

Mitteilung aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Lettlands
in Riga (Ostland)

Über die Azide der organischen Basen

Von A. Cīrulis und M. Straumanis

(Eingegangen am 8. Juni 1942)

Die älteren Arbeiten

Für unsere Arbeit über die komplexen Azide des Kupfers waren eine Reihe von Aziden organischer Basen notwendig. Diese wurden von uns dargestellt, mehrere von ihnen dabei erstmalig. Die Eigenschaften der neuen Verbindungen sollen hier deshalb beschrieben werden.

Bei der Literaturdurchsicht stellte es sich heraus, daß folgende Azide schon beschrieben sind: NH_4N_3 , $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HN}_3$ durch Curtius¹⁾, $\text{CH}_3\text{NH}_3 \cdot \text{N}_3$ durch Mandala²⁾, die Tetramethyl-, Tetraäthyl- und Tetrapropylammoniumazide durch Hantsch³⁾ und die Azide von Alkaloiden durch Pommerehne⁴⁾. Letzterer stellte dabei Verbindungen der Stickstoffwasserstoffsäure mit folgenden organischen Basen her: Strychnin, Brucin, Codein und Morphin. Wie ersichtlich, ist die Zahl der bekannten Azide nicht groß. Die Zahl der von uns dargestellten organischen Azide beträgt 21, sie sind in der Zusammenfassung noch besonders genannt.

¹⁾ Th. Curtius, Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 3341 (1891).

²⁾ E. Oliveri Mandala, Gazz. Chim. Ital. 43, I, 540.

³⁾ A. Hantsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1349 (1933).

⁴⁾ H. Pommerehne, Arch. d. Pharm. 236, 479; C. II, 1898, 1134.

Die Eigenschaften und die Darstellung der Azide organischer Basen

Zum Zwecke der Darstellung der Azide können diese nach ihrer Stabilität in drei Gruppen eingeteilt werden:

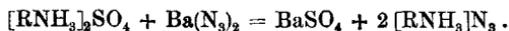
Zur ersten gehören die beständigsten, die sich zugleich auch durch ihre verhältnismäßig kleine Flüchtigkeit auszeichnen, z. B. die Azide des Amidoguanidins, des Guanidins, des „Nitrons“ und andere. Diese können sehr gut durch Verdampfen der wäßrigen Lösungen in Form trockner Krystalle erhalten werden, ohne daß dabei Zersetzung oder Verflüchtigung eintritt.

In die zweite Gruppe können die stark flüchtigen eingereiht werden, so z. B. die Azide der aliphatischen Mono- und Diamine, das Benzylaminazid und andere. Zwar verflüchtigen sie sich beim Einengen der Lösung anfangs wenig; mit steigender Konzentration des Salzes nimmt aber die Verflüchtigung zu, so daß bei längerer Dauer manche der Azide fast vollständig verschwinden. Es gelang deshalb schwer, solche Verbindungen und mit nur kleinen Ausbeuten in trockenem Zustande zu isolieren. Ihr Bestehen in einer wäßrigen Lösung lag aber außer Zweifel, da sie sich durch alle charakteristischen Reaktionen nachweisen ließen.

Zur dritten Gruppe gehören zuletzt diejenigen, die nur in wäßrigen Lösungen in Gegenwart von einem großen Überschuß von Stickstoffwasserstoffsäure existenzfähig sind. Es sind das die Azide aller schwachen organischen Basen, z. B. die des Chinolins, Anilins, Pyridins usw. Diese Verbindungen sind so unbeständig, daß sie sich beim Eindampfen vollständig zersetzen, wobei die Stickstoffwasserstoffsäure sich verflüchtigt und fast reines Amin übrig bleibt. Die Lösungen dieser Azide weisen deshalb die Reaktionen der Bestandteile auf. In festem Zustande konnten sie nicht erhalten werden.

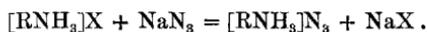
Die Azide der ersten zwei Gruppen ließen sich nach drei Methoden darstellen:

1. Durch Umsetzung des Sulfats der betreffenden Base mit einer äquivalenten Menge von Bariumazid:



Das Sulfat wird abfiltriert und die wäßrige Lösung auf einem Wasserbad bis zur Krystallisation des Salzes eingedampft. Die Methode ist unbequem, da das Sulfat desamins und das Bariumazid herzustellen sind; außerdem müssen genau äquivalente Mengen eingewogen werden, um die Anwesenheit von Ba²⁺ oder SO₄²⁻ im Endprodukt zu vermeiden.

2. Deshalb ist zweitens die Methode von Müller¹⁾, die damals zur Synthese des Ammoniumazids verwandt wurde, schon viel bequemer; irgendein Salz der Ausgangsbasis wird mit Natriumazid in Gegenwart von Wasser erwärmt, es destilliert hierbei das Salz über und krystallisiert im Auffanggefäß:



3. Es ist aber am vorteilhaftesten, in die freie Base, der einige Tropfen Lackmus zugegeben sind, reine Stickstoffwasserstoffsäure in großem Überschuß hinein zu destillieren.

Beim Einengen der Lösung verflüchtigt sich die Säure und das Salz krystallisiert aus. Auf diese Weise wurde die Mehrzahl der weiter unten beschriebenen Verbindungen erhalten.

Alle erstmalig hergestellten Azide der organischen Basen sind krystalline Stoffe, manche von ihnen krystallisieren in schönen borsäureähnlichen Tafeln. Obgleich mehrere von ihnen stark flüchtig sind, können sie doch in verschlossenen Gefäßen gut aufbewahrt werden. Einige sind auch hygroskopisch. Mit Ausnahme des „Nitronazids“ lösen sie sich alle gut in Wasser, in Alkohol jedoch nicht alle. Die Dämpfe der Verbindungen sind giftig, rufen Kopfschmerzen und Angstgefühl hervor. Beim Kochen mit stärkeren Säuren entweicht Stickstoffwasserstoffsäure, beim Einwirken von Basen das entsprechende Amin.

Was die explosiven Eigenschaften betrifft, so konnten diese an den zu beschreibenden Verbindungen nicht nachgewiesen werden; offenbar wird die Brisanz der Stickstoffwasserstoffsäure durch das schwere organische Radikal vollständig abgedämpft. Die Verbindungen verbrennen ruhig in

¹⁾ E. Müller, Z. Schieß- u. Sprengstoffwesen [2] 44 (1937).

der Flamme und explodieren nicht beim Hämmern auf dem Ambos. In keinem Fall konnte auch die Explosion unter einem 1 kg - Fallhammer (Höhe $h = 1$ m) festgestellt werden. Eine Detonation wurde auch nicht durch Bleiazid hervorgerufen: 1 g der Substanz, in Gewehrhülsen eingefüllt, mit unmittelbar darauf gelegtem PbN_6 (0,3 g), detonierten bei der Detonation des Bleiazids nicht. Die zu beschreibenden Azide sind deshalb nicht als Sprengstoffe zu betrachten.

Das Methylaminazid: $[\text{CH}_3\text{NH}_2]\text{N}_3$

Ogleich die Verbindung schon von Mandala nach seiner Methode mit $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ hergestellt worden ist, soll sie hier noch erwähnt werden, weil sie sich bequem auch nach den Methoden 2 und 3 erhalten läßt.

Eine Mischung, bestehend aus 10 g $[\text{CH}_3\text{NH}_2]\text{Cl}$, 10 g NaN_3 , 1 ccm 33% -igen Methylamins in Wasser und 20 ccm Wasser wurden mit einer kleinen Flamme auf 100—150°C erwärmt. Es destillierte dabei eine konzentrierte wäßrige Methylaminazidlösung über. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade bis zum Erscheinen weißer Dämpfe eingengt und dann kristallisieren gelassen. Die Krystalle ließen sich gut durch Absaugen von der Lösung trennen und wurden dann im Exsiccator getrocknet. Ausbeute 5 g (Präp. 1). Schmp. 140°C.

Zu noch besseren Resultaten gelangten wir durch Verwendung der dritten Methode: in einen Erlenmeyer-Kolben mit 10 g 33% -iger wäßriger Methylaminlösung, der ein Tropfen Lackmuslösung zugegeben war, wurde Stickstoffwasserstoffsäure so lange hineindestilliert, bis der Indicator die Übergangsfarbe zeigte. Dann wurde die Lösung wie schon beschrieben weiter bearbeitet. Ausbeute 5 g (Präp. 2). Schmp. 140°C (scharf). Die Analysen zeigten, daß ein fast vollständig reines Präparat vorlag.

$[\text{CH}_3\text{NH}_2]\text{N}_3$	Ber.	CH_3NH_2	41,92	HN_3	58,09
	Gef. Präp. 1	„	42,25	„	57,41
	„ Präp. 2	„	42,34	„	57,60

Weiter unten folgen die erstmalig dargestellten Verbindungen.

1. Äthylaminazid: $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3]\text{N}_3$

Zu 10 g 33%-iger Äthylaminlösung in Wasser wurde HN_3 (hergestellt aus NaN_3 und H_2SO_4) so lange hinzudestilliert, bis sich eine schwach saure Reaktion einstellte; es erfolgt dabei eine intensive Absorption. Die Flüssigkeit wurde dann auf dem Wasserbad stark eingedampft und im Exsiccator stehen gelassen. Nach längerer Zeit bildeten sich gelbliche Krystalle, die filtriert und im Exsiccator getrocknet wurden. Die Krystalle sind sehr flüchtig, hygroskopisch und giftig. Schmp. 65°C .

$[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3]\text{N}_3$	Ber.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	51,14	HN_3	48,86
	Gef.	„	50,20	„	47,24

Die geringen Unterschiede in der Analyse sind auf anhaftendes Wasser zurückzuführen, da die Krystalle nicht im vollständig trockenem Zustande erhalten werden konnten.

2. n-Propylaminazid: $[\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3]\text{N}_3$

10 g n-Propylaminazid wurden ebenso hergestellt wie Präparat 1. Die Krystallisation dauerte allerdings einen Monat. Die Krystalle wurden dann auf einer Nutsche schnell von der Mutterlauge abgesogen und im Exsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute nur 2 g, da das Salz äußerst flüchtig und hygroskopisch ist. Es krystallisiert in farblosen Tafeln, die sich leicht in Alkohol, schwerer in Äther lösen.

$[\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2]\text{N}_3$	Ber.	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	57,86	HN_3	42,14
	Gef.	„	57,51	„	42,17

3. n-Buthylaminazid: $[\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3]\text{N}_3$

5 g n-Buthylamin „Kahlbaum“ wurden mit 20 g Wasser verdünnt und dann weiter, wie schon bei anderen Präparaten beschrieben, bearbeitet. Das Trocknen im Exsiccator dauerte einen Monat. Ausbeute: 7 g. Schmp. 85°C . Die Krystalle wurden in Form weißer, glänzender Blättchen erhalten. Sie sind nicht hygroskopisch, aber flüchtig und giftig. In der Flamme schmilzt das Präparat, verbrennt aber dann ruhig.

$[\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3]\text{N}_3$	Ber.	Amin	62,95	HN_3	37,05
	Gef.	Präp. 1	„ 62,85	„	36,84
	„	„ 2	„ 62,65	„	36,72

4. Isobuthylaminazid: $[\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2]\text{N}_3$

Aus 5 g Amin wurden bei gleichem Arbeitsgang 6,5 g Isobuthylaminazid in schönen, breiten, weißen Plättchen erhalten. Diese lösen sich in Wasser, schwerer aber in Alkohol. Schmp. 115°C .

$[\text{iso C}_4\text{H}_9\text{NH}_2]\text{N}_3$	Ber.	Amin	62,95	HN_3	37,05
	Gef.	Präp. 1	„	62,01	„ 36,85
		„ 2	„	63,00	„ 37,16

5. Allylaminazid: $[\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NH}_2]\text{N}_3$

5 g Allylamin „Kahlbaum“ wurden mit Wasser verdünnt und in schon bekannter Weise weiter behandelt. Die Krystallisation erfolgte aber nur, nachdem die Lösung einen Monat im Exsiccator gelegen hatte. Die erhaltenen weißen Krystallnadeln sind jedoch sehr flüchtig (in der Wärme), sehr giftig, hygroskopisch und übelriechend. Die Ausbeute war klein: etwa 1 g.

$[\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2]\text{N}_3$	Ber.	Amin	57,00	HN_3	49,00
	Gef.	„	56,73	„	42,85

6. Dimethylaminazid: $[\text{CH}_3\text{>NH}_2]\text{N}_3$

Auf die gleiche Weise wie früher wurden 25 g 33%-igen Dimethylamins bearbeitet. Ausbeute: 12 g an feinen, farblosen, sehr hygroskopischen Krystallen. Schmp. 74°C , sublimieren leicht, gut löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, unlöslich in Benzol und Chloroform.

$[\text{CH}_3\text{>NH}_2]\text{N}_3$	Ber.	Amin	51,14	HN_3	48,86
	Gef.	„	50,23	„	48,23

7. Diäthylaminazid: $[\text{C}_2\text{H}_5\text{>NH}_2]\text{N}_3$

Die Eigenschaften dieser Verbindung sind sehr ähnlich den der vorhergehenden. Die geschmolzenen Kryställchen werden an der Luft gelb, durch Berühren mit Eisen — infolge der Bildung von $\text{Fe}(\text{N}_3)_2$ — rot. Schmp. 48°C .

$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{N}_3$	Ber.	Amin	62,95	HN_3	37,05
	Gef.	„	62,64	„	36,36

8. Di-n-propylaminazid: $[\text{C}_3\text{H}_7\text{>NH}_2]\text{N}_3$

Läßt sich aus dem entsprechenden Amin durch Neutralisation mit HN_3 erhalten. Wird die stark eingeeengte Lösung mit einem Uhrglas

überdeckt und gelinde erwärmt, so sublimiert die Verbindung. Beim Erkalten krystallisieren gelbliche Plättchen aus der Lösung, die hygroskopisch sind. Durch vorsichtiges Sublimieren in einer Retorte kann die Verbindung in ganz farblosen Plättchen erhalten werden. Löslich in Alkohol, unlöslich in Chloroform. Schmp. 101° C.

$[(C_3H_7)_2NH_2]N_3$	Ber. Amin 70,15	HN_3 29,85
	Gef. „ 69,85	„ 28,90

9. Di-n-buthylaminazid: $[C_4H_9 > NH_2]N_3$

Die Krystalle dieser Verbindung erhält man auf gleiche Weise in Form farbloser hygroskopischer Plättchen, die sehr gut löslich in Wasser und Alkohol sind. Schmp. 143° C, wobei die Verbindung sich verflüchtigt.

$[(C_4H_9)_2NH_2]N_3$	Ber. Amin 75,00	HN_3 25,00
	Gef. „ 75,12	„ 24,88

Da das Amin nicht quantitativ überdestilliert werden konnte, so wurde dessen Menge aus der Differenz berechnet.

10. Diisobuthylaminazid: $[(C_4H_9)_2NH_2]N_3$

In allen Eigenschaften sehr ähnlich dem eben beschriebenen Präparat. Sehr leicht löslich in Wasser. Schmelzpunkt unter Sublimation bei 135° C.

$[(C_4H_9)_2NH_2]N_3$	Ber. Amin 75,00	HN_3 25,00
	Gef. „ 75,30 (Differenz)	„ 24,70

11. Di-isoamylaminazid: $[C_5H_{11} > NH_2]N_3$

Beim Erkalten des mit HN_3 neutralisierten und eingedampften Amins krystallisieren durchsichtige Blättchen. Das über konz. H_2SO_4 getrocknete Präparat besaß einen Schmp. 176° C. Bei der Bestimmung verflüchtigte sich das Präparat.

$[(C_5H_{11})_2NH_2]N_3$	Ber. Amin 78,49	HN_3 21,51
	Gef. „ 78,69 (nach der Differenz)	„ 21,31

12. Äthylendiaminazid: $[CH_2NH_2]_2(N_3)_2$

Äthylendiamin wird mit HN_3 neutralisiert und zur Krystallisation gebracht. Die gebildete Verbindung krystallisierte in farblosen Nadeln,

die sich gut in Wasser, schlecht in Alkohol und in Äther sich fast gar nicht lösten. Schmp. 172° C u. Zers.

$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{NH}_3 \end{array} \right] (\text{N}_3)_2$	Ber. Amin	41,12		HN ₃	58,88
	Gef. „	41,34 (nach der Differenz)		„	58,68

13. Propylendiaminazid:
$$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CHNH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2\text{NH}_3 \end{array} \right] (\text{N}_3)_2$$

5 g Propylendiamin der Firma „Fraenkel und Landau“ wurden wie oben bearbeitet. Das erhaltene Präparat krystallisierte in farblosen Plättchen, die sehr leicht in Wasser löslich waren, schwer löslich in Methanol, fast unlöslich in absolutem Alkohol und Äther. Ausbeute: 2 g. Schmp. 166° C unter Gasentwicklung. Wie in diesem, so auch im vorigen Fall wurde ein normales Salz erhalten:

$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CHNH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{NH}_3 \end{array} \right] (\text{N}_3)_2$	Ber. Amin	46,26	HN ₃	53,74	N	69,98
	Gef. „	46,40	„	53,60	„	69,50
(nach d. Differenz)						

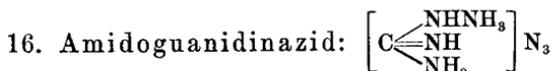
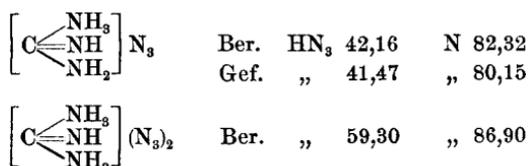
14. Diamidopropanolazid:
$$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NH}_3 \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{NH}_3 \end{array} \right] (\text{N}_3)_2$$

Beim Arbeiten nach der bisherigen Methode erhält man beim Abkühlen der eingeeengten Lösung bis zu 5 cm lange durchsichtige Krystallnadeln. Schmp. 115° C. Die Analyse zeigt, daß man es mit einem normalen Salz zu tun hatte:

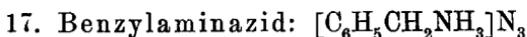
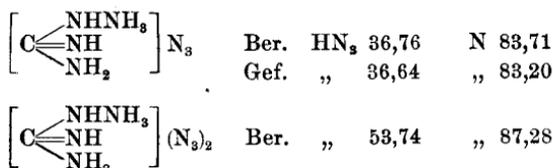
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NH}_3 \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{NH}_3 \end{array} \right] (\text{N}_3)_2$	Ber. Amin	51,16	HN ₃	48,84	N	63,62
	Gef. „	52,19	„	47,81	„	62,75
(nach d. Differenz)						

15. Guanidinazid:
$$\left[\text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_3 \\ \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{array} \right] \text{N}_3$$

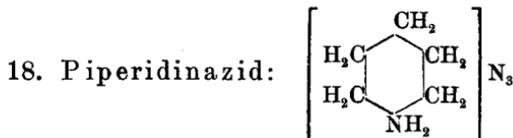
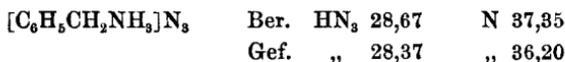
5 g Guanidinbicarbonat wurden in HN₃ vollständig gelöst. Nach dem Einengen auf dem Wasserbade erstarrte das Ganze zu einer festen krystallinen Masse, die bei 100° C 5 Stunden lang getrocknet wurde. Schmp. 46° C, verbrennt in der Flamme mit schwachem Zischen, zersetzt sich beim Glühen unter Entwicklung eines weißen Rauches. Die Verbindung ist nicht flüchtig, aber etwas hygroskopisch. Aus der Analyse folgt, daß diese ein primäres Salz ist:



5 g Amidoguanidinbicarbonat wurden in Wasser aufgeschlämmt und HN₃ so lange hineindestilliert, bis sich alles auflöste und sich Kohlensäure nicht mehr entwickelte. Beim Erkalten der eingedampften Lösung bildeten sich große, etwas bräunliche, sechseckige Krystalle. Schmp. 123° C, verbrennen in der Flamme mit Zischen. Auch hier liegt die Verbindung als primäres Salz vor:



Beim Eindampfen des mit HN₃ neutralisierten Benzylamins bilden sich schöne Kryställchen in Form von Plättchen oder Nadeln in großen Mengen. Schwer löslich in Wasser, gut in Alkohol und Methanol. Schmp. 157° C., die Krystalle verflüchtigen sich dabei schnell. Sie entzünden sich ziemlich leicht und verbrennen ruhig.

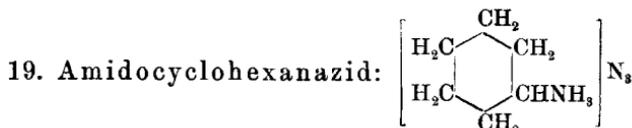


Dieses Salz versuchte schon früher Pommerehne¹⁾ darzustellen, jedoch ohne Erfolg. Durch Neutralisation der Base mit HN₃ und nachträglichem starken Eindampfen konnte das Salz als gelbliche krystalline

¹⁾ Vgl. Anm. ⁴⁾, S. 65.

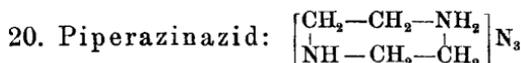
Masse erhalten werden; gut löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther. Es wurde versucht, durch Hinzufügen von Äther zur alkoholischen Lösung die Verbindung auszufällen, doch gelang das nicht, da sich der Äther in der alkoholischen Lösung nicht löste. Die kristalline Masse wurde deshalb von der Mutterlauge abgesogen und längere Zeit im Exsiccator getrocknet. Die Kristalle waren sehr hygroskopisch, schmolzen bei etwa 60° C und ihre Zusammensetzung entsprach nicht genau der theoretischen, was auch in Anbetracht der beschriebenen Eigenschaften verständlich ist:

$[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2]\text{N}_3$	Ber. HN_3	33,59	N	43,74
	Gef. „	32,61	„	41,32



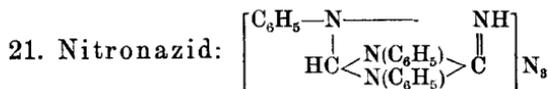
Die Verbindung wurde in üblicher Weise hergestellt, doch war die Ausbeute nur 50%, da das Azid sehr flüchtig und sehr gut in Wasser löslich ist. Die gelblichen Kristallplättchen besaßen einen Schmp. 112–113° C und lösten sich gut auch in Alkohol und Äther.

$[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3]\text{N}_3$	Ber. HN_3	30,26	N	39,43
	Gef. Präp. 1 „	29,03	„	38,95
	„ „ 2 „	30,17	„	39,20



Aus Piperazin „Fraenkel und Landau“ wurde in üblicher Weise die obige Verbindung in langen, farblosen Nadeln hergestellt. Schmelzpunkt 180–181° C. Die Analyse zeigt, daß sich hierbei nur das primäre Salz gebildet hat.

$[\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_2]\text{N}_3$	Ber. HN_3	33,34	N	54,25
	Gef. Präp. 1 „	32,88	„	52,95
	„ „ 2 „	33,12	„	53,01
$[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_3](\text{N}_3)_2$	Ber. „	50,00	„	65,12



2 g 1,4-Diphenyl-end-anilo-dihydrotriazol „Kahibaum“ wurden bei 70° C in einer möglichst kleinen Menge 2n- CH_3COOH (~ 20 ccm) gelöst und dann eine konz. Natriumazidlösung, 2 g NaN_3 enthaltend, hinzu-

gegeben. Beim Abkühlen scheidete sich ein weißer, feinkrystalliner Niederschlag aus, der sich schwer in Wasser und Alkohol löste. Ein Überschuß an Essigsäure ist möglichst zu vermeiden, da sonst eine Verbindung krystallisiert, die zu wenig HN_3 enthält (Präp. 1). Bessere Resultate konnten durch einfaches Übergießen der feingepulverten gelben Base mit einem großen Überschuß von Stickstoffwasserstoffsäure erzielt werden (Präp. 2). Das trockene Präparat zersetzt sich unter Schwärzung schon bei 160°C ; beim Kochen mit Essigsäure entwickelt sich HN_3 ; beim Einwirken mit NaOH wird das „Nitron“ zurückgewonnen.

$[\text{C}_2, \text{H}_{17}, \text{N}_4] \text{Nr}$	Ber.	HN_3	12,12	N	27,60
	Gef.	Präp. 1	„	9,75	„ 25,30
	„	„ 2	„	11,85	„ 26,20

Versuche mit anderen organischen Basen

Nach der Neutralisation von Monoäthanolamin mit Stickstoffwasserstoffsäure und Eindampfen erhält man eine sirupartige Flüssigkeit, aus der beim Abkühlen die Verbindung nicht krystallisierte, auch nach einem einmonatigen Stehen im Exsiccator nicht. Offenbar befand sich das Salz in Lösung, konnte aber in krystallinem Zustande nicht isoliert werden.

Dasselbe wiederholte sich auch beim Gebrauch des Trimethyl- und des Triäthylamins als Basen. Auch hier erschienen keine Krystalle, die Flüssigkeit verflüchtigte sich aber beim stärkeren Einengen unter Zersetzung vollständig, was am starken Geruch der Amine zu erkennen war.

Ein dickes Öl erhält man auch, wenn man eine mit Stickstoffwasserstoffsäure versetzte Lösung von Cholin einengt. Krystallisation erfolgte auch nach 2 Monaten nicht.

Weitere Versuche wurden mit Triäthanolamin, Anilin, m-Chloranilin, Methyl- und Dimethylanilin durch deren Auflösen in einem Überschuß von Stickstoffwasserstoffsäure angesetzt. Bei starkem Eindampfen der Lösungen konnte das Azidion nicht mehr nachgewiesen werden. Offenbar hydrolysieren sich die gebildeten Verbindungen sehr weitgehend, zersetzen und verflüchtigen sich aber vollständig bei erhöhter Temperatur beim Eindampfen der Lösungen:



Zusammenfassung

Es wurden die Darstellungsmethoden und Eigenschaften folgender 21 neuer Verbindungen von organischen Basen mit Stickstoffwasserstoffsäure beschrieben:

Nr.	Verbindung	Schmp. ° C	Nr.	Verbindung	Schmp. ° C
1	Athylaminazid	65	11	Di-isoamylaminazid	176
2	n-Propylaminazid	verflüchtigt sich	12	Äthylendiaminazid	172
3	n-Buthylaminazid	85	13	Propylendiaminazid	166
4	Isobuthylaminazid	115	14	Diamidopropanolazid	115
5	Allylaminazid	verflüchtigt sich	15	Guanidinazid	46
6	Dimethylaminazid	74	16	Amidoguanidinazid	123
7	Diäthylaminazid	48	17	Benzylaminazid	157
8	Di-n-propylaminazid	101	18	Piperidinazid	60
9	Di-n-buthylaminazid	143	19	Amidocyclohexanazid	112—113
10	Di-isobuthylaminazid	135	20	Piperazinazid	180—181
			21	„Nitronazid“	160

Alle diese Verbindungen sind krystalline Stoffe, meistens weiß und können nicht als Sprengstoffe betrachtet werden.