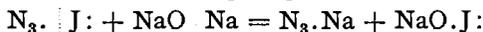


382. A. Gutmann: Über die Einwirkung von tertiärem Natriumarsenit auf Azidverbindungen.

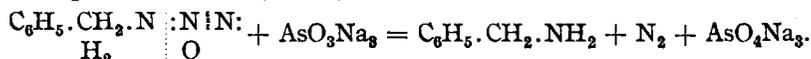
(Eingegangen am 25. August 1924.)

Auf Salze der Stickstoffwasserstoffsäure wirkt tertiäres Natriumarsenit weder in der Kälte noch beim Kochen ein. Bei Chlorazid und Jodazid bewirkt es bereits in der Kälte Spaltung in Alkali-azid und Alkalichlorid bzw. -jodid, wobei die Oxydation von 3- zu 5-wertigem Arsen vom locker gebundenen Halogen unter Bildung einer Zwischenphase von unterhalogenigsaurem Salz bewirkt wird nach:



Bei den anorganischen Azidverbindungen bleibt somit die Azidgruppe erhalten, welches Verhalten mit der Curtiusschen Azido-Konstitution am besten zu erklären ist.

Dagegen zeigen die organischen Azidverbindungen ein ganz anderes Verhalten. Sie oxydieren wohl auch Arsenit zu Arsenat, aber dabei wird die Azidgruppe angegriffen, welche hier die Oxydation bewirkt und in Stickstoff und Amin bzw. Ammoniak unter Zerlegung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten wird. Da die Einwirkung (Reduktion) erst beim Erhitzen und da nur langsam — eine Ausnahme macht Phenylazid (s. u.) — erfolgt, so deutet dies auf Bildung einer Zwischenphase, einer Hydrolyse, hin etwa nach:



Bei den organischen Azidverbindungen bleibt somit die Azidgruppe nicht erhalten, welches Verhalten für die Thielesche Konstitutionsformel als $\text{R} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{N}$ spricht. Genau so verhalten sich *p*-azidobenzol-sulfonsaures Phenyl-hydrazin, Benzoylazid und Phenylazid. Nicht unerwähnt möchte ich lassen, daß die Alkylazide¹⁾ gegen Lauge allein auch in der Hitze sehr beständig sind, dagegen die Acylazide²⁾ in das betreffende Säuresalz und Alkali-azid zerfallen.

Beschreibung der Versuche.

Auf Natrium-³⁾, Barium-³⁾ und Bleiazid³⁾ wirkt tertiäres Natriumarsenit nicht weiter ein, es entweicht weder Stickstoff noch Ammoniak. Silberazid³⁾ in feuchtem Zustande gibt mit Natriumarsenit-Lösung kalt einen gelben Niederschlag, im Aussehen wie Silberarsenit, dagegen gibt eine ammoniakalische Silberazid-Lösung keinen Niederschlag. Beim Erwärmen scheidet sich bei beiden Versuchen metallisches Silber als Spiegel ab, aber Stickstoff entweicht nicht und bei ersterem Versuch auch kein Ammoniak. Die Silberspiegelbildung ist nur der reduzierenden Wirkung von Arsenit auf die Salze der Edelmetalle zuzuschreiben.

Einwirkung von tertiärem Natriumarsenit auf:

Chlorazid.

Ein nach F. Raschigs⁴⁾ Angaben aus Natriumazid und Natriumhypochlorit wegen seiner Explosivität im Dunkeln entwickeltes Chlorazid wird beim Einleiten in Arsenitlösung sofort entfärbt. Dabei entweicht

¹⁾ B. 33, 2562 [1900], 41, 349 [1908]. ²⁾ B. 23, 3029 [1890].

³⁾ B. 23, 3032 [1890]. ⁴⁾ B. 41, 4194 [1908].

kein Gas (Stickstoff), und auch der Geruch nach Ammoniak war nicht wahrnehmbar. Auf Zusatz von Alkohol scheidet sich Natriumarsenat und Chlornatrium aus. Aus der alkohol. Lösung wurde Natriumazid zurückerhalten. Einwirkung hat damit stattgefunden nach:



Jodazid (Triazojodid nach A. Hantzsch).

Eine frisch bereitete, eiskalte, schwach gelblich gefärbte, wäßrige Lösung von Jodazid⁵⁾ mit Natriumarsenit-Lösung gemischt wird sofort entfärbt. Gasentwicklung (Stickstoff) ist nicht zu bemerken, ebenso entweicht kein Ammoniak. Auf Zusatz von viel Alkohol krystallisiert Natriumarsenat aus. Aus der alkohol. Lösung wurde Natriumazid zurückgewonnen. Die Reaktion ist damit analog der vom Chlorazid verlaufen.

Benzylazid⁶⁾.

Eine alkohol. Lösung von 4 g $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3$, hergestellt nach den Angaben von Th. Curtius, wirkt bei Zimmertemperatur auf im Überschuß sich befindliche tertiäre Natriumarsenit-Lösung nicht ein. Erst beim Erhitzen tritt anfangs langsame, später starke Stickstoff-Entwicklung ein. Außerdem entweicht auch noch Benzylamin. Beim Erkalten krystallisiert Natriumarsenat in Nadeln aus, welches in der bekannten Weise nachgewiesen wurde.

Über den Verlauf der Reaktion zwischen Benzylazid und tertiärem Natriumarsenit.

1.33 g $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3$ ($= \frac{1}{100}$ Mol.) wurden in vorstehender Weise mit in 5-fachem Überschuß vorhandenem Natriumarsenit behandelt. Die erhaltene Lösung wurde auf 1000 ccm verdünnt. Je 100 ccm dieser Lösung, mit Magnesiamischung versetzt usw., lieferten 0.132 g bzw. 0.1355 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

Berechnet wären nach der Gleichung: $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3 + \text{AsO}_3\text{Na}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2 + \text{N}_2 + \text{AsO}_4\text{Na}_3$: 0.155 g $\text{As}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$. Hiernach ist die Reaktion unter den obigen Bedingungen zu 85 bzw. 87% nach vorstehender Gleichung verlaufen.

p-Azidobenzol-sulfonsaures Phenyl-hydrazin⁷⁾, mit Wasser zu einem Brei angerieben und in überschüssige Natriumarsenit-Lösung eingetragen, wirkt kalt nicht weiter ein. Erst beim Erhitzen entweicht Stickstoff. In der Reaktionsflüssigkeit wurde sulfanilsaures Natrium, Phenyl-hydrazin und Natriumarsenat in bekannter Weise nachgewiesen.

Benzoylazid.

Eine alkohol. Lösung von 4 g Benzoylazid⁸⁾, mit überschüssiger Natriumarsenit-Lösung erwärmt, gibt unter starkem Schäumen Entweichen von Stickstoff, Ammoniak und einem stechenden, unangenehmen Geruch wie nach Phosphorwasserstoff eine Flüssigkeit, welche nur schwer krystallisiert. Erst auf Zusatz von viel Alkohol krystallisiert Natriumarsenat als ganz feine Krystallnadeln aus. Aus der alkohol. Flüssigkeit fällt auf Zusatz von Säure Benzoesäure aus.

⁵⁾ B. 33, 525 [1900]. ⁶⁾ B. 55, 1565 [1922].

⁷⁾ B. 20, 1528 [1887], 26, 91 [1893]. ⁸⁾ B. 23, 3029 [1890].

Über den Verlauf der Reaktion zwischen Benzoylazid und tertiärem Natriumarsenit.

1.47 g $C_6H_5.CO.N_3$ ($= \frac{1}{100}$ Mol.) wurden mit in 5-fachem Überschuß vorhandenem Natriumarsenit in vorstehender Weise behandelt. Die erhaltene Lösung wurde auf 1000 ccm verdünnt. 100 ccm dieser Lösung, mit Magnesiamischung versetzt usw., lieferten 0.1305 g $As_2O_7Mg_2$. Berechnet wären nach der Gleichung: $C_6H_5.CO.N_3 + AsO_3Na_3 + 2 H_2O = C_6H_5.COOH + N_2 + NH_3 + AsO_4Na_3$: 0.155 g $As_2O_7Mg_2$. Hiernach ist die Reaktion nach vorstehender Gleichung zu rund 84% verlaufen.

Phenylazid (Diazobenzolimid).

Ein aus Hydrazinsulfat- und Diazobenzolsulfat-Lösung und ein aus Diazobenzolperbromid und Ammoniak erhaltenes Diazobenzolimid⁹⁾ wirkt auf Natriumarsenit bereits in der Kälte unter starkem Selbsterwärmen ein, wobei Stickstoff entweicht und der Geruch nach Anilin auftritt. Natriumarsenat krystallisiert beim Erkalten aus.

Der leichte Zerfall des Phenylazids (Diazobenzolimids) gegen Arsenit dürfte mit seiner Darstellungsweise, welche nur über die unbeständigen Diazoverbindungen führt, zusammenhängen. Ein Phenylazid durch Erhitzen von Natriumazid mit Jod-benzol in absol. Alkohol darzustellen, ist mir nicht gelungen. Ebenso verhält sich Äthyljodid und Isoamyljodid gegen Alkali-azid.

Da es mir nicht möglich ist, in naher Zeit die Arbeiten fortzusetzen, möchte ich die Fachgenossen, welche sich für die Reaktionen mit tertiärem Natriumarsenit interessieren, bitten, zu prüfen, wie in ähnlichen Fällen z. B. die Tetrazen-Verbindungen (K. A. Hofmann¹⁰⁾), die Rhodanchloride (H. P. Kaufmann und J. Liepe¹¹⁾), die Thiurame (E. Fromm¹²⁾), die Triazosäuren (Curtius¹³⁾) auf Natriumarsenit einwirken.

Hrn. Geh. Rat Prof. Dr. Th. Curtius, Heidelberg, spreche ich auch an dieser Stelle für die Überlassung einer größeren Menge von Natriumazid meinen verbindlichsten Dank aus.

Weißenburg in Bayern, Chem. Privatlaboratorium, im August 1924.

⁹⁾ B. **45**, 1059 [1912], **55**, 3010 [1922]. ¹⁰⁾ B. **43**, 682 [1910].

¹¹⁾ B. **57**, 923 [1924]. ¹²⁾ B. **42**, 1954 [1909]; Fr. **63**, 168 [1924].

¹³⁾ B. **27**, 2684 [1894] u. **41**, 344 [1918].