

IVAR UGI, HANS PERLINGER und LISELOTTE BEHRINGER

Die Reduktion von Alkyl- und Aryl-aziden mit alkalischem Arsenit

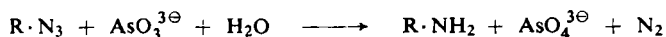
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 14. Juli 1958)

Azidverbindungen werden von Arsenit-, Sulfid- und Stannit-Anion in stark alkalischer Lösung quantitativ zu Amin und Stickstoff reduziert. Auf Grund von kinetischen Meßergebnissen wird ein Reaktionsmechanismus angegeben. Die relativen *RG* der Reduktion von *m*- und *p*-substituierten Phenylaziden erfüllen die HAMMETT-Beziehung mit $\rho = +1.79$.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über Aryl-pentazole^{1,2)} wurde eine zuverlässige und genaue Methode zur *quantitativen Bestimmung von Aryl-aziden* benötigt. Trotz des großen Umfanges der Literatur über Azidverbindungen³⁾ wurde bisher noch keine allgemein und störungsfrei anwendbare Methode zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung organischer Azide angegeben.

Die von A. GUTMANN⁴⁾ beschriebene *Reduktion* von Phenyl- und Benzyl-azid mit Arsenit zu Amin und Stickstoff



erwies sich als *geeignet für die quantitative Analyse*. Die Reaktion verläuft *quantitativ*, ist *spezifisch* und kann *gasvolumetrisch* verfolgt werden.

Es ist günstig, die analytische Bestimmung aliphatischer und aromatischer Azide in wäßrigem Äthylenglykolmonomethyläther (Methylglykol) mit überschüssigem *Arsenit* und *Alkali* durchzuführen. Unter diesen Bedingungen verläuft die Reduktion in allen untersuchten Fällen bereits bei *niedriger Temperatur* rasch und vollständig; weder der *qualitative Nachweis* noch die *quantitative Bestimmung* werden durch *Fremdstoffe* gestört.

Der glatte Verlauf der gasvolumetrisch verfolgaren Reaktion legte eine *kinetische Studie* nahe. Es wurden zwei Meßreihen ausgeführt, eine zur *Ermittlung der Reaktionsordnung*, eine andere, um den *Zusammenhang von RG-Konstante und Konstitution* des Azids kennenzulernen.

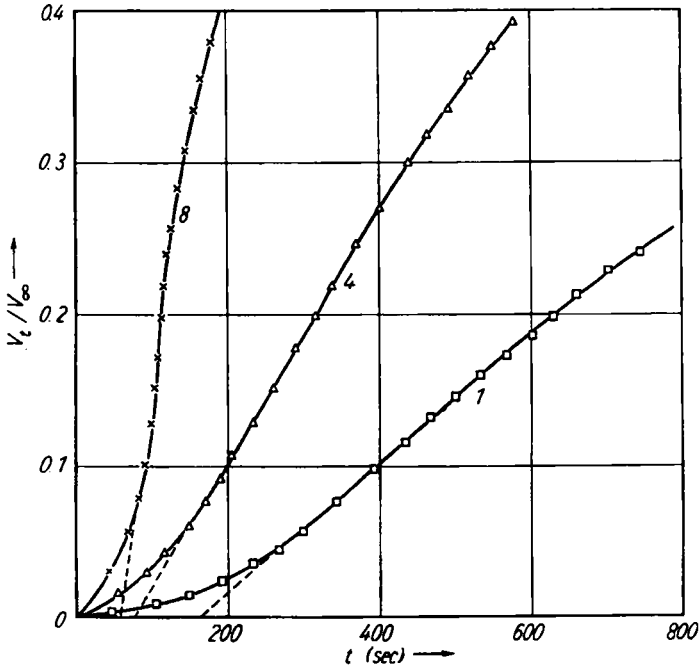
Bei der Umsetzung von *Aryl-azid* mit *überschüssigem Arsenit* in stark alkalischer Lösung erfolgt die Stickstoffentbindung nach Verstreichen einer konzentrationsabhängigen *Induktionszeit* — in Tab. 1 ist der Abszissenabschnitt τ der extrapolierten *V-t-Kurve* (vgl. Abbild. 1) als Maß für die Induktionsperiode angegeben — *pseudomonomolekular* nach dem *Gesetz der ersten Ordnung*.

1) R. HUISGEN und I. UGI, Chem. Ber. 90, 2914 [1957].

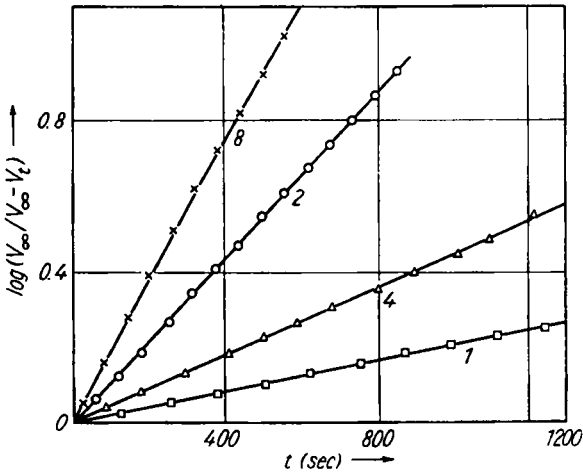
2) I. UGI, H. PERLINGER und L. BEHRINGER, Chem. Ber. 91, 2324 [1958], vorstehend.

3) Sammelref.: J. H. BOYER und F. C. CANTER, Chem. Reviews 54, 1 [1954].

4) Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 821 [1912]; 57, 1956 [1924]; Z. analyt. Chem. 66, 224 [1925]



Abbild. 1. Phenylazid und alkalisches Arsenit in verschiedenen Konzentrationen. (Die Nummern beziehen sich auf Tab. 1.)



Abbild. 2. Reduktion von Phenylazid mit überschüssigem Kaliumarsenit. (Logarithmische Auswertung der Umsatzkurven nach Ablauf der Induktionsperiode; Nr. vgl. Tab. 1.)

Tab. 1 enthält die pseudomonomolekularen RG -Konstanten der Reduktion von Phenylazid in Abhängigkeit von der Konzentration des Arsenits und des Kalium-

hydroxyds, die durch graphisches Auftragen von $\log(V_\infty - V_t)$ gegen die Zeit erhalten werden⁵⁾.

Tab. 1. Reduktion von Phenylazid durch Arsenit und Alkali in 65 vol.-proz. wäßrigem Methylglykol bei 0°

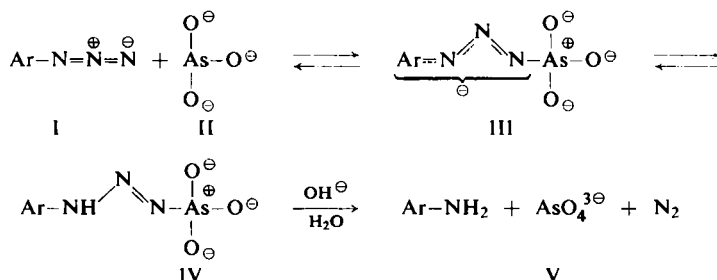
Lfd. Nr.	$m_{\text{As}_2\text{O}_3} \cdot 2$ (Mol/kg)	m_{KOH} Gesamt- alkali (Mol/kg)	$m_{\text{Azid}} \cdot 10^2$ (Mol/kg)	$k_1 \cdot 10^4$ (sec ⁻¹)	τ (sec)	N ₂ -Ausb. in %
1	0.24	2.25	9.28	4.71	165	98.4
2	0.24	4.54	8.06	26.1	65	99.7
3	0.48	2.25	1.90	10.8	110	97.6
4	0.48	2.25	3.88	10.4	120	99.8
5	0.48	2.25	4.03	10.0	95	99.4
6	0.48	2.25	4.68	10.2	75	97.8
7	0.48	2.25	7.00	11.0	95	98.3
8	0.48	4.54	6.21	40.9	55	98.4
9	0.96	2.75	6.21	62.8	40	99.3
10	0.96	4.54	8.21	111.6	45	99.5

Wird *Phenylazid* mit der äquivalenten Menge *Arsenit* umgesetzt, so folgt die Stickstoffabgabe sauber dem *Gesetz der zweiten Ordnung*; trägt man $V_\infty / (V_\infty - V_t)$ gegen die Zeit auf, so ergibt sich eine Gerade. Den Ergebnissen wird die Gleichung

$$\frac{dm_{\text{N}_2}}{dt} = k \cdot m_{\text{Ar-N}_3} \cdot m_{\text{Arsenit}} \cdot f(m_{\text{OH}^\ominus})$$

gerecht; $f(m_{\text{OH}^\ominus})$ ist eine nicht näher definierte Funktion der Alkalikonzentration, welche die Abhängigkeit der *RG* von der Hydroxylionenkonzentration wiedergibt.

Die experimentellen Daten sind mit folgendem Schema vereinbar⁶⁾:



Die *Alkalikatalyse* sowie die beobachtete *Induktionsperiode* lassen sich einfach deuten. Die Alkalikonzentration bestimmt über das *Dissoziationsgleichgewicht der arsenigen Säure* die Konzentration des *Anions II*, das befähigt ist, sich an das Arylazid zu *addieren*; bereits das zweifach negativ geladene Anion der arsenigen Säure

⁵⁾ Bei Versuch 1 und 2 beträgt der Arsenitüberschuß nur wenige Moläquivalente. Dem wird durch Auftragen von $\log(V_\infty - V_t)/m_{\text{Arsenit}}$ Rechnung getragen.

⁶⁾ Vgl. O. DIMROTH, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 909 [1903]; **38**, 670 [1905]; **39**, 3905 [1906]; H. KLEINFELLER, J. prakt. Chem. [2] **119**, 61 [1928]; H. KLEINFELLER und G. BÖNIG, ebenda [2] **132**, 175 [1932]; V. Y. POCHINOK, J. gen. Chem. (UdSSR) **16**, 1303 [1946], C. A. **41**, 3066 [1947].

reagiert unter Meßbedingungen praktisch nicht mehr. Bei $m_{\text{OH}^-}/m_{\text{As}_2\text{O}_3} < 4$ läuft die Reaktion nämlich nicht mehr mit meßbarer Geschwindigkeit ab. Weiterhin kann Alkali das Reaktionsgeschehen beeinflussen, indem es das *RG*-Verhältnis der Teilreaktionen verschiebt; dies setzt allerdings voraus, daß der erste Reaktionsschritt nicht unmittelbar und ausschließlich *RG*-bestimmend ist, was mit der beobachteten Induktionsperiode in Einklang steht. Es erscheint plausibel, daß die *RG* der Teilreaktionen $\text{I} + \text{II} \rightarrow \text{III}$ sowie $\text{IV} \rightarrow \text{V}$ von gleicher Größenordnung sind und die *Lage des Gleichgewichtes* $\text{I} + \text{II} \rightleftharpoons \text{III}$ weitgehend die *Gesamt-RG* bestimmt.

Tab. 2. Reaktion des organischen Azids mit Arsenit und Alkali.
(Die Versuchsbedingungen entsprechen Versuch Nr. 4, Tab. 1.; k_1 ist die *RG*-Konstante der als pseudomonomolekular berechneten Umsetzung.)

Azid	Temperatur °C	$k_1 \cdot 10^4$ (sec ⁻¹)	N ₂ -Ausb. in % d. Th.
Benzyl-	+30	1.43	99.9
	+40	3.32	98.8
<i>p</i> -Hydroxy-phenyl- (Anion)	0	0.217	99.1
2.4.6-Trimethyl-phenyl-	0	0.338	98.6
	+10	1.13	100.5
<i>p</i> -Dimethylamino-phenyl-	0	0.76	99.8
<i>o</i> -Tolyl-	0	0.97	99.5
<i>p</i> -Methoxy-phenyl-	0	4.63	99.8
<i>p</i> -Äthoxy-phenyl-	0	4.86	99.7
<i>p</i> -Tolyl-	0	5.23	99.0
<i>m</i> -Tolyl-	0	6.51	100.2
Phenyl-	0	10.4	99.8
<i>m</i> -Methoxy-phenyl-	0	16.1	99.2
<i>p</i> -Chlor-phenyl-	-10	15.9	99.4
	0	34.7	100.7
<i>m</i> -Chlor-phenyl-	0	37.7	99.3
<i>p</i> -Nitro-phenyl-	-10	31.0	100.1

Tab. 2 gibt die *Abhängigkeit der RG von der chemischen Konstitution* der Azide wieder.

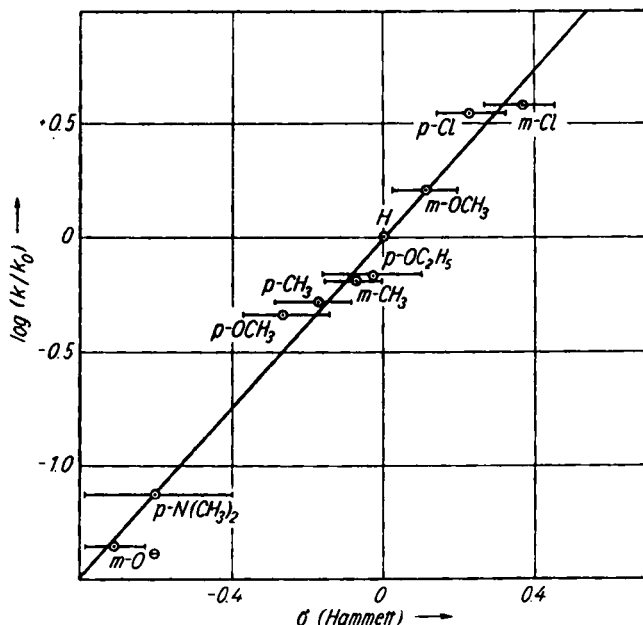
Die Daten für *m*- und *p*-substituierte Phenylazide erfüllen innerhalb erlaubter Grenzen die *HAMMETT-Beziehung*⁷⁾ mit $\rho = +1.79$ (vgl. Abbild. 3).

Der hohe positive ρ -Wert deutet darauf hin, daß ein Vorgang die *Gesamt-RG* bestimmt, der dem Benzolkern negative Ladung zuführt. Dies steht in Einklang mit der Annahme, daß das Gleichgewicht $\text{I} + \text{II} \rightleftharpoons \text{III}$ geschwindigkeitsbestimmend ist. Das Zwischenprodukt III wird nämlich durch elektronenziehende Substituenten stärker stabilisiert als das Ausgangsmaterial I.

Auch die Tatsache, daß *o*-Tolyl- und 2.4.6-Trimethyl-phenylazid sehr reaktionsträge sind, entspricht der Erwartung: Beim Übergang $\text{I} \rightarrow \text{III}$ geht das *linear* vom Benzolkern wegragende *Azidsystem* in ein mit dem Kern *koplanares Triazensystem* über, das durch *o*-Substitution behindert wird.

Das aliphatische Benzylazid reagiert erheblich langsamer als die aromatischen Vertreter.

⁷⁾ L. P. HAMMETT, *Physical Methods of Organic Chemistry*, Interscience Publishers Inc., New York 1949, S. 731. Sammelreferat: H. H. JAFFÉ, *Chem. Reviews* 53, 191 [1953].



Abbild. 3. Beziehung der relativen Reduktionsgeschwindigkeit der Aryl-azide zu den Substituentenkonstanten von HAMMETT

Sulfid- und *Stannit-Anion* reagieren analog dem *Arsenit*; *Stannit* reduziert Aryl-azide selbst bei -20° äußerst rasch.

Dem FONDS DER CHEMIE und der DECHEMA danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. R. HUISGEN danken wir für fördernde Diskussion und wohlwollendes Interesse an dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung von Aryl-aziden

In Anlehnung an die von E. NOELTING und O. MICHEL⁸⁾ für Phenyl- und *p*-Nitro-phenyl-azid ausgearbeitete Vorschrift werden die in Tab. 3 angegebenen Aryl-azide wie folgt dargestellt:

50 mMol *Arylamin-hydrochlorid* werden in 50 ccm 2*n* HCl gelöst und mit 20–30 g gestoßenem Eis versetzt. Unter Rühren trägt man die Lösung von 3.70 g (53.5 mMol) *Natriumnitrit* in 15 ccm Wasser ein. Die Diazoniumsalzlösung wird mit Calciumcarbonat bis zum Neutralpunkt abgestumpft und mit 4.00 g (58 mMol) *Natriumazid* in 15 ccm Wasser versetzt. Nach beendeter Gasentwicklung aus der gekühlten Lösung zieht man 3mal mit je 20 ccm Äther aus und wäscht die vereinigten äther. Lösungen mit wenig Natriumcarbonatlösung und Wasser. Der beim Einengen erhaltene Rückstand wird i. Vak. destilliert oder umkristallisiert.

⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 86 [1893].

Da die Zersetzlichkeit aromatischer Azide die Verbrennungsanalyse stört, wurden *m*-Methoxy-phenyl-, *m*-Chlor-phenyl- und 2.4.6-Trimethyl-phenylazid durch Reduktion mit Kaliumarsenit analysiert (vgl. Tab. 2).

Tab. 3. Darstellung und Eigenschaften der Aryl-azide

Aryl-azid	Lit.	Ausb. in % d. Th.	Sdp. (°C)/ Druck (Torr)	Schmp. (°C)
Phenyl-	8)	84	50–51/10	
<i>o</i> -Tolyl-	9)	53	76–78/12	
<i>m</i> -Tolyl-	9)	86	79–82/12	
<i>p</i> -Tolyl-	9)	78	77–80/10	
2.4.6-Trimethyl-phenyl-		58	74–76/1	
<i>m</i> -Chlor-phenyl-		72	83–85/8	
<i>p</i> -Chlor-phenyl-	9, 10)	88	85–86/8	
<i>m</i> -Hydroxy-phenyl-	11)	32		35–36
<i>p</i> -Hydroxy-phenyl-	11)	18		
<i>m</i> -Methoxy-phenyl-		63	68–70/1	
<i>p</i> -Methoxy-phenyl-	12)	77		35.5–36.2
<i>p</i> -Äthoxy-phenyl-	13)	55	75–77/1	
<i>p</i> -Nitro-phenyl-	8)	76		70–71
<i>p</i> -Dimethylamino-phenyl-	14)	39		43–44

Analytischer Nachweis und Bestimmung von Alkyl- und Aryl-aziden

Man führt die Reaktion zweckmäßigerweise in der von R. HUISGEN und I. UGI¹⁾ angegebenen Apparatur durch.

Eine eingewogene Probe von 100–500 mg wird in 35 ccm Methylglykol gelöst und im Reaktionsgefäß auf -10° gebracht. Dann wird die Lösung von 3 g Arsenik und 8 g Kaliumhydroxyd in 15 ccm 50-proz. wäbr. Methylglykol in die gerührte Azidlösung eingespritzt. Beim Erwärmen auf $0-40^{\circ}$ kommt die Reaktion in Gang. Nach Beendigung der Reaktion kühlt man wieder auf -10° ab und liest an der angeschlossenen Gasbürette die entwickelte Stickstoffmenge ab.

Kinetik der Reduktion von Alkyl- und Aryl-aziden durch überschüssiges Arsenit

50–55 ccm einer Lösung von Arsenik und Kaliumhydroxyd in 65-proz. wäbr. Methylglykol werden in thermostatisiertem Reaktionsgefäß einer geschlossenen Apparatur¹⁾ vorgelegt. Nach Einstellen des Temperaturgleichgewichtes spritzt man die Lösung einer eingewogenen Menge Azids in 5 ccm Methylglykol in die heftig gerührte Lösung des Reduktionsmittels ein. Der Verlauf der Stickstoffentwicklung wird gasvolumetrisch in 20–40 Ablesungen bestimmt, die man graphisch nach dem Gesetz erster Ordnung auswertet. Es wurden 1–2 Parallelmessungen durchgeführt.

Kinetik der Reduktion von Phenylazid durch eine äquivalente Menge Arsenit

Phenylazid wird, wie oben beschrieben, bei 0° in Gegenwart von überschüss. Kaliumhydroxyd mit einer äquiv. Menge Arsenit umgesetzt. Die Messungen werden nach dem Gesetz zweiter Ordnung graphisch ausgewertet.

9) P. K. DUTT, H. R. WHITEHEAD und A. WORMALL, J. chem. Soc. [London] **119**, 2088 [1921].

10) P. GRIESS, J. prakt. Chem. [I] **101**, 82 [1867].

11) M. O. FORSTER und H. E. FIERZ, J. chem. Soc. [London] **91**, 859 [1907].

12) H. RUPE und K. v. MAJEWSKI, Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 3405 [1900].

13) O. DIMROTH, M. EBLE und W. GRUHL, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 2390 [1907].

14) S. MAFFEI und A. M. RIVOLTA, Gazz. chim. ital. **84**, 750 [1954].

Beispiel: Konzentration des Phenylazids = Arsenitkonzentration: 0.047 (0.099) [Mol/kg], Gesamtalkalikonzentration: 2.25 (4.54) [Mol/kg], $k_2 = 0.0051$ (0.0139) [Mol⁻¹ kg sec⁻¹], Stickstoffausb. 100.6 (100.1) % d. Th.

Kinetik der Reduktion von Phenylazid mit Natriumsulfid

Die Versuche wurden analog der Reduktion mit Arsenit durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt Tab. 4.

Tab. 4. Reduktion von Phenylazid mit Natriumsulfid bei 0° in 65-proz. Methylglykol

Konzentration des Phenylazids (Mol/kg)	0.0622	0.0557	0.0554
Sulfidkonzentration (Mol/kg)	0.304	0.293	0.284
Gesamtalkalikonzentration (Mol NaOH/kg)	0.608	1.212	1.776
Pseudomonomolekulare RG-Konstante $k_1 \cdot 10^4$	8.76	15.6	26.6
Stickstoffausbeute in % d. Th.	99.5	100.7	99.8

Reduktion von Phenylazid mit Kaliumstannit

Analog den Versuchen mit Arsenit und Sulfid wird Phenylazid (0.0407 Mol/kg) bei -20° mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd (1.253 Mol/kg) und Kaliumstannit (0.286 Mol/kg) in 65-proz. wäßr. Methylglykol umgesetzt. Bereits nach 30 sec haben sich ca. 98 % der abgegebenen Stickstoffmenge entwickelt. Die Stickstoffausb. beträgt 97 % d. Th.

FRANZ BAUMGÄRTNER, ERNST OTTO FISCHER und URSULA ZAHN

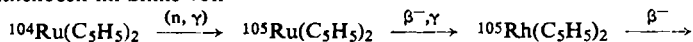
Über Aromatenkomplexe von Metallen, XXI¹⁾

Di-cyclopentadienyl-rhodium(II) durch Elementumwandlung aus Di-cyclopentadienyl-ruthenium(II)

Aus dem Laboratorium für Technische Physik der Technischen Hochschule München*) und dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität München

(Eingegangen am 16. Juli 1958)

Es wird über den Nachweis der Existenz des ungeladenen Di-cyclopentadienyl-rhodiums(II), $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, berichtet, das sich durch Neutronenbestrahlung aus Ruthenocen im Sinne von



bildet. Die Verbindung ist erwartungsgemäß sublimierbar und oxydationsempfindlich.

F. PANETH hat erstmals durch Anwendung radioaktiver Metallisotope die Existenz bis dahin unbekannter Verbindungen wie etwa PbH_4 , BiH_3 und PoH_2 bewiesen²⁾.

*) Jetzt Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule München.

1) XX. Mittel.: E. O. FISCHER und S. SCHREINER, Chem. Ber. 91, 2213 [1958].

2) Vgl. hierzu F. PANETH, Radioelements as Indicators, Cornell University Press 1928.