0.029 g	—

Die Herkunft des freien Jods bleibt ungewiß.

Bei einem anderen Versuch wurde 1.0 g JDN mit einer Lösung 0.8 g Silbernitrit in 40 ccm Wasser 5 Tage geschüttelt. Die Lösung enthielt weder freies noch gebundenes Jod; sie war hell grünlich gelb und färbte sich mit NaOH rot. In dem mit Aceton gewaschenen Bodenkörper wurde Silberjodid von Silberjodat mittels Ammoniaks getrennt, getrocknet, gewogen; Jodat aus der Differenz; 0.633 g Bodenkörper gaben AgJ 0.199 und $AgJO_3$ 0.434 g, ber. für 2 $AgJO_3$ + AgJ 0.186 g AgJ und 0.447 g $AgJO_3$.

Umsetzung mit Natriumazid-Lösung: JDN und Natriumazid reagieren in wäbr. Aufschlämmung bei 15–20° außerordentlich leicht miteinander. 1.0 g JDN wurde mit 4 g Natriumazid in 60 ccm Wasser $\frac{1}{4}$ —1 Sde. geschüttelt. Freies Jod war in Spuren vorhanden. Der flockige Bodenkörper (0.5 g) wurde filtrierte und mit stark verdünnter kalter Natronlauge etwa 5 Min. geschüttelt, um Phenole zu lösen. Der mit Wasser gewaschene Rückstand war in warmem Alkohol löslich; mit Wasser krystallin fällbar; leicht löslich in Eisessig, Benzol, Äther; aus letzterem beim Abdunsten in schönen gelblichen Krystallen; Schmp. 66° (Sintern bei 62°), identisch mit dem auf anderem Wege erhaltenen 2.4-Dinitro-1-azido-benzol¹¹⁾.

¹¹⁾ Beilsteins Handb., 4. Aufl., Bd. V, 279; Drost, A. 307, 64 [1899].

Das wäßrige gelbe Filtrat vom Bodenkörper wirkt auf *p*-Nitrophenol + Natronlauge stark jodierend und enthält Jod im Verhältnis von 1 Jodid zu 2 Jodat, wie es beim Zerfall der Jodigen Base zu erwarten wäre.

1) Angewendet 0.559 g JDN; entsprechend 0.218 g Jod; gef. als Jodid 0.061 g; ber. für 1 Jodid + 2 Jodat 0.072 g Jod.

2) Angewendet 0.725 g JDN; entsprechend 0.282 g Jod; gef. als Jodid 0.087 g; ber. (wie bei 1) 0.094 g Jod.

3) Angewendet 0.575 g JDN; entsprechend 0.224 g Jod; gef. als Jodid 0.068 g ber.; (wie bei 1) 0.074 g Jod. Gef. als Jodat 0.145 g; ber. 0.149 g Jod.

Schüttelt man 2,4-Dinitro-1-jod-benzol mit wäßriger Natriumazid-Lösung bei 15—20° (wie bei JDN), so wird kein Jodid abgespalten, doch scheint beim Kochen mit Azidlösung eine Umsetzung allmählich stattzufinden.

30. Kurt Billig: Die Berechnung der Siedepunkte.

(Aus Frankfurt a. M.-Höchst eingegangen am 15. Dezember 1936.)

Über Siedepunkt-Regelmäßigkeiten ist schon viel geschrieben worden, hingegen liegen über die Beziehungen des Siedepunktes irgend einer Substanz zu den Siedepunkten ihrer Ausgangsstoffe oder Umsetzungsprodukte nur vereinzelte Veröffentlichungen vor. So prüfte van't Hoff¹⁾ die Frage, ob der Siedepunkt einer Verbindung das arithmetische Mittel aus den Siedepunkten der Elemente sei und mußte sie verneinen. de Forcrand²⁾ glaubte den Siedepunkt einer Verbindung aus den Siedepunkten der Elemente ableiten zu können, indem er die Bildungswärme mit berücksichtigte. Aber selbst unter Zuhilfenahme von Zusatzhypthesen kam er nicht ans Ziel, so daß seine Gedankengänge von A. Berthoud abgelehnt wurden³⁾.

In Fortführung der Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Siedepunkt und Assoziation⁴⁾ wurde gefunden, daß der Siedepunkt irgend eines Stoffes das arithmetische Mittel der Siedepunkte der Ausgangsstoffe ist, wenn gleichzeitig die Assoziationen und die Dichten mit in Rechnung gestellt werden.

Zur Ableitung der Beziehungen sei an eine frühere Veröffentlichung angeknüpft. Nach B. 68, S. 591, ist der Siedepunkt irgend einer Substanz direkt proportional dem Produkt aus Molekularvolumen und Assoziationsfaktor (Gleichung I).

$$T = 10^{-3} \cdot R^{-1} \cdot f_{II} \cdot M \cdot v_{II} \quad (I)$$

Es bedeutet T den Siedepunkt in absoluter Zählung unter Atmosphärendruck, R die allgemeine Gaskonstante, f_{II} den Assoziationsfaktor oder die Auziehungszahl der Flüssigkeit beim Siedepunkt, M das Molekulargewicht

¹⁾ „Vorlesungen über die theoretische und physikalische Chemie“, Bd. 3, S. 45—46 (Braunschweig 1903).

²⁾ Journ. Chim. physique **15**, 517 [1917].

³⁾ Journ. Chim. physique **16**, 245 [1918].

⁴⁾ B. **68**, 591 [1935]; **69**, 434 [1936].