Untersuchung über die Additionsfähigkeit des Azobenzids;

von *A. Werigo*.

(Eingelaufen den 20. September 1872.)

Eine der hervorragenden Eigenschaften des Azobenzids ist seine Fähigkeit, directe Additionsproducte zu bilden; ich habe daher die Untersuchung dieses Körpers mit dem Studium dieser Eigenschaft begonnen, und zwar damit, daß ich zunächst meine Aufmerksamkeit auf den Körper richtete, welchen ich durch Einwirkung von Brom auf Azobenzid erhalten habe *), und welchen ich als Additionsproduct von zwei Atomen Brom zum Azobenzid betrachtete. Die frühere Darstellungsmethode habe ich nur wenig abgeändert, wovon ich später sprechen werde. Ich fand, daß das Bromproduct sich leicht in kochendem Benzin löst und bei Abkühlung der Lösung in Gestalt von großen gelben Nadeln sich abscheidet. Es löst sich auch leicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Das reine Bromproduct schmilzt bei 205° , sublimirt dann ohne Zersetzung und besitzt überhaupt alle früher beschriebenen Eigenschaften.

Die Analyse gab mir damals folgendes Resultat :

Kohlenstoff	42,16
Wasserstoff	2,71
Brom	46,55.

Diese Resultate stimmen gut mit der Formel des Additionsproductes, welche 42,10 pC. Kohlenstoff, 2,92 pC. Wasserstoff und 46,78 pC. Brom fordert, weichen aber auch sehr wenig von der Formel des Substitutionsproductes ab, welches 42,35 pC. Kohlenstoff, 2,34 pC. Wasserstoff und 47,06 pC. Brom fordert.

Die Analyse kann überhaupt nicht zwischen den zwei Formeln entscheiden, welche sich nur um zwei Atome Wasser-

*) Diese Annalen **185**, 176.

stoff unterscheiden, da in der Zusammensetzung Brom und Stickstoff sich befinden. Der Unterschied von zwei Atomen Wasserstoff in der Zusammensetzung kann aber einer grossen Verschiedenheit der Reactionen, zu welchen die Körper fähig sind, entsprechen.

Die Frage, ob das obengenannte Bromproduct ein Additions- oder Substitutionsproduct des Azobenzids ist, läßt sich daher am Besten auf die Weise entscheiden, daß man zunächst die charakteristischen Merkmale beider Gruppen feststellt und dann Analogieen zwischen diesen Merkmalen und den Eigenschaften des Bromproductes aufsucht.

Der Hauptunterschied zwischen beiden Gruppen besteht in der außerordentlichen Beständigkeit des Azobenzids und in einer verhältnißmäßig leichten Veränderlichkeit seiner Additionsproducte. Man kennt zwei Additionsproducte des Azobenzids, eines davon in zwei isomeren Modificationen.

Azoxybenzid soll als Additionsproduct des Sauerstoffs zum Azobenzid betrachtet werden, und obgleich es noch nicht gelungen ist, vom Azobenzid zum Azoxybenzid durch directe Sauerstoffaddition überzugehen, so kann doch zur Bestätigung dieser Ansicht die Umwandlung von Trinitroazobenzid in Trinitroazoxybenzid *) dienen. Die umgekehrte Umwandlung von Azoxybenzid durch Verlust von Sauerstoff in Azobenzid geschieht, wie ich gefunden habe, leicht bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor. Azoxybenzid besitzt gleich dem Azobenzid weder den Charakter einer Säure noch einer Basis; es ist weniger beständig als Azobenzid und zersetzt sich schon beim Erhitzen, indem unter anderen Producten Anilin und Azobenzid auftreten.

*) Siehe Petrieff, Zeitschrift für Chemie 1870, 264.

Hydrazobenzid besitzt auch keine sauren oder basischen Eigenschaften und zersetzt sich bei der Destillation in Anilin und Azobenzid.

Was die Beständigkeit anbetrifft, so zeigt das obenerwähnte Bromproduct eine große Analogie mit Azobenzid. Es destillirt ohne Zersetzung, seine zwei Atome Brom sind in so engem Zusammenhange mit der übrigen Gruppe, daß sie sich weder durch Silbersalze noch durch Kalihydrat (beim Erhitzen in zugeschmolzenem Rohre mit starker wässriger Lösung von Kalihydrat) abtrennen lassen. Diese Analogie gab mir Veranlassung, directe Additionsproducte bei diesem Bromproduct zu erwarten und falls diese Additionsproducte Aehnlichkeit mit entsprechenden Producten des Azobenzids zeigen sollten, so könnte dieß die Frage über die Natur des Bromproductes zu Gunsten einer Substitution entscheiden. Herr Petrieff hat in meinem Laboratorium gefunden, daß die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Azobenzid und Azotoluid nicht nur in einer Substitution des Wasserstoffs durch den Rest der Salpetersäure, sondern auch in einer directen Addition eines Atomes Sauerstoff besteht. Falls das erwähnte Bromproduct zu der Azo-Gruppe gehören, d. h. falls es ein Substitut der Azo-Gruppe sein sollte, so stände zu erwarten, daß es durch Salpetersäure nicht nur nitriert, sondern auch oxydirt, daß es sich also als Dibromazobenzid verhalten und außer Nitroproducten auch ein Trinitrodibromazoxybenzid, d. h. einen Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_5Br_2(NO_2)_3N_2O$ geben werde.

Herr Sendzük, der auf meine Veranlassung die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das Bromproduct studirt hat, fand, daß außer den von mir früher beschriebenen Mono-, Di- und Trinitroproducten noch eine sehr schwer in Alkohol lösliche krystallinische Substanz sich bildet, auf welche die Salpetersäure keine weitere Einwirkung hervorzubringen scheint.

Die übrigen Nitroproducte verwandeln sich bei längerer Einwirkung von Salpetersäure in diese krystallinische Substanz. Sie schmilzt bei 174° C., bleibt nach dem Erstarren als harzige Masse, welche sich bei weiterem Erhitzen zersetzt.

Die Verbrennung gab Resultate, welche zu der Formel $C_{12}H_5Br_2(NO_2)_3N_2O$ führt.

0,4157 Grm. Substanz gaben 0,4453 Kohlensäure und 0,050 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C_{12}	29,32	29,21
H_5	1,02	1,33.

Das Bromproduct verhält sich also bei dieser Reaction wie ein Bromsubstitut.

Ich wendete mich dann zu der Reaction, durch welche der Uebergang von Azo- und Azoxy-Gruppen in die Hydrazogruppe stattfindet.

Ich habe nämlich durch heisse alkoholische Lösung des Bromproductes, welche einen Ueberschuß von ungelöster Substanz enthielt, einen Strom von trockenem Ammoniak und Schwefelwasserstoff streichen lassen. Dabei löst sich das Bromproduct allmähig und die Flüssigkeit wird bald farblos. Bei einem Zusatz von Wasser scheiden sich dann weisse feine seideglänzende Nadeln ab, leicht löslich in Aether und Alkohol, an der Luft unveränderlich. Die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd und die Brombestimmung nach Carius gaben folgende Resultate :

0,2188 Grm. Substanz gaben 0,3361 Kohlensäure und 0,0695 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C_{12}	42,40	41,90
H_{10}	2,93	3,52
Br_2	46,78	46,89
N_2	8,19	—

Die Analyse und die Eigenschaften führen zu der Ueberzeugung, daß der Körper Hydrobromazobenzid ist.

Gleich dem Hydrazobenzid zersetzt sich das Hydrobromazobenzid in alkoholischer Lösung durch salpetrige Säure. Es scheiden sich dabei gelbe Krystalle ab, die bei 205° schmelzen und alle Eigenschaften des ursprünglichen Bromproductes besitzen, so daß die Zersetzung durch folgende Gleichung ausgedrückt wird :

Hydrobromazobenzid zeigt beim Erhitzen ein dem Hydrazobenzid ganz analoges Verhalten.

Bei 130° C. wird Hydrobromazobenzid roth, schmilzt und verwandelt sich dabei in eine rothe Flüssigkeit. Beim Erhitzen bis 160° C. fängt sie an sich zu zersetzen. Läßt man die bis 150° C. erhitzte Substanz erkalten, so erstarrt die rothe Flüssigkeit zu einer Masse, aus welcher Salzsäure das Monobromanilin auszieht und gelbe Krystalle des ursprünglichen Bromproductes hinterläßt.

Die Zersetzung kann also genau wie für Hydrazobenzid durch folgende Gleichung ausgedrückt werden :

Es ist mir nicht gelungen, das Hydrobromazobenzid in eine dem Benzidin analoge Verbindung überzuführen. Bei weiteren Untersuchungen fand ich, daß Hydrobromazobenzid seine Krystallform und seine äußeren Eigenschaften merklich ändern kann.

Läßt man Ammoniak und Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung des Hydrobromazobenzids streichen, so bemerkt man, daß die Flüssigkeit gelb wird. Beim Stehen scheiden sich aus der Flüssigkeit Anfangs weiße durchsichtige prismatische Krystalle von beträchtlicher Größe, dann zeigen sich dicke kurze gelbe Krystalle. Die prismatischen Krystalle bleiben einige Zeit durchsichtig, dann zeigen sich kleine matte Flecken, die sich allmählig vergrößern und bald wird der ganze Krystall matt und undurchsichtig. Diese Ver-

änderung bezieht sich nur auf die Krystallform; folgende Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd von matt gewordenen Krystallen zeigt, daß sie die Zusammensetzung von Hydrobromazobenzid haben.

0,2497 Grm. Substanz gaben 0,3886 Kohlensäure und 0,088 Wasser.

	$C_{12}H_{10}Br_2N_2$	Gefunden
C	42,10	42,30
H	2,93	3,51.

Die gelben dicken Krystalle lösen sich in Alkohol viel langsamer. Sie schmelzen bei 130° und zersetzen sich bei weiterem Erhitzen. Die Verbrennung gab folgende Resultate:

I. 0,3295 Grm. Substanz gaben 0,515 Kohlensäure und 0,1035 Wasser.

II. 0,331 Grm. Substanz gaben 0,5135 Kohlensäure und 0,1032 Wasser.

	$C_{12}H_{10}Br_2N_2$	Gefunden	
C	42,10	42,44	42,30
H	2,93	3,49	3,46.

Dieselben Veränderungen erleidet das mittelst Wasser niedergeschlagene Hydrodibromazobenzid auch bei langsamer Verdampfung seiner alkoholischen Lösung. Die heisse concentrirte Lösung der Substanz scheidet beim Erkalten durchsichtige Prismen ab, bald aber wird die Lösung gelblich und dann setzen sich dicke gelbe Krystalle ab. Ich habe außerdem bemerkt, daß die prismatischen Krystalle, in Berührung mit Alkohol stehen gelassen, sich allmählig in dicke gelbe Krystalle umwandeln.

Das vergleichende Studium der beiden letzten Körper hat gezeigt, daß sie dieselben charakteristischen Eigenschaften wie das durch Wasser abgeschiedene Hydrodibromazobenzid besitzen. Alle drei Formen in einem Paraffinbad erhitzt schmelzen gleichzeitig bei 130° C., indem sie sich dabei in rothe Flüssigkeiten verwandeln, welche aus einer Lösung von Dibromazobenzid in Monobromanilin bestehen. Beim Einleiten

von salpetriger Säure in alkoholische Lösungen der weissen prismatischen und kurzen gelben Krystalle bemerkt man dieselben Erscheinungen, wie mit der alkoholischen Lösung der durch Wasser abgeschiedenen Krystalle. In beiden Fällen scheiden sich schwer in Alkohol lösliche Krystalle von Dibromazobenzid ab.

Ich muß noch eine Form erwähnen, die ich zweimal in ziemlicher Menge erhalten habe und die es mir später nicht gelingen wollte, in genügender Menge zu bekommen.

Aus der Flüssigkeit, die man nach der Einwirkung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff auf die alkoholische Lösung von Dibromazobenzid erhält, schieden sich nämlich beim langsamen Verdunsten gelbe Blättchen und Schwefel ab. Aus dem trockenen Rückstand der Verdampfung zieht Aether gelbe leichtlösliche Blättchen aus, während Schwefel und gelbe Krystalle der unveränderten ursprünglichen Substanz zurückbleiben. Die gelben Blättchen einige Mal aus Aether umkrystallisirt, gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd folgende Resultate :

0,5037 Grm. Substanz gaben 0,7825 Kohlensäure und 0,143 Wasser.

	$C_{12}H_{10}Br_2N_2$	Gefunden
C	42,10	42,36
H	2,93	3,15.

Dieser Körper hat also die Zusammensetzung des Hydrodibromazobenzids und zeigt beim Schmelzen dieselben Eigenschaften, wie die übrigen obengenannten Formen. Er schmilzt bei 130° zu einer rothen Flüssigkeit. Erhitzt man den Körper auf einem Uhrglase, so zeigen sich in der rothen Flüssigkeit nach einiger Zeit gelbe Krystalle.

Es ist mir gelungen, alle drei Formen zusammen aus dem durch Wasser abgeschiedenen Hydrodibromazobenzid zu erhalten. Läßt man nämlich eine concentrirte heisse alkoholische Lösung der seideglänzenden feinen Nadeln von Hydrodibromazobenzid in einem verschlossenen Probirrröhrchen stehen, so

scheiden sich zunächst durchsichtige prismatische Krystalle ab, welche an der Luft nach einiger Zeit undurchsichtig werden, danach gelbliche Blättchen und endlich gelbe kurze Krystalle. Am besten sieht man diese aufeinanderfolgenden Ausscheidungen bei allmäliger Verdampfung eines Tropfens der Lösung unter dem Mikroskop.

An der Peripherie eines solchen Tropfens, wo die Krystallisation zuerst beginnt, erscheinen durchsichtige prismatische Krystalle und man bemerkt keine anderen Krystalle.

In einiger Entfernung von der Peripherie bilden sich dann lange gelbe Blättchen und es erscheint hier auch eine dritte krystallinische Form, die zuerst die Umrisse eines Parallelogramms zeigt, dann aber bald als ein Krystall mit prismatischen Flächen und vielen Combinationen erscheint. Einige Flächen scheinen ganz farblos, andere lassen ein goldgelbes Licht durch; beim Drehen wechseln diese Farbenverhältnisse.

Diese beiden letzteren krystallinischen Formen füllen den ganzen inneren Raum des Tropfens aus, es finden sich dort keine durchsichtigen farblosen prismatischen Krystalle.

Aus allem diesem schliesse ich, dafs Hydrodibromazobenzid trimorph ist.

Um das Bromproduct weiter zu charakterisiren, habe ich noch die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure studirt.

Vor einigen Jahren habe ich bemerkt, dafs das Bromproduct sich leicht in rauchender Schwefelsäure löst. Die gesättigte Lösung scheidet beim Stehen prismatische, kirschrothe Krystalle ab, die eine ansehnliche Gröfse erreichen und an der Luft gelb werden und zerfallen.

Bei Wiederholung dieser Versuche fand ich, dafs der Wasserzusatz zu einer Lösung des Bromproductes in rauchender Schwefelsäure eine Ausscheidung von gelben Flocken bewirkt, die in Wasser sogar beim Kochen sich nicht lösen. Erwärmt man aber die Lösung, bis sich die Anhydriddämpfe

zeigen und wiederholt man diese Operation einige Mal, so löst sich der auf Zusatz von Wasser entstehende Niederschlag in der kochenden Flüssigkeit vollständig. Gießt man die Lösung allmählig in kochendes Wasser, so entsteht zuerst kein Niederschlag, beim Erkalten aber füllt sich die Flüssigkeit mit einer Menge gelber Krystalle. Diese Ausscheidung erfolgt aber nur bei einem gewissen Verhältnisse zwischen der schwefelsauren Lösung und Wasser, die Krystalle lösen sich nämlich sowohl in einem Ueberschufs der Lösung, als auch im Ueberschufs des Wassers.

Diese Eigenschaften, sowie auch die Entstehungsweise deuten auf die Analogie des gebildeten Körpers mit der Azobenzolschwefelsäure von Griefs *). Zu demselben Schlufs führt folgende Analyse :

0,4675 Grm. Substanz bei Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd gaben 0,5165 Kohlensäure und 0,1546 Wasser.

0,5355 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,0615 Wasser.

$C_{12}H_5Br_2N_2SO_3, 3 H_2O$		Gefunden
C	30,3	30,1
H	2,9	3,65
H ₂ O	11,39	11,48.

Die auf diese Weise dargestellte Substanz ist eine einbasische Säure, die man als das Dibromsubstitut der Griefschen Sulfoazobenzolsäure betrachten kann. Sie löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, die Lösungen reagiren sauer. Die concentrirte heisse wässrige Lösung besteht beim raschen Erkalten zu einer gelatinösen Masse, in welcher sich nach einiger Zeit gelbe Krystalle bilden; beim Stehen wird sie vollständig krystallinisch.

Unter dem Mikroskop kann man drei Arten von Krystallen unterscheiden : sehr schwach gefärbte Nadeln, breite gelbe Platten und röthliche, an beiden Enden zugespitzte Formen, die

*) Diese Annalen **131**, 89.

später erscheinen, als die übrigen und bei langsamem Verdunsten der Lösung einige Linien grofs werden.

Da die Analyse keinen Unterschied in der Zusammensetzung der Krystalle von verschiedener Bereitung zeigt, so glaube ich, dafs die Sulfoazobenzolsäure wie das Hydrodibromazobenzid trimorph ist. Ich habe das Kalium- und Silbersalz dargestellt. Das erste ist der freien Säure im Aussehen ähnlich, ist aber schwieriger löslich in Wasser und noch schwieriger in Weingeist, aus der heifsen alkoholischen Lösung scheidet es sich in orangegelben Nadeln aus. Das Silbersalz ist ein gelbes amorphes Pulver, sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Bei dieser Reaction also verhält sich das Bromproduct ähnlich dem Azobenzid und zwar so, wie man von einem Substitutionsproducte des Azobenzids erwarten sollte.

Wenn dieses Bromproduct wirklich Dibromazobenzid ist, so sollte es auch bei denselben Reactionen entstehen, wie Azobenzid, falls man Nitrobenzol durch Monobromnitrobenzol ersetzt :

Azobenzid entsteht aus Nitrobenzol bei Einwirkung von Natriumamalgam oder von geschmolzenem Aetzkali auf dessen alkoholische Lösung.

Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Monobromnitrobenzol bildet sich kein Dibromazobenzol, die Reaction geht vielmehr so vor sich, wie es Swierschewsky beim Monochlornitrobenzol beobachtet hat.

Nach Zusatz von Amalgam fängt sogleich eine gelbe krystallinische Substanz an sich auszuscheiden, die in heifsem Alkohol und heifsem Benzin leicht löslich ist und sich beim Erkalten der Lösung in gelben glänzenden Blättchen absetzt.

Sie schmilzt bei 175°. Die Analyse dieser Substanz zeigt, daß sie *Dibromazoxybenzid* ist.

0,338 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,504 Kohlensäure und 0,081 Wasser.

	$C_{12}H_8Br_2N_2O$	Gefunden
C	40,45	40,66
H	2,21	2,66.

Die Einwirkung von geschmolzenem Aetzkali auf alkoholische Lösung von Monobromnitrobenzol ist mit Wärmeentwicklung verbunden. Es entsteht eine braune Flüssigkeit, die beim Erkalten eine krystallinische Masse ausscheidet. Beim Destilliren sammelt sich viel Anilin und ein gelber krystallinischer Körper, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Benzin den Schmelzpunkt 205° C. und alle Eigenschaften des bei directer Einwirkung des Broms auf Azobenzid entstehenden Productes zeigt. Dieser Umstand in Verbindung mit allen vorhergehenden Thatsachen beweist unzweifelhaft, daß der von mir durch Einwirkung von Brom auf Azobenzid dargestellte Körper ein Substitutionsproduct des Azobenzids ist, nämlich Dibromazobenzid.

Ich muß im Vorbeigehen erwähnen, daß ich einmal bei der Darstellung von Dibromazobenzid noch ein in Alkohol viel löslicheres Product erhalten habe, dessen Analyse zu der Formel des Tribromazobenzids führte, ich konnte aber später unter keinen Umständen dieses Product wieder bekommen.

Hier werde ich noch einen Körper erwähnen, welcher nach der Analyse zu einer bestimmten Formel paßt, ohne mich aber schon jetzt über seinen Character bestimmt auszusprechen.

Diesen Körper habe ich bei der Darstellung von Dibromazobenzid erhalten.

Zur Reinigung des Productes der Einwirkung von Brom auf Azobenzid habe ich zwei Methoden angewandt. Ich be-

handelte das Product mit Natronlauge, kochte den Rückstand mit Weingeist, welcher immer eine ziemliche Menge von Azobenzid auszog und reinigte die zurückgebliebenen gelben Krystalle durch Umkrystallisiren aus Benzin.

Oder ich behandelte das Product direct mit Alkohol, wobei eine ziemlich starke Einwirkung eintrat, zog dann die Masse einige Mal mit Alkohol aus und kochte das Zurückgebliebene mit Benzin. Dabei bemerkte ich, daß die Masse ausser gelben Krystallen des Dibromazobenzids noch weisse, nadelförmige, schwerlösliche Krystalle enthielt, die aber mittelst Benzin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff nicht gut von den gelben Krystallen zu trennen waren. Da der Unterschied zwischen den Umständen, unter welchen sich dieser Körper gebildet hat, und denjenigen, wo dieser Körper nicht entsteht, nur in der Anwendung des Alkohols anstatt Natronlauge besteht, so glaubte ich, daß in der Anwesenheit des Alkohols die Bedingungen der Entstehung dieses Körpers liegen müßten. Ich liefs also in eine starke heisse alkoholische Lösung des Azobenzids tropfenweise Brom einfließen. Es entsteht bald eine sehr heftige Reaction und die ganze Flüssigkeit verwandelt sich plötzlich in eine weisse krystallinische Masse. Diese Masse ist sehr schwer löslich in Alkohol und kann durch Ausziehen mit heissem Alkohol vom löslichen Theil befreit werden. Sie löst sich leicht in kochendem Benzin von hohem Siedepunkte (150°). Aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten weisse, seideglänzende Nadeln ab, die vollständig identisch mit den weissen Krystallen sind, die ich bei der Darstellung von Dibromazobenzid erhalten habe.

In Alkohol, Chloroform, Aether und Schwefelkohlenstoff ist der Körper schwerlöslich. Er schmilzt ungefähr bei 320° , dabei fängt er an sich zu zersetzen und wird schwarz.

Die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd gab folgende Resultate :

- I. 0,328 Grm. Substanz gaben 0,3504 Kohlensäure und 0,0609 Wasser.
 II. 0,188 Grm. Substanz gaben 0,201 Kohlensäure und 0,025 Wasser.

Die Brombestimmung mittelst Kalk gab Folgendes :

- I. 0,3475 Grm. Substanz gaben 0,223998 Br.
 II. 0,3156 Grm. Substanz gaben 0,203182 Br.

Die Analyse stimmt gut mit der Formel eines Tetrabromazobenzids.

		Gefunden	
	$C_{12}H_6Br_4N_2$	I.	II.
C	28,91	29,13	29,16
H	1,20	2,06	1,47
Br	64,27	64,37	64,46.

Natriumamalgam wirkt sehr langsam und nur bei längerem Kochen gelingt es, das Brom zu eliminiren.

Ich liefs auf ein Gemisch des Körpers mit Alkohol Ammoniak und Schwefelwasserstoff einwirken, aber der Körper blieb dabei unverändert. Ich bemerkte, dafs starke Salpetersäure den Körper sehr leicht löst, dabei braun wird, aber ohne rothe Dämpfe zu entwickeln. Bei allmählichem Zusatze von Wasser scheiden sich aus der Lösung lange gelbe Nadeln, welche auf vermehrten Wasserzusatz sich wieder auflösen.

Diese Krystalle verändern sich im trockenen Zustande nach längerer Zeit und verwandeln sich in eine amorphe Masse. Sie explodiren beim Erhitzen. In ihrer wässerigen Lösung entsteht durch Kali ein amorpher brauner Niederschlag. Die Analyse gab bis jetzt keine genügend übereinstimmenden Resultate.

Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, dafs unter den Umständen, unter welchen ich Brom auf Azobenzid einwirken liefs, keine Additionsproducte entstehen; ich experimentirte deshalb unter verschiedenen anderen Bedingungen und fand am Ende solche, welche zu Additionsproducten führen.

Ich erwähne zunächst einige Experimente, welche nicht zu den erwarteten Resultaten führten.

Wie Zinin fand, wird Azobenzid durch Einwirkung von rauchender Salzsäure in zugeschmolzenem Rohre in Benzidin umgewandelt.

Es entsteht also dabei eine Addition, aber das Product erleidet eine isomere Umwandlung.

Ich versuchte die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Azobenzid in der Hoffnung, ein anderes Resultat zu bekommen. Die Reaction ging aber so wie bei der Salzsäure, nur viel leichter; es ist nur nöthig, das Gemisch bis zum Kochen zu erhitzen. Ich bekam dabei das bromwasserstoffsäure Salz des Benzidins, welches dem chlorwasserstoffsäuren Salz ganz ähnlich ist.

Jodwasserstoffsäure wirkt ebenso, nur noch leichter.

Ich versuchte dann durch Ersetzung des Sauerstoffs im Azoxybenzid zu Additionsproducten des Azobenzids zu gelangen, zunächst durch Einwirkung von Bromwasserstoff. Azoxybenzid wird sogar beim Kochen von starkem Bromwasserstoff nicht angegriffen, im Gegensatz zum Azobenzid, das von ihm mit Leichtigkeit angegriffen wird, sogar bei Einwirkung des Sonnenlichtes. In zugeschmolzenen Röhren fängt starke Bromwasserstoffsäure bei 250° an, auf Azoxybenzid einzuwirken. Die ölige Schicht des Azoxybenzids verschwindet allmählig und beim Erkalten verwandelt sich der Röhreninhalt in eine weisse krystallinische Masse; die Krystalle erwiesen sich als bromwasserstoffsäures Dibromanilin.

Jodwasserstoffsäure wirkt auf Azoxybenzid leicht beim Erhitzen, dabei entsteht unter Jodausscheidung jodwasserstoffsäures Benzidin. Starke Salzsäure beginnt beim Erhitzen in höherer Temperatur in zugeschmolzenen Röhren auf Azoxybenzid einzuwirken, aber dann explodiren die Röhren.

In der Hoffnung, den Sauerstoff des Azoxybenzids durch Hologene zu ersetzen, versuchte ich die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphorpentabromid. Phosphorpenta-

chlorid wirkt leicht auf geschmolzenes Azoxybenzid. Die Producte der Einwirkung sind Phosphoroxychlorid und Azobenzid.

Diese Reaction ermöglicht also den Uebergang von der Azoxy-Gruppe zu der Azo-Gruppe. Mittelst Natriumamalgam in alkoholischer Lösung läßt sich dieser Uebergang, wie Alexejeff und Petrieff beobachtet haben, nicht bewirken, es bilden sich dabei Hydrazoproducte.

Ich ging zu der Einwirkung des PBr_5 über, weil ich glaubte, daß das vermuthlich entstehende Product der Ersetzung des Sauerstoffs durch Brom mehr Beständigkeit besitzen wird. Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Einwirkung statt, beim Erhitzen ist die Einwirkung sehr heftig und von Bromwasserstoffgasentwicklung begleitet. Man bekommt als Product eine zähe harzige Masse, aus welcher heiße Bromwasserstoffsäure eine weiße krystallinische Masse auszieht, die aus der Lösung durch Wasser abgeschieden werden kann. Diese energische Reaction bewirkt also wahrscheinlich die Spaltung der Azo-Gruppe.

Um die Einwirkung zu mäßigen, habe ich die Reaction in ätherischer Lösung vorgenommen. Setzt man PBr_5 zu einer Lösung von Azoxybenzid in wasserfreiem Aether, so löst er sich, bald aber trübt sich die Lösung und es scheidet sich eine schwere ölige Schicht ab. Erhitzt man jetzt, so tritt eine ruhige Reaction ein, begleitet von Bromwasserstoff-Entwicklung und es scheiden sich gelbe Krystalle aus. Falls die Menge der Krystalle auf weiteren Zusatz des PBr_5 sich nicht vermehrt, so ist die Reaction beendet. Für die Reaction nahm ich auf einmal nicht mehr als ein Gramm Azoxybenzid und regulirte die Reaction durch Abkühlung oder nöthigenfalls durch Erhitzen. Regulirt man nicht, so kann die Reaction leicht heftig werden, nimmt eine andere Richtung und man bekommt nur harzige Producte.

Das krystallinische Product ist wegen seiner leichten Veränderlichkeit schwer im reinen Zustande zu erhalten. Zunächst begnügte ich mich ganz reine und von mechanischen Beimengungen freie Materialien anzuwenden. Um die Krystalle von Mutterlauge zu befreien kann man den Aether nicht anwenden, weil sie sich bei der Berührung mit Aether verändern. Die Bildung dieser Krystalle in ätherischer Lösung ist nur bei einem Ueberschuß von PBr_5 möglich. Zu diesem Zwecke läßt sich Schwefelkohlenstoff anwenden, welcher den Körper auch verändert; aber die entstehenden Producte lösen sich dabei, so dafs das Ungelöste auf dem Filter ganz unverändert ist. Auf diese Weise behandelte Krystalle liefs ich einige Minuten unter der Glocke mit Schwefelsäure stehen, um CS_2 abzdunsten und analysirte sie dann.

0,4355 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,537 Kohlensäure und 0,112 Wasser.

0,2996 Grm. Substanz gaben 0,169167 Br.

Die Resultate stimmen sehr gut mit der Formel des Productes der directen Addition von Br und 2 HBr, oder von Br_2 und HBr zum Azobenzid, wie es aus folgender Vergleichung mit letzter Formel erhellt :

	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{Br}_3\text{N}_2$	Gefunden
C	33,9	33,7
H	2,8	2,8
Br	56,6	56,5.

Beim Stehen an der Luft verändert sich allmählig die Substanz, wobei sie Bromgeruch entwickelt. Bei raschem Erhitzen zersetzt sie sich unter Entwicklung von Bromwasserstoff und Hinterlassung von Kohle.

Bei vorsichtigem Erhitzen geht die Zersetzung so vor sich, dafs man im Rückstande Azobenzid erhält. Beim Stehen unter einer Glocke über Schwefelsäure fängt die Substanz an, sich allmählig zu verändern. Es erscheinen in der Masse rubinrothe gröfsere Krystalle, deren Menge sich vergrößert. Die Bildung

dieser Krystalle wird durch Sonnenlicht und durch Erhöhung der Temperatur (bis 40° C.) beschleunigt. Später aber verändern sich auch die rubinrothen Krystalle, sie verwandeln sich in eine gelbe Masse, die aus Azobenzid besteht.

Die Substanz zersetzt sich beim Zusammenbringen mit Alkohol; aus der alkoholischen Lösung kann das Azobenzid abgeschieden werden. Am Wenigsten wird die Substanz von Chloroform verändert. Aus heifser gesättigter Lösung in Chloroform scheidet sich ein Theil der Substanz beim raschen Abkühlen unverändert aus, der gröfste Theil bleibt in verändertem Zustande in der Lösung.

Eine Brombestimmung mit der auf diese Weise aus Chloroform umkrystallisirten Substanz gab folgende Resultate :

0,2118 Grm. Substanz gaben 0,11903 oder 56,2 pC. Brom, was mit den vorigen Resultaten gut übereinstimmt.

Aus der alkoholischen Lösung wird das Brom vollständig durch salpetersaures Silberoxyd niedergeschlagen und in der Lösung bleibt dann Azobenzid. Dasselbe geschieht durch Zusatz von Silberoxyd und Baryumhyperoxyd. Das abgeschiedene Azobenzid war rein, ohne Spuren von Brom.

Aus dem Obigen schliesse ich, dafs die Substanz, die bei Einwirkung von PBr_5 auf ätherische Lösung des Azoxybenzids entsteht, ein Additionsproduct von Brom und Bromwasserstoffsäure zu Azoxybenzid ist. Bei dieser Einwirkung findet eine complicirte Reaction statt, wobei irgend welche Substitutionsproducte entstehen, die in der Lösung bleiben, während der entstandene HBr und Br sich direct zu dem gebildeten Azobenzid addiren.

Zuweilen und unter Umständen, die es mir nicht gelungen ist zu bestimmen, bekam ich bei den obengenannten Reactionen Krystalle, die im äufseren Aussehen und in der Zusammensetzung den vorigen ganz gleich waren, sich aber dadurch unterschieden, dafs sie weder durch Stehen über der

Schwefelsäure, noch durch Einwirkung von Licht und Wärme in rubinrothe Krystalle sich verwandelten. Einigemal bekam ich als Product rubinrothe Krystalle, die denjenigen glichen, die aus gelben Additionsproducten entstehen.

Bei Anwendung der Lösung von Azoxybenzid in Chloroform bekommt man dieselben gelben Additionsproducte. Aus der Formel dieses Additionsproducts ersieht man, daß die Reaction nicht an der Substitution des Sauerstoffs des Azoxybenzids stehen bleibt, sondern daß die Addition einem complicirteren Typus zustrebt.

Die Reaction wird nicht durch besondere Eigenschaften des Azoxybenzids bedingt, es entstehen dieselbe Producte, wenn man anstatt Azoxybenzid Azobenzid nimmt.

Das PBr_5 kann aber nicht durch PBr_3 ersetzt werden. Dreifach-Bromphosphor wirkt auf die Lösung des Azoxybenzids in Aether und Chloroform gar nicht. Mischt man beide Körper und erhitzt sie, so findet eine heftige Einwirkung statt, es entwickeln sich Ströme von HBr und es bleibt eine harzige Masse.

Ich schloß daraus, daß die Reaction von PBr_5 sich eigentl. auf die Einwirkung von Brom und auf den während des Processes gebildeten HBr reducirt. Ich wendete mich deshalb zur Einwirkung von HBr und Br auf die Lösungen des Azobenzids in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, weil dabei bedeutende Temperaturerhöhung ausgeschlossen ist, und es möglich ist, daß die gebildeten Producte durch genannte Lösungsmittel nicht zersetzt werden.

Läßt man trockenen HBr in eine Lösung von Azobenzid in Schwefelkohlenstoff streichen, so wird die Lösung roth und scheidet nach einiger Zeit eine carminrothe krystallinische Masse aus. Auf dem Filter gesammelt verändern sich die Krystalle sehr schnell, ihre Farbe wird heller und sie entwickeln HBr . Zum Auswaschen der Krystalle kann man

Schwefelkohlenstoff anwenden, der mit HBr vorher gesättigt wird; sie lösen sich sehr wenig in dieser Flüssigkeit, werden aber von reinem Schwefelkohlenstoff unter Zersetzung gelöst. Die Krystalle lösen sich auch leicht in Chloroform, jedenfalls auch unter Zersetzung; läßt man aber in eine solche Lösung trockenen HBr streichen, so scheiden sie sich wieder aus der Lösung ab. Beim Liegen an der Luft zersetzt sich die Substanz sehr leicht, indem sie HBr entwickelt und sich in Azobenzid verwandelt.

Bei vorsichtigem Erhitzen bekommt man als Zersetzungsproduct Azobenzid, beim raschen Erhitzen entstehen andere weitere Zersetzungsproducte.

Aether, Alkohol, Wasser zersetzen die Substanz, indem dabei Azobenzid entsteht. Man kann es nur in zugeschmolzenen Röhren aufbewahren, es verändert sich dabei nur auf der Oberfläche. Die Substanz giebt ihren HBr vollständig an alkoholische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd ab, indem sie sich dabei in Azobenzid verwandelt. Die auf diese Weise mit möglichst von CS₂ befreiter Substanz ausgeführte Brombestimmung gab folgende Resultate :

0,3 Grm. Substanz gaben 0,1205 oder 40 pC. Br.

Die Resultate stimmen mit der Zusammensetzung des Additionsproducts von $1\frac{1}{2}$ Mol. HBr zu 1 Mol. Azobenzid, oder von 3 Mol. HBr zu 2 Mol. Azobenzid : C₁₂H₁₀N₂ $1\frac{1}{2}$ HBr, oder : 2 C₁₂H₁₀N₂ 3 HBr, welches 39,5 pC. Br erfordert.

Trockener HCl wirkt auf die Lösung des Azobenzids in Schwefelkohlenstoff genau so wie HBr; als Product bekommt man eine gelbe krystallinische Masse, in ihren Eigenschaften ganz den vorhin beschriebenen Additionsproducten gleich; nur zersetzt sie sich noch leichter, so daß die Substanz unter der Glocke mit Schwefelsäure in einer halben Stunde den Chlorwasserstoffgehalt vollständig verliert und das zurückgebliebene Azobenzid kaum noch Spuren von Chlor zeigt.

Die Chlorbestimmung gab folgendes Resultat :

0,274 Grm. Substanz gaben 0,058485 oder 21,4 pC. Chlor, was der Formel $C_{12}H_{10}N_2$ $1\frac{1}{2}$ HCl, oder $2 C_{12}H_{10}N_2$ 3 HCl, welche 22,2 pC. fordert, ziemlich nahe kommt.

Man sieht aus Obigem, daß die Additions Grenze von HBr und HCl zu Azobenzid nach der Addition von $1\frac{1}{2}$ Mol. erreicht ist. In der Absicht, zu erforschen, ob damit überhaupt die Fähigkeit des Azobenzids zu weiteren directen Additionen erloschen ist, liefs ich Brom zu der Lösung des HBr-Additionsproducts in Chloroform zufließen; bald schieden sich aus der Flüssigkeit gelbe blätterige Krystalle aus. Auf dem Filter mit Chloroform, zu welchem etwas Brom zugesetzt wurde, gewaschen, sahen sie sehr ähnlich dem Producte der Einwirkung von PBr_5 auf ätherische Lösung von Azobenzid. Die Substanz entwickelt beim Liegen an der Luft Bromdämpfe und zersetzt sich allmähig; über Schwefelsäure ist die Zersetzung langsamer. Das Endproduct der Zersetzung ist Azobenzid; bei dieser Umwandlung sieht man nicht die vorübergehende Bildung der rubinrothen Krystalle. Zu Alkohol, Aether, Wasser und Silbersalzen verhält sich die Substanz genau so, wie das vorher beschriebene Product; es entsteht dabei immer Azobenzid.

Die Analyse gab Folgendes :

- I. 0,4227 Grm. Substanz gaben 0,5215 Kohlensäure und 0,107 Wasser.
 II. 0,2505 Grm. Substanz gaben 0,1405 oder 56,1 pC. Br.
 III. 0,4018 Grm. Substanz gaben 0,2256 oder 56,1 pC. Br.

		Gefunden		
	$C_{12}H_{11}Br_3N_2$	I.	II.	III.
C	33,9	33,67	—	—
H	2,8	2,81	—	—
N	—	—	—	—
Br	56,6	—	56,1	56,1

In alkoholischer Lösung nach der Brombestimmung blieb reines Azobenzid. Die Substanz hat also dieselbe Zusammen-

setzung, wie die Producte, welche durch PBr_3 in ätherischer Lösung von Azobenzid entstehen; sie ist nämlich identisch mit demjenigen Product, welches sich an der Luft ohne vorherige Bildung von rubinrothen Krystallen in Azobenzid umwandelt.

Ich will jetzt zunächst noch ein Brom und Bromwasserstoffadditionsproduct des Azobenzids beschreiben. Indem ich Brom zum Azobenzid direct zu addiren suchte, versuchte ich das Brom auf eine Lösung von Azobenzid in Schwefelkohlenstoff einwirken zu lassen. Da dabei kein Niederschlag entstand, so setzte ich etwas Benzin hinzu, in der Hoffnung, Ausscheidung zu bewirken. Es entstand sogleich ein gelber krystallinischer Niederschlag, ist die Lösung concentrirt, so ist der Niederschlag flockig und schmutzig braun; setzt man auf einmal viel Benzin zu einer verdünnten Lösung, so ist der Niederschlag sehr fein krystallinisch, beim allmäligen Zusetzen scheiden sich allmähig größere Krystalle ab.

Setzt man die Flüssigkeit, welche noch keine Krystalle auszuscheiden begonnen hat (oder eine solche, die auf Zusatz von Benzin schon Krystalle ausgeschieden hat), dem Sonnenlichte aus, so füllt sich die Flüssigkeit mit Krystallen; der so gebildete Körper ist ein Additionsproduct von Br und HBr zu Azobenzid. Der dazu nöthige HBr stammt von der Einwirkung von Br auf Benzin. Darauf beruht auch die Wirkung des Sonnenlichts; die dabei stattfindende Beschleunigung oder Hervorrufung der Substitution im Benzin bewirkt auch die gleichzeitige Entstehung des Additionsproducts. Dieses Product verändert sich unter gewissen Umständen merkwürdig leicht, so z. B. bei Berührung mit Schwefelkohlenstoff werden sehr viele Krystalle rubinroth. Das Auswaschen der Krystalle kann nicht umgangen werden, wegen der Anwesenheit der Bromsubstitute des Benzins, und ich fand, dafs die Zersetzung des Products verhindert werden kann, wenn man dem Schwefelkohlenstoff einige Tropfen Brom zusetzt. Diese Veränderung

hängt jedenfalls von einem Verluste an Brom ab; sie tritt überall da auf, wo die Möglichkeit der Bromentwicklung vorhanden ist. Sie tritt z. B. ein beim Liegen der Substanz unter einer Glocke mit Schwefelsäure. Dabei erscheinen bald rubinrothe Krystalle; sie erreichen eine ziemliche Gröfse, haben die Gestalt von kurzen Prismen. Beim Lüften der Glocke merkt man einen starken Bromgeruch. An feuchter Luft geht die Zersetzung rascher vor sich. In einem zugeschmolzenen Glasrohre oder in einem fest verschlossenen Fläschchen dagegen verändern sich die gelben Krystalle nicht; macht man in ein solches Röhrchen eine ganz kleine Oeffnung, so tritt gleich die Veränderung ein.

Die Veränderung bleibt aber bei Bildung von rubinrothen Krystallen nicht stehen. Diese letzteren verlieren allmähig ihren Glanz und zerfallen in ein gelbes Pulver, das nichts anderes ist als Azobenzid. Dieselbe Veränderung, aber rascher erleidet das Product unter Einwirkung des Sonnenlichts; die Krystalle werden allmähig rubinroth, dann aber wieder gelb.

Die Analyse der reinen Substanz gab folgende Resultate :

0,326 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,41 Kohlensäure und 0,0084 Wasser.

0,3928 Grm. Substanz gaben 0,2202 Br.

0,3641 Grm. Substanz gaben 0,20687 Br.

Die alkoholische Lösung nach Abscheidung des Broms enthielt reines Azobenzid. Die Resultate stimmen also mit der Zusammensetzung des Additionsproducts von HBr und Br_2 oder von Br und 2HBr zu einem Molecul Azobenzid, wie man aus dem Vergleiche mit der ersten Formel sieht.

	Berechnet	Gefunden	
C_{12}	34,04	34,3	—
H_{11}	2,61	2,89	—
N_2	6,62	—	—
Br_2	56,73	56,06	56,6.

Ich habe vorher ein Product der Einwirkung von Brom auf die Lösung des HBr-Additionsproducts in Chloroform beschrieben, das nahezu dieselbe procentische Zusammensetzung hat; seine Eigenschaften aber sind verschieden, weil es sich direct in gelbe Producte umwandelt, ohne vorherige Bildung von rubinrothen Krystallen. Dieser Unterschied könnte entweder auf eine Verschiedenheit der Zusammensetzung zurückgeführt werden, der eine Körper könnte $C_{12}H_{10}N_2 \cdot 2HBr \cdot Br$ sein, der andere $C_{12}H_{10}N_2 \cdot Br_2 \cdot HBr$, oder die beiden Körper sind isomer. Dieses könnte entschieden werden durch die Bestimmung der Menge des Broms und der Bromwasserstoffsäure. Die ganze Menge des Broms bestimmte ich in alkoholischer Lösung durch salpetersaures Silberoxyd, die Menge des direct hinzuaddirten Broms mittelst Jodkalium und unterschwefligsauren Natrons. Ich bekam folgende Resultate :

1 CC. der unterschwefligsauren Natronlösung entsprach 0,00842 Grm. Brom.

0,8542 Grm. Krystalle, erhalten durch Bromzusatz zu einer Lösung des HBr-Additionsproducts in Chloroform, erforderten 38,4 CC. der oben genannten Lösung des unterschwefligsauren Natrons, was 37,83 pC. hinzuaddirten Broms entspricht.

0,7076 Grm. derselben Krystalle erforderten 31,7 CC. der Lösung, was 37,7 pC. hinzuaddirtem Brom entspricht.

0,9074 Grm. Krystalle, erhalten aus der Azobenzidlösung in Schwefelkohlenstoff durch Brom und Benzin, erforderten 40,80 CC. des unterschwefligsauren Natrons, was 37,86 pC. hinzuaddirtem Brom entspricht.

0,6461 Grm. von denselben Krystallen erforderten 29,3 CC. der Titirflüssigkeit, was 38,1 pC. hinzuaddirtem Brom entspricht.

0,4975 Grm. von denselben Krystallen erforderten 22,4 CC. Titirflüssigkeit, was 37,9 pC. hinzuaddirtem Brom entspricht.

0,5582 Grm. von denselben Krystallen erforderten 25 CC. Titirflüssigkeit, was 37,7 pC. hinzuaddirtem Brom entspricht.

Man sieht also, dafs beide Producte dieselbe Anzahl der hinzuaddirten Bromprocente enthalten und als Additionspro-

ducte von einem Atom Bromwasserstoff und zwei Atomen Brom betrachtet werden müssen, was aus der folgenden Zusammenstellung erhellt.

Die Menge des hinzuaddirten Broms nach der Formel $C_{12}H_{10}N_2 \cdot HBr \cdot Br_2$.

	Berechnet	Gefunden			
a) im ersten Product	37,8	37,8	37,7	—	—
b) im zweiten Product	—	37,8	38,1	37,9	37,7.

Die Analyse beweist also, daß beide Producte dieselbe Zusammensetzung haben. Sie unterscheiden sich aber in ihren Eigenschaften genügend, um sie als Isomere zu bezeichnen. Bevor ich aber eine endgültige Meinung darüber auszusprechen wage, finde ich für nothwendig, die beobachteten Thatsachen genauer festzustellen.

Es ist mir keineswegs gelungen, die hinzuaddirten Gruppen durch andere zu ersetzen. Ich behandelte die Producte mit Silbersalzen, Silberoxyd, Blei- und Baryumhyperoxyd und immer bekam ich nur Azobenzid; dieß charakterisirt die große Unbeständigkeit dieser Additionsproducte; dessenungeachtet besitzen sie noch die Fähigkeit einer weiteren Bromaddition.

Ich gehe jetzt zu den Producten der directen Bromaddition über. Die vorhergehenden Beobachtungen haben mich belehrt, daß bei oben genannter Reaction die Möglichkeit einer leichten Bildung von HBr ausgeschlossen werden mußte, als Lösungsmittel für Azobenzid bleiben also nur Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Ich wählte Chloroform.

Gießt man in eine Lösung von Azobenzid in Chloroform einen Ueberschuß von Brom, so scheiden sich nach einiger Zeit aus der Flüssigkeit große dunkelrothe durchsichtige prismatische Krystalle ab. Auf dem Filter gesammelt zersetzen sich die Krystalle ungemein leicht. Sobald das Chloroform von ihrer Oberfläche verdunstet ist, verlieren sie ihre Durch-

sichtigkeit und werden allmählig gelb, indem sie Bromdämpfe entwickeln, in einer halben Stunde verwandeln sie sich in eine lockere gelbe Masse von Azobenzid. Es ist klar, daß dieser Körper das gesuchte Additionsproduct vorstellt; er besitzt aber Eigenschaften, die seine Analyse sehr erschweren. Nimmt man zur Analyse noch einen gar nicht zersetzten Körper, so enthält er Chloroform, ist er frei von Chloroform, so hat er schon eine merkliche Zersetzung erlitten.

Ein Schritt vorwärts in dieser Richtung war die Beobachtung, daß der Körper in einer trockenen Bromatmosphäre keine Veränderung erleidet. So z. B. verändert er sich nicht unter der Glocke des Trockenapparats, wohin man eine Schale mit Brom gestellt hat; schüttet man die Krystalle in eine kleine Flasche mit gut eingeschliffenem Stöpsel, so erleiden sie nur eine unbedeutende Veränderung. Der Raum über den Krystallen füllt sich mit Bromdämpfen, die von der Zersetzung der Substanz herrühren, sobald aber die Bromdämpfe sich bis zu einer gewissen Menge angesammelt haben, hört die weitere Zersetzung der Substanz auf. Je höher die Temperatur desto dichter ist die Farbe der Bromdämpfe im freien Raume der Flasche und desto bedeutender also die Zersetzung der Substanz. Diese Beobachtungen nützten mir bei der Analyse der Substanz. Die Brombestimmung wurde folgendermaßen ausgeführt.

Die Krystalle werden zunächst auf dem Filter mit Chloroform, zu welchem man etwas Brom zugesetzt hat (reines Chloroform zersetzt den Körper), gewaschen. Dann werden sie in einer Porcellanschale unter der Glocke des Trockenapparats, wo sich schon ein Schälchen mit Brom befindet, hingestellt. Sobald die Krystalle zu trocknen anfangen, muß man sie schnell mit einem Pistill rühren, sonst kleben sie in eine Masse zusammen. In einer halben Stunde sind sie vollkommen trocken. Dann werden sie schnell in eine Reihe

von kleinen ($1\frac{1}{2}$ CC. Inhalt) Fläschchen geschüttet, und diese augenblicklich mit gut eingeschliffenen Stöpseln verschlossen. Die ersten Fläschchen enthalten eine ganz unveränderte Substanz. Die Substanz der folgenden Fläschchen zeigt immer mehr und mehr merkbliche Spuren der Zersetzung. Die Substanz in den ersten Fläschchen dient zur Analyse. Zu diesem Zwecke werden sie in eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Silber hineingeworfen und dann die Stöpsel unter der Flüssigkeit geöffnet. Die Substanz löst sich unter Abscheidung von AgBr, die Lösung enthält Azobenzid. Einige Brombestimmungen stimmten sehr gut mit der Formel $C_{12}H_{10}N_2Br_6$, andere jedoch stimmten weder unter sich noch mit der Formel überein. Diese Differenzen wurden durch Verunreinigung des Additionsproducts mit einer gelben krystallinischen, in Alkohol schwer löslichen Substanz veranlaßt, die sich mit dem Bromsilber abscheidet, sich in heißem Alkohol auflöst und beim Erkalten wieder krystallisirt. Die Menge derselben ist nicht bedeutend. Sie ist nichts anderes als Dibromazobenzid. Man vermeidet seine Bildung, wenn man zur Darstellung des Additionsproductes eine verdünnte Lösung von Azobenzid in Chloroform anwendet und sorgfältig jede Temperaturerhöhung bei der Reaction verhütet. Am besten stellt man das Additionsproduct in Probirröhrchen dar. Auf ein Gramm Azobenzid nehme ich 6 bis 7 CC. Chloroform und bis auf $1\frac{1}{2}$ CC. Brom. Die Probirröhrchen mit der Lösung werden in kaltes Wasser gestellt; der Zusatz von Brom geschieht tropfenweise. Nach Beendigung der Operation wird die Flüssigkeit an einen kalten Ort hingestellt. Nach einer Stunde erscheinen die Krystalle, in 12 Stunden ist die Ausscheidung vollständig. Die Krystalle, auf einem Filter mit Chloroform, zu welchem etwas Brom zugesetzt ist, ausgewaschen, werden wie früher behandelt. Die unter diesen Bedingungen dargestellten Krystalle lösen sich vollständig in Alkohol; die gesättigte alkoholi-

sche Lösung scheidet nur Azobenzid aus und die Mutterlaugen davon enthalten ebenfalls nur Azobenzid. Die Analysen von diesen reinen Krystallen stimmen vollständig mit der Formel des Additionsproducts von sechs Atomen Brom zum Azobenzid.

Außer den Brombestimmungen mittelst salpetersaurem Silberoxyd habe ich auch versucht das Brom mittelst Jodausscheidung aus Jodkalium zu messen, dabei aber Resultate bekommen, die immer um einige Procente von der Formel abweichen, und zwar bekam ich immer weniger Brom als nach der Formel erforderlich ist. Es bildet sich aber dabei außer Azobenzid eine schwer schmelzbare und schwer in Alkohol lösliche Substanz, und zwar in desto bedeutenderer Menge, je mehr die Resultate der Brombestimmung von der Formel abweichen. Die Natur dieser Substanz habe ich noch nicht ermittelt. Ich lasse jetzt die Resultate meiner Analysen folgen :

0,611 Grm. Substanz gaben 0,4761 Kohlensäure und 0,093 Wasser.

0,578 Grm. Substanz gaben 0,4531 Kohlensäure und 0,0808 Wasser.

0,4813 Grm. Substanz gaben 0,371 Kohlensäure und 0,067 Wasser.

1,041 Grm. Substanz gaben 0,75604 Brom.

1,2526 Grm. Substanz gaben 0,91524 Brom.

0,7603 Grm. Substanz gaben 0,5535 Brom.

0,6472 Grm. Substanz gaben 0,46779 Brom.

0,6818 Grm. Substanz gaben 0,49586 Brom.

Diese Resultate stimmen sehr gut mit der Formel $C_{12}H_{10}N_2 \cdot Br_6$, wie man aus folgender Zusammenstellung ersieht :

	Berechnet	Gefunden				
C_{12}	21,75	21,25	21,56	21,33	—	—
H_{10}	1,51	1,69	1,55	1,54	—	—
N_2	4,23	—	—	—	—	—
Br_6	72,51	72,6	73	72,8	72,3	72,6.

Ich habe schon früher bemerkt, daß dieses Additionsproduct des Azobenzids sich ausnehmend leicht an der Luft zersetzt. Unter einer Glocke mit Schwefelsäure geht die Zersetzung langsamer vor sich, durchläuft dabei einige Stadien

unter Bildung von Zwischenproducten. Dasselbe bemerkt man beim Behandeln der Substanz mit Chloroform. Chloroform löst sie in der Kälte bei Anwendung eines Ueberschusses des Lösungsmittels unter Umwandlung in Azobenzid. Beim Erhitzen löst sich mehr Substanz und beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung ziegelrothe Nadeln der ursprünglichen Substanz unähnlich aus, die sich aber an der Luft verändern und unter Bromausdünstung allmählig in Azobenzid übergehen. Beim Erhitzen zersetzt sich das Additionsproduct sehr leicht. Am Ende der Zersetzung kann man den Geruch des Azobenzids wahrnehmen.

Ich bemerke schliesslich, dafs man bei Einwirkung von Brom auf eine concentrirte Lösung von Azoxybenzid in Chloroform eine Temperaturerhöhung wahrnimmt, begleitet von einer Gasentwicklung; nach dem Erkalten scheiden sich Krystalle aus, die in ihrem Aeufsern dem vorher beschriebenen Additionsproducte ähnlich sind.

Man sieht also, dafs die Additionsfähigkeit des Azobenzids sich nicht auf 2 Atome beschränkt, dafs im Gegentheil Azobenzid sich mit verschiedenen anderen Elementen und Elementgruppen direct verbinden kann und dafs bei Brom diese Additionsfähigkeit bis zu 6 Atomen reicht, was zur Annahme der Fünfwerthigkeit des Stickstoffs führt, der wahrscheinlich diese Additionsfähigkeit bestimmt; falls man nicht geneigt ist, seine Zuflucht zu sogenannten molecularen Anlagerungen zu nehmen.

Odessa, 3/15. September 1872.