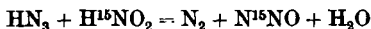


## 98. Klaus Clusius und Herbert Knopf: Reaktionen mit $^{15}\text{N}$ . XXII.<sup>1)</sup> Die Zersetzung von Azid mit Salpetriger Säure und die Azid-Bildung aus Distickstoffoxyd und Natriumamid

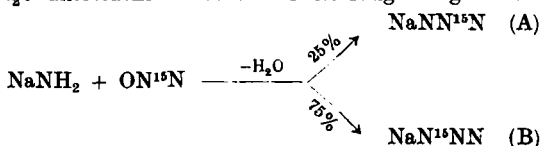
[Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich]  
(Eingegangen am 4. November 1955)

Mit Hilfe von schwerem Stickstoff wird gezeigt, daß bei der Um-  
setzung

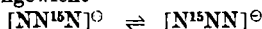


der Stickstoff der Salpetrigen Säure quantitativ in das Distickstoff-  
oxyd übertritt.

Die Einwirkung von Distickstoffoxyd auf Natriumamid ist eine  
gegabelte Reaktion, die an den markierten Gasen  $\text{N}^{15}\text{NO}$ ,  $^{15}\text{NNO}$   
und  $^{15}\text{N}_2\text{O}$  untersucht wird. Die Umsetzung erfolgt z. B. nach:

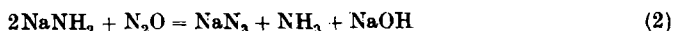
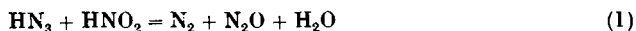


Es entsteht also eine Mischung isotopisomerer Azide. Ein iso-  
topes Austauschgleichgewicht



stellt sich selbst bei Rubidiumazid nicht ein, das Erhitzen bis  $350^\circ\text{C}$   
verträgt.

1. In den Jahren 1944/47 haben wir die Einwirkung von Salpetriger Säure  
auf Azid und die Bildung von Natriumazid aus Distickstoffoxyd und Natrium-  
amid mit Hilfe von schwerem Stickstoff untersucht. Es handelte sich um die  
Aufklärung des Mechanismus folgender Reaktionen:



Heute wissen wir, daß dieses Ziel für die damals verfügbaren Mittel unter  
den erschwerenden Kriegs- und Nach-Kriegsverhältnissen zu hoch gesteckt  
war. So konnten nur Teilergebnisse erhalten werden, die einer lückenlosen  
Deutung zunächst unzugänglich blieben<sup>2)</sup>. Mit den in letzter Zeit gefundenen  
Tatsachen über die Bildungs- und Reaktionsweise des Azid-Ions<sup>3,4)</sup> sind nun  
auch diese älteren Versuche verständlich geworden. Wir teilen sie daher hier  
in gebotener Kürze mit.

Vorweg sei daran erinnert, daß die gestreckte Gestalt des Azid-Ions fest-  
steht. Dies drücken wir mit dem Symbol  $[\text{NNN}]^\ominus$  aus. Die beiden äußeren  
a b a

Atome a sind funktionell gleichwertig und lassen sich chemisch durch isotope  
Reaktionen nicht voneinander unterscheiden. Dagegen ist das mittlere Atom

<sup>1)</sup> Mittel. XXI: K. Clusius u. E. Effenberger, *Helv. chim. Acta* **38**, 1843 [1955].

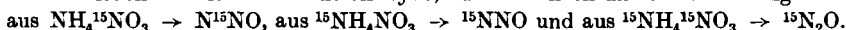
<sup>2)</sup> Vergl. H. Knopf, *Dissertat.* Universität München 1947.

<sup>3)</sup> Zusammenfassend behandelt bei K. Clusius, *Angew. Chem.* **66**, 497 [1954].

<sup>4)</sup> K. Clusius u. E. Effenberger, *Helv. chim. Acta* **38**, 1834 [1955].

b von ihnen funktionell verschieden und isotop sehr gut unterscheidbar. Dem Distickstoffoxyd kommt die asymmetrische Struktur  $\text{NNO}$  zu. Bei ihm sind die beiden N-Atome funktionell verschieden und daher bei Markierung mit  $^{15}\text{N}$  durch isotope Reaktionen gut auseinander zu halten.

2. Die Versuche wurden mit schwerem Stickstoff mit 39.9%  $^{15}\text{N}$  durchgeführt, der aus einer Trennrohranlage stammte<sup>5)</sup>. Das Gas wurde mit Sauerstoff im Lichtbogen zu Stickoxyden verbrannt, die teils auf  $\text{K}^{15}\text{NO}_3$ , teils auf  $\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$  verarbeitet wurden. Nach Reduktion der Stickoxyde mit Devardascher Legierung war auch  $^{15}\text{NH}_3$  bzw.  $^{15}\text{NH}_4\text{NO}_3$  und  $^{15}\text{NH}^{15}\text{NO}_3$  verfügbar. Beim Erhitzen dieser Ammoniumnitate erhielt man verschieden markierte Distickstoffoxyde, und zwar nach unserer Erwartung



Als wir die Versuche ausführten, fehlte allerdings noch der Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme. Er wurde später durch das Infrarot-Spektrum von amerikanischen Autoren geliefert<sup>6)</sup>. Ein Teil des markierten Nitrats wurde schließlich mit Blei-Feilicht zu Nitrit,  $\text{K}^{15}\text{NO}_2$ , reduziert<sup>7)</sup>.

Die Analysen wurden teils mit einer Gaswaage von 50 mm Schwebedruck für Luft, teils mit einem Nierschen Massenspektrometer im Physikalischen Institut der Universität Göttingen dank dem Entgegenkommen von Hrn. Prof. W. Paul ausgeführt. Es wurden beim Stickstoff die Massenverhältnisse 28/29 und 29/30, beim Distickstoffoxyd das Verhältnis 44/45 gemessen.

3. Bei der Umsetzung von Azid und Nitrit in essigsaurer Lösung<sup>8)</sup> fanden wir mit der Gaswaage die in Tafel I angegebenen Molekulargewichte für Stickstoff und Distickstoffoxyd. Bei dem Blindversuch I und dem Versuch II mit markiertem Nitrit stimmen für den Stickstoff die Ergebnisse innerhalb der Fehlergrenzen auf die Werte für gewöhnlichen  $\text{N}_2$ . Desgleichen paßt beim Versuch I der Wert für das Distickstoffoxyd zum theoretischen Molekulargewicht von  $\text{N}_2\text{O}$ , ist aber beim Versuch II um 8% zu hoch. Der Überschuß entspricht recht genau der Markierung mit  $^{15}\text{N}$ . Damit war bewiesen, daß das N-Atom vom Nitrit quantitativ in das Distickstoffoxyd übertritt.

Tafel I. Vergleich der mit der Gaswaage gefundenen und der theoret. Molekulargewichte bei der Umsetzung nach Gl. (1)

Vers.	Umsetzung von	Stickstoff Mol.-Gew.			Distickstoffoxyd Mol.-Gew.		
		gef.	theoret.	Differenz gef.-theoret.	gef.	theoret.	Differenz gef.-theoret.
I	$\text{HN}_3 + \text{HNO}_2$	28.06	28.016	+0.16%	43.94	44.016	-0.17%
II	$\text{HN}_3 + \text{H}^{15}\text{NO}_2$	28.01	28.016	-0.02%	44.37	44.016	+8.05%

Der eine von uns hat mit Effenberger durch neue Versuche dieses Ergebnis bestätigt. Außerdem ließ sich der exakte Beweis für folgende Ver-

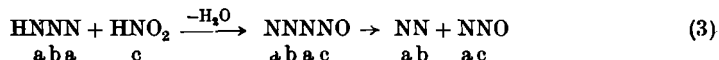
<sup>5)</sup> K. Clusius u. E. W. Bocker, Z. Naturforsch. 2a, 154 [1947].

<sup>6)</sup> W. S. Richardson u. E. B. Wilson, jr., J. chem. Physics 18, 694 [1950]; L. Friedman u. J. Bigeleisen, ebenda 18, 1325 [1955]; J. Bigeleisen u. L. Friedman, ebenda 18, 1656 [1955].

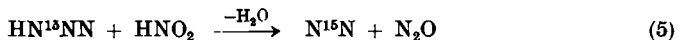
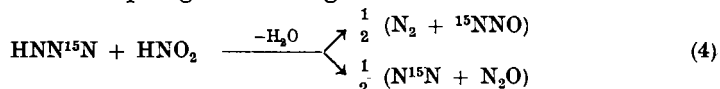
<sup>7)</sup> Eine vorteilhaftere Methode zur Darstellung von reinstem markiertem Nitrit ist beschrieben bei K. Clusius u. H. Hürzeler, Helv. chim. Acta 35, 1103 [1952].

<sup>8)</sup> J. Thiele, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 2681 [1908]; F. Sommer u. H. Pincaas, ebenda 48, 1963 [1915].

teilung der N-Atome führen, wobei wahrscheinlich das schon von Knopf vermutete Nitrosylazid die Rolle des intermediären Reaktionszustandes übernimmt<sup>9)</sup>:

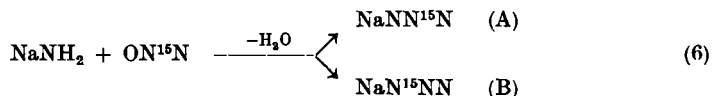


Danach erhält man aus einem endständig bzw. mittelständig markierten Azid mit gewöhnlicher Salpetriger Säure folgende Produkte:

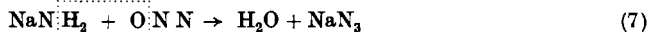


Die Kenntnis dieses Mechanismus ist eine notwendige Voraussetzung, wenn man die Entstehung des Azids aus Amid und Distickstoffoxyd erklären will, wozu wir jetzt übergehen. Wir sehen dabei von geringfügigen Isotopieeffekten ab, die z. B. in Gl. (4) das Verzweungsverhältnis der Reaktion in der Größenordnung von 2% verschieben können.

4. Wie wir kürzlich gezeigt haben, verläuft die Umsetzung von Distickstoffoxyd mit Natriumamid überraschenderweise auf zwei Wegen<sup>4)</sup>, z. B.:



Nach der üblichen Formulierung in den Lehrbüchern



könnte man erwarten, daß nur das Produkt A entsteht. Dies ist aber nicht der Fall. Bei 170–190° wird A nur zu 20% und das Isotopisomere B zu 80% gebildet. Entsprechend entsteht aus O<sup>15</sup>NN das Azid A zu 80% und das Isomere B zu 20%. Die Umsetzung bietet also das typische Bild einer gegabelten Reaktion<sup>10)</sup>.

Wir analysierten das mit N<sup>15</sup>NO bzw. <sup>15</sup>NNO bzw. <sup>15</sup>N<sub>2</sub>O und Natriumamid gebildete Azid in der Weise, daß wir es mit gewöhnlicher Salpetriger Säure nach Gl. (1) umsetzten. Die beobachteten Isotopengehalte des entweichenden Stickstoffs und Distickstoffoxyds lassen sich dann bei Berücksichtigung der Beziehungen (4) bis (6) quantitativ verstehen.

Für die Gase N<sup>15</sup>NO und <sup>15</sup>NNO konnte vorausgesetzt werden, daß es sich um die reinen Verbindungen handelt, die gewöhnlichem N<sub>2</sub>O in einer Konzentration von 39.9% zugemischt sind. Bei der Markierung <sup>15</sup>N<sup>15</sup>NO wurde an-

<sup>9)</sup> K. Clusius u. E. Effenberger, *Helv. chim. Acta* **38**, 1843 [1955]; H. Knopf, *Dissertat. Universität München* 1947, S. 5; s. a. F. Seel u. J. Nógrádi, *Z. anorg. allg. Chem.* **264**, 311 [1951].

<sup>10)</sup> Über gegabelte Reaktionen s. K. Clusius, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **58**, 586 [1954].

genommen, daß bei der Herstellung das statistische Gleichgewicht ohne Isotopie-Effekte eingestellt wird. Dies führt zu der Verteilung:

$$36.1\% \text{ } ^{14}\text{N}_2\text{O}; 24.0\% \text{ } ^{14}\text{N}^{15}\text{NO}; 24.0\% \text{ } ^{15}\text{N}^{14}\text{NO}; 15.9\% \text{ } ^{15}\text{N}_2\text{O}$$

Da  $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$  und  $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$  in gleicher Menge vorhanden sind und in  $^{15}\text{N}_2\text{O}$  die Stickstoffatome gleich sind, kann bei dieser Markierung kein Rückschluß auf eine Verzweigung gezogen werden.

5. Die Ergebnisse sind in Tafel 2 zusammengestellt. Dabei haben wir für die berechneten Werte beim Azid 1 und 2 ein Verzweigungsverhältnis von 25 % A und 75 % B angesetzt, das den Beobachtungen am besten gerecht wird. Dieser Unterschied gegen die letztthin in Zürich erhaltenen Zahlen 20 % A und 80 % B ist unerheblich, wenn man berücksichtigt, daß die Münchner Resultate in einem ganz anderen Konzentrationsbereich von  $^{15}\text{N}$  und mit

Tafel 2. Massenspektroskopische Analysen der Reaktionsprodukte von Gl. (1) Die Markierung des zur Azidsynthese nach Gl. (2) benützten Distickstoffoxyds erfolgte mit 39.9%  $^{15}\text{N}$ . Wegen der berechneten Werte siehe Text

	Azid aus $\text{NaNH}_2$ und	Stickstoff % Masse				Distickstoff- oxyd % Masse 45		$\Sigma$ % $^{15}\text{N}$ von $29 + 2 \times 30 + 45$	
		29		30		gef.	ber.	gef.	ber.
		gef.	ber.	gef.	ber.				
1	$\text{N}^{15}\text{NO}$	26.5	25.5	—	—	15.4	15.6	41.9	} 41.0
2	$^{15}\text{NNO}$	35.1	35.3	—	—	5.56	5.74	40.7	
3	$^{15}\text{N}^{15}\text{NO}$	42.1	} 44.4	7.8	} 7.95	17.5	} 20.2	75.2	} 80.5
4	$^{15}\text{N}^{15}\text{NO}$	43.0		8.0		19.4		78.4	

einem anderen Tiegelmaterial erhalten wurden. Wir verwendeten für die Umsetzung mit Natriumamid Nickel, während die Zürcher Versuche in Eisenschiffchen durchgeführt wurden. Außerdem kann die unterschiedliche Technik beim Versuch und bei der Aufarbeitung eine Rolle spielen.

Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung für die  $^{15}\text{N}$ -Verteilung in den Endprodukten ist recht zufriedenstellend. Die Bilanz der letzten Spalte zeigt, daß der in die Reaktionen eingeführte schwere Stickstoff auch wiedergefunden wird.

Für die ersten beiden Versuche berechnet sich  $\Sigma$  %  $^{15}\text{N}$  folgendermaßen, wenn man berücksichtigt, daß gewöhnlicher Stickstoff 0.37 %  $^{15}\text{N}$  enthält:

$$39.9\% + 3 \cdot 0.37\% = 41.0\% \text{ } ^{15}\text{N}$$

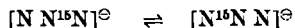
Für die beiden letzten Versuche ergibt sich entsprechend:

$$2 \cdot 39.9\% + 2 \cdot 0.37\% = 80.5\% \text{ } ^{15}\text{N}$$

Bei Versuch 3 bleibt die wiedergefundene  $^{15}\text{N}$ -Menge merklich hinter der Erwartung zurück. Dieser Umstand ist wohl auf die massenspektroskopische Analyse, aber sicher nicht auf bei den Reaktionen eingeschleppten leichten Stickstoff zurückzuführen, weil das im vierten Versuch benützte Azid mit dem des dritten identisch ist. Hier ist aber die Diskrepanz viel kleiner.

Für Versuch 4 wurde nämlich Rubidiumazid aus dem Natriumazid von Versuch 3 hergestellt, indem dieses Salz mit 20-proz. Schwefelsäure erhitzt und die abdestillierende Stickstoffwasserstoffsäure in  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ -Lösung aufgefangen wurde. Natriumazid zerfällt schon langsam bei  $250^\circ\text{C}$ , während Rubidiumazid thermisch erheblich stabiler ist. Das gewonnene Salz wurde 10 Min. auf  $350^\circ$  erhitzt, um festzustellen, ob die  $^{15}\text{N}$ -Verteilung im Azid-Ion dadurch unbeeinflusst bleibt. Dies ist nach den Analysen von Versuch 3 und 4 wirklich der Fall.

Die Tatsache, daß ein isotopes Austauschgleichgewicht



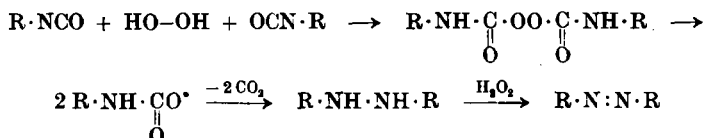
beim Erhitzen bis zum thermischen Zerfall der Alkaliazide nicht auftritt, wurde auch von Effenberger beobachtet.

### 99. Heinz Esser, Karl Rastädter und Gottfried Reuter: Notiz über die Umsetzung von Isocyan säureestern mit Wasserstoffperoxyd

[Aus dem wissenschaftlichen Labor der Phoenix-Gummiwerke A.G. Hamburg-Harburg]  
(Eingegangen am 5. November 1955)

Die Herstellung von aliphatischen und aromatischen Azoverbindungen durch Umsetzung entsprechender Isocyanate mit Wasserstoffperoxyd wird beschrieben. Ein Reaktionsmechanismus wird zur Diskussion gestellt.

Bis vor einiger Zeit beanspruchten die Ester der Isocyan säure kein technisches Interesse und hatten lediglich als Reagenzien auf Verbindungen mit „aktiven“ Wasserstoffatomen, wie z. B. Alkohole, Wasser, Amine, Säuren, Acetylaceton, Malonester, Acetessigester usw. eine gewisse Bedeutung. Die Reaktionen der Di-isocyanate mit den oben genannten Verbindungsklassen und Verbindungen waren in neuerer Zeit Gegenstand eingehender Untersuchungen und haben durch die Arbeiten von O. Bayer<sup>1)</sup> und Mitarbeitern sehr erhebliche technische Bedeutung gewonnen. Es ist überraschend, daß man bisher das Wasserstoffperoxyd nicht in den Kreis der Untersuchungen einbezogen hat. Setzt man dieses in ätherischer Lösung mit Isocyanaten um, so tritt in den meisten Fällen bald eine Reaktion unter Selbsterwärmung ein. Wie alle Reaktionen mit Isocyanaten kann auch diese durch Basen (z. B. ein tertiäres Amin) beschleunigt werden. Um eine Zersetzung der ätherischen Wasserstoffperoxydlösung zu vermeiden, arbeitet man zweckmäßig mit Quarzgeräten. Als Hauptprodukt der Reaktion erhielten wir Azoverbindungen. Die zwangloseste Erklärung der Reaktion dürfte die folgende sein:



<sup>1)</sup> O. Bayer, *Angew. Chem.* **59**, 257 [1947].