

Eine Betrachtung der Werte der Neutralsalze zeigt, dass, wie schon erwähnt, die Abfallkurven von Natriumchlorid und Kaliumchlorid fast gleich sind. Es spricht dies für einen nur unbedeutenden Einfluss des Kations.

Variieren wir jedoch die Anionen, so verändern sich die Abfallkurven bei Säuren und Neutralsalzen im gleichen Sinn. Fluor-, Chlor-, Brom-, Jod-Verbindung ist stets die Reihenfolge. Diese Erscheinung steht im Einklang mit Beobachtungen von *Centnerszwer*¹⁾, die eine Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von Aluminium vom Anion der verwendeten Säure feststellen.

Zwischen Säuren und Salzen besteht ein deutlich ausgeprägter Unterschied. Während die Salze sich nach einem kurzen Abfall einem Werte asymptotisch nähern, ist bei den Säuren dieses Verhalten nicht ausgeprägt.

Die Resultate des zweiten Teiles mögen im folgenden kurz zusammengefasst werden.

1. Die Kurve Potential—Stromdichte ist von der Konzentration des Elektrolyten abhängig. Geringere Konzentration bedingt steileren Abfall.

2. Bestimmend für den Verlauf der Kurve sind die gegenvalenten Ionen; der Einfluss der anderen Ionen ist unbeträchtlich. Eine Ausnahme macht das Wasserstoffion, indem die Säuren andere Abfallkurven haben wie die Neutralsalze. Die Lage der Kurven der einzelnen Säuren zueinander wird durch die Anionen fixiert, wie bei den Neutralsalzen.

Physikalisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

Sur l'acide 5-nitro-2-iodo-benzoïque

par **Henri Goldstein** et **Anghel Vladimir Grampoloff**.

(14. III. 30)

Par nitration de l'acide o-iodo-benzoïque, *Gümbel*²⁾ a obtenu un acide nitro-iodo-benzoïque $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{I} \cdot \text{COOH}$, dont la constitution exacte est demeurée inconnue, l'auteur n'ayant pas déterminé la position de la fonction nitrée.

La même remarque s'applique au nitro-iodo-benzoate de méthyle obtenu par *Reverdin*³⁾ en nitrant l'o-iodo-benzoate de méthyle.

Il nous a paru intéressant de déterminer la constitution exacte de ces dérivés nitrés, car la chimie des composés de ce groupe présente des lacunes: ainsi, tandis que l'acide 4-nitro-2-iodo-benzoïque est connu

¹⁾ Z. El. Ch. **35**, 695 (1929).

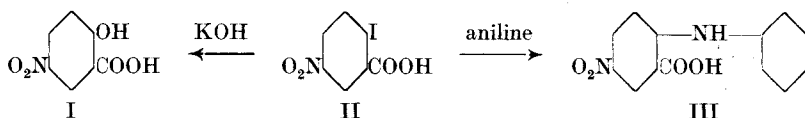
²⁾ B. **26**, 2474 (1893).

³⁾ B. **30**, 3002 (1897).

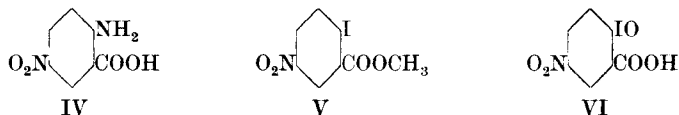
depuis longtemps et a fait l'objet de plusieurs recherches approfondies, l'isomère 5-nitro n'est pas mentionné dans les publications scientifiques.

Or, nous avons pu prouver que l'acide de *Gümbel* est en réalité l'acide 5-nitro-2-iodo-benzoïque, considéré jusqu'ici comme inconnu, et que le composé de *Reverdin* est l'éther méthylique correspondant.

En effet, sous l'action de la potasse concentrée, l'acide de *Gümbel* échange son atome d'iode contre un groupe hydroxyle et se transforme en acide 5-nitro-2-oxy-benzoïque (I); d'autre part, par ébullition avec l'aniline, on obtient l'acide 4-nitro-diphénylamine-2-carbonique (III). L'acide de *Gümbel* correspond donc bien à la constitution II:



Afin de confirmer la constitution indiquée, nous avons préparé l'acide 5-nitro-2-iodo-benzoïque (II), par réaction diazoïque, à partir de l'acide 5-nitro-2-amino-benzoïque (IV). Le composé obtenu par cette méthode est identique à l'acide de *Gümbel*, ce qui ne laisse subsister aucun doute concernant la constitution de cette substance.



D'autre part, le composé obtenu par *Reverdin* en nitrant l'o-iodo-benzoate de méthyle correspond certainement à la formule V, car nous avons obtenu le même produit par éthérification de l'acide II.

Finalement, *Gümbel*¹⁾ a décrit un acide nitro-o-iodoso-benzoïque et a montré que ce composé se transforme facilement par réduction en acide iodé correspondant et que la transformation inverse est réalisable par oxydation. Or l'acide iodé possède, comme nous l'avons montré, la constitution II; il en résulte que l'acide iodosé correspond à la formule VI. L'étude plus détaillée de l'acide 5-nitro-2-iodoso-benzoïque fera l'objet d'une prochaine communication.

PARTIE EXPERIMENTALE.

Préparation de l'acide 5-nitro-2-iodo-benzoïque (II) par nitration de l'acide o-iodo-benzoïque.

Nous avons amélioré la méthode de *Gümbel*²⁾, en procédant comme suit:

On introduit, en agitant, 10 gr. d'acide o-iodo-benzoïque dans un mélange de 50 gr. d'acide azotique $d = 1,52$ et de 150 gr. d'acide sulfurique concentré, puis on chauffe à 130—135° pendant une heure; il

¹⁾ l. c.

²⁾ B. 26, 2474 (1893).

se produit au début de l'opération un abondant dégagement de vapeurs nitreuses. Après refroidissement, on verse le mélange sur de la glace et essore le précipité. On fait bouillir ce produit avec de l'eau, en ajoutant par petites portions un léger excès d'une solution d'iodure de potassium acidifiée par l'acide sulfurique; ce traitement a pour but de transformer l'acide iodosé en dérivé iodé; l'iode mis en liberté est entraîné par les vapeurs d'eau, tandis que l'acide iodé entre en solution. On filtre à chaud et obtient, par refroidissement, de petites aiguilles, que l'on recristallise dans l'eau bouillante. L'acide 5-nitro-2-iodobenzoïque se dépose sous forme de longues aiguilles incolores, fondant à 194°; nous avons aussi obtenu quelquefois des paillettes, fondant à la même température. Rendement: environ 5 gr.

Détermination de la constitution de l'acide 5-nitro-2-iodobenzoïque (II)¹.

Action de la potasse. On chauffe à 110—120°, pendant une heure, 0,2 gr. d'acide nitro-iodobenzoïque avec 4 cm³ de potasse à 20% et une petite quantité de poudre de cuivre²); puis on dilue avec de l'eau, filtre, et acidifie par l'acide chlorhydrique; le précipité qui se forme est recristallisé dans l'eau bouillante. On obtient ainsi de fines aiguilles incolores, fondant à 230°, qui ont été identifiées avec l'acide 5-nitrosalicylique (I): point de fusion du mélange, réaction au chlorure ferrique. Rendement 0,1 gr., soit 80% de la théorie.

Action de l'aniline. On chauffe à l'ébullition, pendant une à deux minutes, 0,5 gr. d'acide 5-nitro-2-iodobenzoïque avec 1,5 cm³ d'aniline. Après refroidissement, le mélange est additionné d'un excès d'acide chlorhydrique dilué; l'acide obtenu est purifié par l'intermédiaire de son sel sodique, qui cristallise facilement en aiguilles jaunes. Il s'agit de l'acide 4-nitro-diphénylamine-2-carbonique (III), fondant à 247—248°, identique au produit obtenu d'après la méthode de Graebe et Lagodzinski³).

Identification. En comparant l'acide nitro-iodobenzoïque, obtenu par nitration de l'acide o-iodobenzoïque, avec le composé préparé à partir de l'acide 5-nitro-anthranilique (voir ci-dessous), nous avons constaté l'identité complète des deux produits: en particulier, ils possèdent le même point de fusion et leur mélange fond à la même température.

Préparation de l'acide 5-nitro-2-iodobenzoïque (II) à partir de l'acide 5-nitro-2-amino-benzoïque (IV).

On dissout 5,4 gr. d'acide 5-nitro-anthranilique⁴) dans l'eau chaude en ajoutant de la soude en léger excès; après addition de 2,1 gr. de

¹) En collaboration avec Ernest Cornamusaz.

²) „Naturkupfer C“.

³) A. 276, 41 (1893). Voir aussi: Schöpf, B. 23, 3441 (1890).

⁴) Préparé d'après Rupe, B. 30, 1097 (1897); voir aussi: Bogert et Scatchard, Am. Soc. 41, 2066 (1919).

nitrite de sodium, on verse le mélange dans de l'acide sulfurique dilué en excès, en maintenant la température vers $+5^{\circ}$, puis on filtre la solution diazoïque; afin de détruire l'excès d'acide azoteux, on traite par une petite quantité d'urée. Le diazoïque est additionné d'une solution aqueuse de 9 gr. d'iodure de potassium: il se produit un abondant dégagement d'azote et l'acide iodé se dépose sous forme d'un précipité jaune clair; on complète la réaction par chauffage au bain-marie.

L'acide iodé est dissous dans de l'eau froide alcalinisée par l'ammoniaque, et traité par le noir animal¹⁾; après filtration, on précipite par l'acide chlorhydrique et recristallise dans l'eau bouillante. Rendement: environ 4,5 gr. Le produit est identique à l'acide 5-nitro-2-iodobenzoïque obtenu par nitration de l'acide o-iodobenzoïque (voir ci-dessus).

5-Nitro-2-iodobenzoate de méthyle (V).

On chauffe, pendant trois heures, à l'ébullition, 1 gr. d'acide 5-nitro-2-iodobenzoïque avec 25 cm³ d'alcool méthylique et 1 cm³ d'acide sulfurique concentré; l'éther-sel cristallise par refroidissement. Pour isoler la petite quantité de produit contenue dans les eaux-mères, on évapore, alcalinise par le carbonate de sodium et extrait par l'éther. Après recristallisation dans l'alcool méthylique, l'éther-sel forme des aiguilles jaunâtres, fondant à 123° .

En nitrant l'o-iodobenzoate de méthyle, conformément aux indications de Reverdin²⁾, nous avons obtenu, avec un fort mauvais rendement d'ailleurs, un produit complètement identique.

5-Nitro-2-iodobenzoate d'éthyle.

Ce composé a été obtenu d'après la méthode d'éthérification décrite pour l'éther méthylique correspondant, en remplaçant l'alcool méthylique par l'alcool éthylique absolu. Aiguilles jaunâtres, fondant à 98° .

3,209 mgr. subst. ont donné 0,117 cm³ N₂ (21°, 774 mm.)

C ₉ H ₅ O ₄ NI	Calculé N 4,36%
	Trouvé „ 4,31%

Chlorure de 5-nitro-2-iodobenzoyle.

On chauffe au bain-marie 1 gr. d'acide 5-nitro-2-iodobenzoïque avec 10 gr. de chlorure de thionyle; l'acide ne tarde pas à se dissoudre complètement. On distille l'excès de réactif et évapore à sec dans le vide. Le chlorure ainsi obtenu est suffisamment pur pour la préparation des dérivés; pour l'analyse, il a été recristallisé dans la ligroïne.

¹⁾ Le noir animal permet également de décolorer l'acide o-iodobenzoïque en solution alcaline; dans ce cas, on opère à chaud. La coloration jaunée du produit primitif provient probablement d'une petite quantité d'azoïque.

²⁾ B. 30, 3002 (1897).

Longues aiguilles jaune clair, fondant à 83°, solubles dans la ligroïne et le benzène. La substance réagit très lentement avec l'eau; même à chaud, elle fond tout d'abord et ne se décompose que peu à peu; en présence de soude, l'hydrolyse est rapide avec formation du sel sodique de l'acide correspondant.

3,488 mgr. subst. ont donné 0,137 cm³ N₂ (20°, 761 mm.)

C₇H₃O₃NClI Calculé N 4,49%

Trouvé „ 4,58%

5-Nitro-2-iodo-benzamide.

Le chlorure de 5-nitro-2-iodo-benzoyl est broyé à froid avec de l'ammoniaque concentrée; on essore, puis recristallise dans l'alcool.

Aiguilles presque incolores, fondant à 231°.

2,773 mgr. subst. ont donné 0,225 cm³ N₂ (21°, 761 mm.)

C₇H₃O₃N₂I Calculé N 9,59%

Trouvé „ 9,43%

5-Nitro-2-iodo-benzanilide.

La réaction entre le chlorure de 5-nitro-2-iodo-benzoyl et l'aniline se produit très facilement à froid, en solution benzénique; l'anilide, qui se dépose, est recristallisée dans l'alcool.

Aiguilles jaune clair, fondant à 203°.

3,403 mgr. subst. ont donné 0,221 cm³ N₂ (22,5°, 774 mm.)

C₁₃H₉O₃N₂I Calculé N 7,61%

Trouvé „ 7,64%

Lausanne, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Untersuchungen über die Umsetzung fester Stoffe in Flüssigkeiten.

2. Mitteilung: Über die verschiedenen Modifikationen des Zinkhydroxyds¹⁾

von W. Feitknecht.

(17. III. 30.)

I. Einleitung.

1. Anlässlich der Beschaffung von Ausgangsmaterial für die Umsetzung von Zinkhydroxyd mit Zinksalzlösungen¹⁾ zu basischen Salzen wurde beobachtet, dass das erhaltene Produkt ein von den beiden von *Fricke*, *Gottfried* und *Skaliks*²⁾ näher untersuchten Modifikationen verschiedenes *Debye-Scherrer*-Diagramm lieferte. Weitere Versuche zeigten bald, dass die Verhältnisse beim Zinkhydroxyd viel kompli-

¹⁾ Helv. **13**, 22 (1930).

²⁾ Z. anorg. Ch. **166**, 245 (1927).