

II. Über die Amide der Salpeter-, Chlor-, Jod- und Essigsäure

Von GOTTFRIED BECK

Wie in der vorhergehenden Arbeit erwähnt wurde, gelang es durch theoretische Überlegungen geleitet die Amido-, Imido- und Nitriloderivate der Salpeter-, Chlor-, Jod- und Essigsäure darzustellen. Das Prinzip der Herstellung besteht darin, auf Metallamide oder Nitride, die in geeigneten indifferenten organischen Lösungsmittel suspendiert sind, die Anhydride von Säuren einwirken zu lassen. Der Vorgang dieser Salzbildung ist also ganz analog der Anlagerung von Säureanhydriden an Basenanhydride oder an Hydroxyde. Den Nitriden bzw. Amiden namentlich der stark basischen Metalle ist also eine gewisse Basizität zuzuschreiben.

Am einfachsten gestaltet sich die Darstellung der Amido- und Imidoacetate, sie sind auch die am wenigsten beständigen. Beim Eintragen von fein pulverisiertem Natriumamid unter guter Kühlung in Essigsäureanhydrid, das mit Tetrachlorkohlenstoff verdünnt ist, fällt eine kristallinische Verbindung aus, die auf 1 Mol Amid 1 Mol Essigsäureanhydrid angelagert hat.

3,66 g NaNH_2 ergaben 12,97 g $\text{Na}[\text{NH}_2(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]$ statt der berechneten 13,06 g.

Die Beständigkeit der Verbindung ist gering, ähnlich wie diejenige der Carbamate. Schon in Wasser zerfällt sie in Acetat und Azetamid, das durch Überführen in die Quecksilberverbindung nachgewiesen werden kann. Die Lösung erstarrt nämlich auf Zusatz von Sublimat zu einer Gallerte von Mercuriazetamid. Beim Erhitzen des Natriumsalzes sublimiert bei 120—170° Azetamid ab. Daß aber doch eine schwache Bindung vorliegt, beweist der Umstand, daß die Verbindung im stöchiometrischen Verhältnis ausfällt, während Azetamid in einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Tetrachlorkohlenstoff löslich ist.

Was die Bezeichnung Amidoessigsäure betrifft, so ist diese vielleicht etwas verwirrend, und es wäre zu wünschen, daß für Glykokoll nur die Bezeichnung Aminoessigsäure beibehalten würde.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Lithiumnitrid erhält man ein Gemisch von Lithiumimido- und Amidoacetat. Die Reaktion ist viel träger als beim Natriumamid, und man muß durch öfteres Verreiben der gebildeten Salzmassen den Angriff des Essigsäureanhydrids erleichtern. Es ist aber schwer, infolge Unlöslichkeit der Komponenten die Reaktion bis zum vollständigen Verschwinden des Lithiumnitrids zu führen, selbst bei einer Einwirkungs-dauer von mehreren Tagen.

Es wurden 0,0597 g Lithiumnitrid mit Essigsäureanhydrid behandelt. Das Lithiumnitrid wurde durch Erhitzen von Lithium im Stickstoffstrom in einem Eisenschiffchen erhalten und enthielt noch von der Darstellungsweise 0,0084 g Eisenoxyd. Nach der Auflösung des gebildeten Lithiumimidoacetats in Wasser wurde das aus unverändertem Lithiumnitrid gebildete Ammoniak und Lithiumhydroxyd zurücktitriert mit 1,5 cm³ 1/10 n-HCl, entsprechend 0,0013 g Lithiumnitrid. Es hatten also 0,0500 g Lithiumnitrid mit Essigsäureanhydrid reagiert. Die Zunahme betrug 0,245 g Anhydrid, während das Imidoacetat 0,295 g verlangt. Das Lithiumnitrid hat also 1,7 Mol Essigsäureanhydrid angelagert. Die innersten um die Lithiumnitridpartikelchen liegenden Teile waren offenbar nur bis zum Amidoacetat azetiert worden. Mit Calciumamid reagiert Essigsäureanhydrid ganz analog, während Magnesiumnitrid nicht angegriffen wird. Das Lithiumimidoacetat $\text{Li}_3[\text{N}_2(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]$ gibt mit Sublimatlösung keine Gallerte, mit NESTLER's Reagens schon in der Kälte einen gelben Niederschlag.

Recht beständig gegen Hydrolyse ist dagegen die Amidojod-säure, dafür zeichnet sich ihr Ammoniumsalz durch enorme Explosivität aus. Man erhält diese Verbindung durch Eintragen von ganz trockenem Jodpentoxyd in verflüssigtes Ammoniak. Es scheint vorerst keine Reaktion einzutreten, erst wenn man das Reaktionsprodukt aus der Kältemischung herausnimmt, beobachtet man beim Wegsieden des Ammoniaks eine gelbliche Verfärbung des Jodpentoxydes. Hat sich die Substanz auf 0°C erwärmt, erkennbar am Schmelzen des Eises am Gefäß, so beginnt sich die gelbe Substanz an den Rändern braun zu färben, wahrscheinlich infolge Bildung von Jodstickstoff, denn kurz darauf erfolgt ohne irgendwelchen äußeren Anlaß heftigste Explosion unter Ausstoßen einer violetten Jodwolke¹⁾. Das sich wahrscheinlich bildende Ammoniumamidojodat

¹⁾ Dem Experimentierenden wurde auf 2 1/2 m Distanz, als 0,2 g Ammoniumamidojodat im ruhigliegenden Reagenzglas explodierten ein Äderchen im Auge

zerfällt offenbar schon bei 0°C intramolekular in Wasser- und Jodstickstoff und die hierbei freiwerdende Energie bewirkt die Explosion.

Beständiger als das Ammoniumsalz ist das Natriumamidojodat. Man erhält es, wenn man zugleich mit Jodpentoxyd auch Natriumamid in verflüssigtes Ammoniak einträgt. Da aber sowohl das Jodpentoxyd wie auch das Natriumamidojodat in Ammoniak unlöslich ist, gelingt es nicht die Umsetzung vollständig zu gestalten und beim nachherigen Behandeln der Substanz mit Wasser erhält man Natriumamidojodat neben Natriumjodat nur in schlechter Ausbeute. Mit NESTLER'S Reagens läßt sich das Ammoniak der Amidojodsäure nicht nachweisen, auch nicht nach kurzem Erhitzen der alkalischen Lösung. Kurzes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bewirkt aber Hydrolyse in Jodsäure und Ammoniak, das mit NESTLER'S Reagens leicht nachgewiesen werden kann. Ein Versuch der quantitativen Bestimmung ergab ein Verhältnis von $J_2O_5 : NH_3$ wie 3 : 1, doch sind die Analysenresultate nicht sicher, da in den geringen Mengen, die infolge der schlechten Ausbeuten ausfielen, die Abwesenheit von Jodat nicht gewährleistet werden konnte. In verdünnter Schwefelsäure wurden 0,04760 g Substanz hydrolysiert, mit Kaliumjodid die Jodsäure zu Jod reduziert, das bei der Titration 8,55 cm³ n/10-Thio-sulfat verbrauchte. Gefunden wurden 0,0238 g J_2O_5 . Das durch Kochen von 0,0560 g Substanz mit verdünnter Schwefelsäure abgespaltene Ammoniak wurde nesslerisiert. Als Standart diente eine Lösung von 17,5 mg Ammoniumchlorid, entsprechend 5,56 mg Ammoniak in 150 cm³ Wasser. Die Testlösung erwies sich als rund 11 mal schwächer, enthielt demnach 0,55—0,50 mg NH_3 . Das Molverhältnis NH_3 zu J_2O_5 ergibt sich 1 : 2,6 bis 2,9.

Am besten zugänglich sind die Salze der Amido- und Nitrilo-salpetersäure. Zur Darstellung von Amidonitrat verwendet man eine Lösung von Stickstoffdioxyd in Tetrachlorkohlenstoff. In kleinen Anteilen füge man in kurzen Abständen fein pulverisiertes Natriumamid zur NO_2 -Lösung. Es erfolgt jedesmal heftige Reaktion mit lebhaftem Funkensprühen und Ausstoßen von weißen Nebeln, während sich die Additionsverbindung absetzt. Die Zersetzung des Amidonitrats ist geringer als man bei der Heftigkeit der Reaktion vermutet. Versucht man die Reaktion zu mildern, indem man das Natriumamid mit Tetrachlorkohlenstoff mischt (es schwimmt infolge seines spezifischen

durch feine Splitterchen zerschnitten. Ein anderes Splitterchen drang bis halb in die Hornhaut hinein. Das Gehör war während zwei Tagen beeinträchtigt. Glasgefäße in der näheren Umgebung wurden zertrümmert.

Gewichts von 1,39 auf diesem), so findet kaum Vereinigung statt. Nach Abfiltrieren und Lösen in Wasser enthält die Verbindung wahrscheinlich noch Amidonitrit, erkennbar daran, daß Permanganat zu Manganat reduziert wird, und die angesäuerte Lösung die Diazo-reaktion gibt. Nach längerem Stehen ist aber das Amidonitrit verschwunden (oxydiert), denn obige Reaktionen fallen negativ aus. In einem Versuch addierten 0,550 g NaNH_2 1,20 g N_2O_4 , statt der für $\text{Na}(\text{NH}_2\text{N}_2\text{O}_4)$ berechneten 1,29 g. Es entsteht offenbar ein Gemisch von $\text{Na}(\text{NH}_2\text{N}_2\text{O}_3)$ und $\text{Na}(\text{NH}_2\text{N}_2\text{O}_5)$. In der Kälte ist selbst nach Ansäuern und wieder Alkalisieren kein Ammoniak nachweisbar. Beim Kochen wird jedoch die freie Amidosalpetersäure hydrolysiert. Mit Nitron fällt in essigsaurer Lösung ein amorpher Niederschlag, der allmählich in Nadeln übergeht. Mit Diphenylaminschwefelsäure färbt sich die Substanz intensiv blau.

Zur Darstellung von Nitrilonitrat läßt man eine Lösung von Stickstoffdioxid in Tetrachlorkohlenstoff längere Zeit auf Lithiumnitrid einwirken, wobei eine ständige Gasentwicklung zu beobachten ist. Da im Endprodukt kein Nitrit auch nach Hydrolyse nachweisbar ist, handelt es sich offenbar um NO , das nach der Formel



entsteht, wie man ja auch bei der Neutralisation von N_2O_3 mit Lauge NO -Entwicklung beobachten kann. Die Reaktion geht anfänglich ziemlich heftig vor sich, es dauert jedoch sehr lange, bis sie zu Ende gegangen ist, da das Nitrilonitrat die Lithiumnitridpartikelchen umhüllt und vor weiterer Einwirkung schützt.

0,230 g Lithiumnitrid, das noch 0,008 g Eisenoxyd enthielt, addiert nach 3 Wochen unter beträchtlicher Volumvermehrung 1,118 g N_2O_5 . Im Produkt war kein Nitrit nachweisbar, es enthielt aber noch viel unverändertes Nitrid. Von der gut gemischten Substanz wurden 82,2 mg in Wasser gelöst und das entstandene Lithiumhydroxyd und das Ammoniak titrimetrisch bestimmt. Es wurden 5,7 cm^3 n/10-Salzsäure verbraucht, entsprechend 5,0 mg Li_3N . Umgerechnet auf die 1,348 g Substanz ergibt das 0,0820 g Li_3N . Von den 0,230 g Lithiumnitrid kamen also nur 0,140 g zur Reaktion mit 1,118 g = 2,6 Mol N_2O_5 . Infolge der Unlöslichkeit der verschiedenen Substanzen in Tetrachlorkohlenstoff konnten die inneren Lithiumnitridpartikelchen wahrscheinlich nur bis zum Imidonitrat nitriert werden. In wäßriger Lösung gibt das Lithiumnitrilonitrat $\text{Li}_3(\text{N}_3\text{N}_2\text{O}_5)$ mit Nitron sofort einen Niederschlag in Form der für das Nitron-

nitrat charakteristischen Nadelbüschel. Es verhält sich wie das Nitrilsulfonat, das in Wasser spontan in Imidosulfonat und Schwefelsäure zerfällt. Mit konzentrierter Schwefelsäure wird das Nitrilnitrat vollständig zersetzt in Ammoniumsulfat und Salpetersäure, die mit Diphenylamin- oder Brucinschwefelsäure leicht nachgewiesen werden kann. Nitrit läßt sich nicht nachweisen. Fällungsreaktionen: keine mit K, Na, Rb, Ba, Tl, Pb, Hg^{II}, Fe^{III}, TI^{III} fällt gelb, Ag nur gering, weiß und lichtempfindlich.

Natriumamidochlorat erhält man durch Auflösen von Chlordioxyd in Tetrachlorkohlenstoff und Eintragen von fein pulverisiertem Natriumamid in kleinen Anteilen. Die wäßrige Lösung gibt, falls kein Ammoniak von unzersetztem Natriumamid da ist, keinen Niederschlag mit NESTLER's Reagens. Erst beim Erhitzen oder nach Ansäuern und wieder Alkalisieren fällt das Reagens einen gelben Niederschlag. Silbernitrat gibt einen mikrokristallinen in Essigsäure unlöslichen Niederschlag.

Ein Versuch Amidoperchlorate aus Nitrosylperchlorat darzustellen mißlang. Bei der Einwirkung dieser Verbindung auf flüssiges Ammoniak färbte sich dieses anfänglich schön rot, auf weiteren Zusatz entfärbte sich das Ammoniak und nach dessen Verflüchtigung ließen sich nur Nitrit und Perchlorat nachweisen. Es war allerdings nicht gelungen, das Nitrosylperchlorat über Phosphorpentoxyd vollständig zu entwässern. Es enthielt immer noch ein Molekül Wasser, so daß obiges Resultat verständlich erscheint.

Magnesiumnitrid zeigt bereits so schwach „basische“ Eigenschaften, daß es ohne Veränderung zu erleiden mit Essigsäureanhydrid gekocht werden kann, nicht einmal mit rauchender Schwefelsäure verändert es sich. Dagegen tritt Reaktion mit Chromtrioxyd ein, das in Pyridin oder Azeton gelöst ist. Es scheiden sich rotbraune Reaktionsprodukte ab, aus denen sich aber keine definierten Verbindungen isolieren lassen.

Über die Konstitution der Amidosäuren ist zu bemerken, daß sie als Koordinationsverbindungen aufzufassen sind im Sinne der WERNER'schen Theorie und nicht als Valenzverbindungen. WERNER¹⁾ selbst läßt die Frage offen, ob die Amidosulfonsäure als Additionsverbindung $O_2S \cdot NH_2$ oder als Valenzverbindung $O_2S \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$ zu betrachten sei. Bei den Amido- bzw. Nitrilosalpetersäure ist kein

¹⁾ A. WERNER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie 4. Aufl., S. 184, 185.

Zweifel möglich, daß es sich um Koordinationsverbindungen handelt. Bei der Amidosalpetersäure müßte man sonst einen Zerfall in Nitramid und Salpetersäure annehmen: $\text{H}_3\text{NN}_2\text{O}_5 \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{HNO}_3 \\ \text{H}_2\text{NNO}_2 \end{array} \right\}$ und man müßte in alkalischem Medium einen Zerfall des Nitramids in N_2O und H_2O erwarten, was nicht beobachtet werden kann. Diesen Zerfall treffen wir beim Natriumamidoacetat an, das sich in Wasser in Natriumacetat und Azetamid zersetzt. Das dem Kaliumnitrilsulfonat $\text{K}_3(\text{N} \ 3 \ \text{SO}_3)$ analoge Lithiumnitrilonitrat $\text{Li}_3(\text{N} \ 3 \ \text{N}_2\text{O}_5)$ oder das Imidonitrat $\text{Li}_3(\text{N} \ 2 \ \text{N}_2\text{O}_5)$ wären mit Hauptvalenzen schwierig zu deuten.

Ebenso ist das von JACOBSON¹⁾ durch Einwirkung von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak auf Molybdäntrioxyd erhaltene und als $\text{KN}:\text{MoO}(\text{OK})_2$ beschriebene Amidomolybdat als $\text{K}_3(\text{NMoO}_3)$ zu formulieren, und analog die von A. ROSENHEIM und JAKOBSON²⁾ gefundenen Ammoniumsalze der Imidochrom-, Molybdän- und Wolframsäure als



In Analogie zu den Amidosulfonaten wären diese Salze besser als Diammoniumamidochromate usw. zu bezeichnen und als Imidomolybdate Stoffe von der Zusammensetzung $\text{Me}_2(\text{N} \ 2 \ \text{MoO}_3)$ zu benennen, entsprechend den Imidosulfonaten $\text{K}_2(\text{N} \ 2 \ \text{SO}_3)$ und $\text{K}_3(\text{N} \ 2 \ \text{SO}_3)$. Die von EPHRAIM und BECK³⁾ aufgefundene Verbindung $\text{NH}_4(\text{NH}_2 \ 2 \ \text{V}_2\text{O}_5)$ könnte man als Ammoniumimidovanadat auffassen, wenn nicht Kondensation zu einer höheren Vanadinsäure vorliegt.

¹⁾ F. JAKOBSON, Diss. Berlin 1906; vgl. ABEGG, Handb. d. anorg. Chem. Bd. IV, 1. Abt., 2. Hälfte, S. 650.

²⁾ A. ROSENHEIM u. F. JAKOBSON, Z. anorg. Chem. 50 (1906), 297.

³⁾ F. EPHRAIM u. G. BECK, Helv. chim. Acta 9 (1926), 51.

Bern, Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. April 1937.