

Reaktionen mit dem Stickstoff-Isotop ^{15}N

Von Prof. Dr. KLAUS CLUSIUS¹⁾

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich

Das stabile Stickstoff-Isotop ^{15}N läßt sich verhältnismäßig einfach anreichern und in reaktionsfähige Grundverbindungen überführen. Da der ^{15}N nicht austauschfreudig ist und nicht nur massenspektroskopisch, sondern auch UV-spektroskopisch bestimmt werden kann, ist das Arbeiten mit ^{15}N heute relativ einfach. Es wird gezeigt, wie der Reaktionsverlauf zahlreicher grundlegender Umsetzungen, bes. der organischen Chemie, mit Hilfe von ^{15}N geprüft wurde und neue Kenntnisse über die tatsächlichen Bindungsverhältnisse erhalten werden konnten.

Einleitung

1.) Von allen vier „organogenen“ Elementen, Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff sind stabile und radioaktive Isotope bekannt. So besitzt der Chemiker in dem radioaktiven Isotop ^{14}C ein Element von geradezu idealen Eigenschaften, da es leicht nachweisbar ist und bei einer Halbwertszeit von 5568 ± 30 Jahren für Laboratoriumsversuche doch praktisch als stabil anzusehen ist. Tritium mit einer Halbwertszeit von $12,1 \pm 0,5$ Jahren ist für Untersuchungen mit Wasserstoff noch gut geeignet, obwohl meist das stabile Deuterium verwendet wird, das bequemer zugänglich ist. Dagegen scheiden wegen ihrer zu kurzen Lebensdauer die radioaktiven Isotope des Sauerstoffs und Stickstoffs für chemische Zwecke wohl immer aus. Hier bleibt man auf die stabilen Isotope angewiesen, wie für Stickstoff aus folgender Zusammenstellung hervorgeht (Tabelle 1).

Isotop	^{14}N	^{15}N	^{16}N	^{17}N
Halbwertszeit Strahlung	$10,13 \pm 0,10$ min β^+	stabil keine	stabil keine	$7,35 \pm 0,05$ sec β^-, γ

Tabelle 1
Eigenschaften der Stickstoff-Isotope

2.) Obwohl der natürliche Stickstoff neben

99,63 % ^{14}N nur 0,37 % ^{15}N

enthält, bedeutet die Seltenheit des schweren Isotops keine Erschwernis. Durch das chemische Austauschverfahren von Urey läßt sich ^{15}N weit anreichern und im Trennrohr sogar rein darstellen²⁾. Das Material fällt dabei in Form von Ammoniumsalzen, meist als Ammoniumnitrat, oder als Stickstoff-Gas an. Für viele Untersuchungen genügt es vollauf, mit Verbindungen zu arbeiten, in denen das Isotop etwa auf das 10fache, d. h. auf 3 bis 4 Atom% ^{15}N angereichert ist. Da diese geringen Konzentrationen nicht im Handel sind, spalten wir gewöhnlich käufliche Präparate mit 30–60% ^{15}N in einer Trennrohranlage in hochprozentiges, bzw. reines $^{15}\text{N}_2$ und 3 proz. Abfall, der ein vorzügliches Ausgangsmaterial für chemische Arbeiten abgibt.

Merkmale der ^{15}N -Chemie

Die ^{15}N -Forschung wird durch einige Besonderheiten der Stickstoff-Chemie außerordentlich erleichtert.

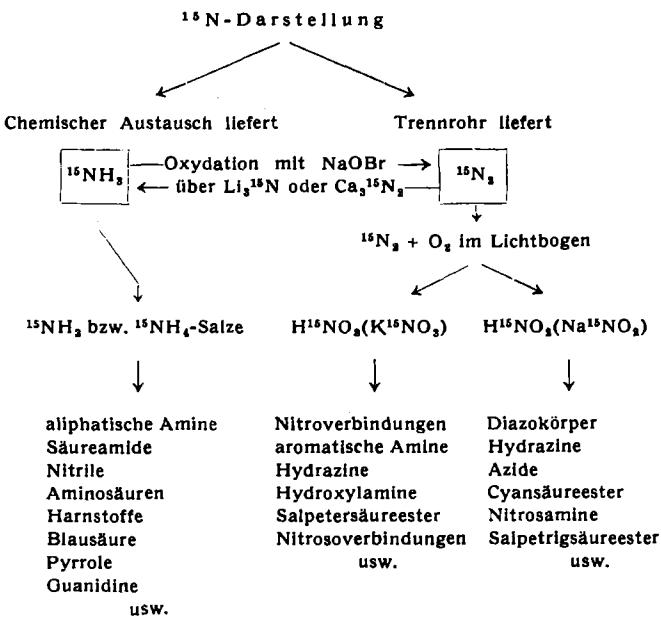
1.) Zunächst ist dieses Element überhaupt nicht austauschfreudig. Während man beim Arbeiten mit schwerem Wasserstoff und Sauerstoff meist die Luftfeuchtigkeit peinlich ausschließen muß und beim Sauerstoff noch die sehr erschwerende Austauschmöglichkeit mit

Glas, dem bevorzugten Werkstoff des Chemikers, schon bei wenig erhöhter Temperatur ins Auge zu fassen hat, gibt es ähnliche Schwierigkeiten beim Stickstoff nicht. Alle seine Verbindungen können ausnahmslos, soweit wir heute wissen, an der Luft hergestellt und aufbewahrt werden, ohne daß trotz der dauernden Umspülung mit gewöhnlichem Stickstoff ein Austausch des schweren Isotops eintritt.

2.) Von größter Bedeutung ist es, daß viele Vertreter aus dem Heer der organischen Stickstoff-Verbindungen direkt oder über wenige Zwischenstufen darstellbar sind, wenn nur einige wenige anorganische Verbindungen vorliegen:

- Ammoniak (oder ein Ammoniumsalz)
- Salpetersäure (oder ein Nitrat)
- Salpetrig Säure (oder ein Nitrit).

Stehen diese Verbindungen zur Verfügung, so liegt der Zugang zur ^{15}N -Chemie weit offen, wie folgender Überblick veranschaulicht:



Unser erster Schritt bestand daher darin, Verfahren zur Herstellung dieser drei Verbindungen und zu ihrer wechselseitigen Umwandlung zu entwickeln, die dem Arbeiten mit ^{15}N angepaßt sind. Ganz im Gegensatz zu der umständlichen Isotopenchemie des Wasserstoffs, Kohlenstoffs und Sauerstoffs sind beim schweren Stickstoff die Ansprüche an das synthetische Können des Chemikers bescheiden. Alle notwendigen Synthesen lassen sich fast immer nach den Vorschriften von P. Griess, E. Fischer,

¹⁾ Erweiterte und ergänzte Fassung eines Vortrags, der am 19. 5. 1952 anlässlich des Europäischen Treffens für Chemische Technik in Frankfurt a. M. über die in Zürich ausgeführten Arbeiten mit schwerem Stickstoff gehalten wurde.
²⁾ Literatur bei K. Clusius, Helv. Chim. Acta 33, 2134 [1950].

Th. Curtius, J. Thiele, E. Bamberger, A. Angeli, H. Wieland, H. Staudinger u. a. vornehmen, die schon vor Jahrzehnten ausgearbeitet wurden. Dadurch kommt man in die Lage Aufgaben anzupacken, welche die genannten Meister der Stickstoff-Chemie zwar klar gesehen haben, deren Bewältigung aber mit den Mitteln der klassischen organischen Chemie unmöglich war.

3.) Analytisch läßt sich ^{15}N im Stickstoff-Gas im Massenspektrometer und optisch im Bandenspektrum nachweisen und quantitativ bestimmen. Gewöhnlich nehmen wir 0,5 bis 1 mg N_2 , doch reichen nötigenfalls auch 30–50 γ. Die Vorbereitung zur Isotopen-Analyse läuft schließlich stets auf die definierte Umwandlung der Substanz in Stickstoff hinaus. Sehr erwünscht ist dabei das Auftreten von Ammoniak als Zwischenstufe, das als Ammoniumchlorid bequem aufbewahrt und durch Hochvakuumsublimation schon in kleinen Mengen tadellos gereinigt werden kann. Es darf daher als ein glücklicher Umstand gelten, daß Stickstoff-haltige Körper im Gegensatz zu dem Geschehen in der Kohlenstoffchemie durch Totalreduktion öfter in gut trennbare Verbindungen — Stickstoff, Ammoniak, kjeldahlisierbare aliphatische und aromatische Amine u. dgl. — gespalten werden, die leicht weiter zu verarbeiten sind. Gelegentlich tritt Distickoxyd auf, das durch Glühen mit Wasserstoff zu Stickstoff reduziert werden muß. Andere Stickoxyde bilden wegen ihrer Verwandelbarkeit in Salpetersäure und deren Reduktion zu Ammoniak nach *Devarda* keine Schwierigkeiten. Tritt elementarer Stickstoff auf, so benutzt man reinen Wasserstoff als Trägeratmosphäre, manchmal auch reines Kohlendioxyd. Letzteres kann mit flüssigem N_2 ausgefroren werden, während man beim Wasserstoff den abgespaltenen Stickstoff mit flüssigem H_2 kondensiert. Überhaupt erleichtert flüssiger Wasserstoff das Arbeiten in der ^{15}N -Chemie ungemein. Weiter gehört die Anwendung der Hochvakuumtechnik zu den selbstverständlichen Voraussetzungen für derartige Untersuchungen.

Synthese von $^{15}\text{NH}_3$, H^{15}NO_3 und H^{15}NO .

1.) $^{15}\text{NH}_3$

Beim *Urey*-Verfahren liegt der schwere Stickstoff bereits als Ammonium-Ion vor, während beim Trennrohr-Stickstoff-Gas anfällt. Letzteres absorbiert man durch grobe, blanke Calcium-Späne, die in einer aus nahtlosem Stahlrohr zusammengeschweißten Stahlretorte liegen (Bild 1). Auf den stählernen Hals ist ein kurzer Messingkühler

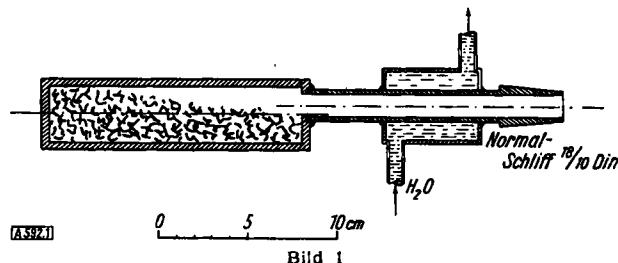


Bild 1
Stahlretorte zur Herstellung von Ca^{15}N_3 und Li^{15}N

zum Schutze des Normalschliffs weich aufgelötet. Die Füllung wird im Vakuum bei 200 bis 300 °C kurz ausgeheizt, worauf man den Stickstoff zuläßt, der rasch quantitativ absorbiert wird. Das körnige schwärzliche Reaktionsprodukt läßt sich leicht losstochern, in einen Schliffkolben schütten und mit zugetropftem Wasser zersetzen.

Trockenes $^{15}\text{NH}_3$ -Gas erhält man am bequemsten, wenn man das Nitrid in einem reichlich bemessenen, evakuierten Rundkolben mit 95% der nach



berechneten Wassermenge umsetzt. Diese befindet sich entgast in einem dünnwandigen, abgeschmolzenen Röhrchen, das durch Schütteln zertrümmt wird. Man arbeitet das Gas auf, wenn der Inhalt nach öfterem Umschwenken in einigen Tagen staubtrocken geworden ist. Trockenes $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gewinnt man durch Zulassen von $^{15}\text{NH}_3$ zu entgaster H_2SO_4 in einem Schliffröhrchen. Der Umsatz ist auch ohne Röhren quantitativ, da bei den eigentümlichen Verhältnissen der Oberflächenspannung infolge der großen Reaktionswärme die Säure zwischen Glaswand und Salz vorkriecht und immer wieder neue Oberfläche freigibt. Auf gleichem Wege kann manches andere Salz erhalten werden, z. B. $\text{CH}_3\text{COO}^{15}\text{NH}_4$ unmittelbar in dem Bombenrohr, in dem man es etwa auf Acetamid weiterverarbeitet. Bequem ist so auch $\text{CD}_3\text{COO}^{15}\text{ND}_4$ zugänglich, das wegen des D-Austausches nicht aus wässriger Lösung gewonnen werden kann.

An die Stelle des Calciums kann Lithium zur Bindung des Stickstoffs treten, doch schmilzt es durch die Reaktionswärme in der Stahlretorte zusammen, so daß sein Nitrid nicht leicht entfernt werden kann. Die Zersetzung muß dann im Stahlgefäß vorgenommen werden, was unbequem ist.

Ein etwaiger Stickstoff-Gehalt der Metalle ist stets zu beachten. Bei niederprozentigen ^{15}N -Gehalten darf er nach analytischer Kontrolle in Kauf genommen werden. Hochprozentige ^{15}N -Produkte oder gar reines $^{15}\text{NH}_3$ bereitet man jedoch besser durch Reduktion von Nitrat mit Stickstoff-freier Devarda-Legierung.

Gelegentlich ist der umgekehrte Vorgang erwünscht, bei dem Ammonium-Verbindungen in gasförmigen Stickstoff überführt werden. Man erreicht ihn am einfachsten durch nasse Oxydation mit Hypobromit-Lauge in dem in Bild 2 rechts unten skizzierten Entwickler. Das Ammoniumsalz, z. B. Ammoniumchlorid liegt in dem evakuierten Schliffkolben A, auf den ein 20 cm langer Füllkörper turm M aufgesetzt ist. Hygrokopische Ammoniumsalze, wie $^{16}\text{NH}_4\text{NO}_3$, gibt man besser in konzentrierter Lösung durch den Hahntrichter C zu. Die Lauge (80 g NaOH in Wasser gelöst werden auf 1 l aufgefüllt und bei 5 °C mit 25 cm³ Br₂ versetzt) rieselt von B aus über die Glasperlen hinunter und zerstört den dem entwickelten Stickstoff beigegebenen Ammoniak. Im Gegensatz zu einer verbreiteten, aber unbegründeten Ansicht ist der so entwickelte Stickstoff nicht rein, sondern enthält etwa 2% Distickoxyd³). Letztere stören nicht, wenn das Gas auf Nitrat oder Nitrit verarbeitet wird, so daß dann eine Kühlung der mit Glaswolle beschickten Ausfrierfalle D mit Trockeneis genügt; andernfalls muß flüssige Luft genommen werden. Der trockene Stickstoff strömt durch das Bullerventil 5 in die evakuierte Apparatur. Durch den Hahn 4 können der Entwickler und Waschturm zunächst evakuiert und späterhin die letzten Gasreste abgezogen werden.

Da Stickstoff mit flüssiger Luft nicht kondensierbar ist, bewegt man ihn in den Vakuumapparaturen mit Hilfe von gekühlter Adsorptionskohle oder am bequemsten durch Kondensation mit flüssigem Wasserstoff.

2.) H^{15}NO_3 und Kalium(^{15}N)nitrat

Zur Herstellung dieser Verbindungen ist der klassische Weg der Stickstoff-Verbrennung im Hochspannungs-Lichtbogen besonders geeignet (s. Bild 2)⁴). Wir benutzen einen Transformator von 30 KV, der über einen Variactrafo unmittelbar am 220 Volt ~ Netz liegt und bei einem Sekundärstrom von 30 mAmp. einen 12 cm langen vertikalen

³) K. Clusius u. G. Rechnitz, Helv. Chim. Acta 36, 59 [1953].

⁴) K. Clusius u. H. Hürlzeler, ebenda 35, 1103 [1952].

Bogen hergibt. Die Elektroden $R_{1,2}$ bestehen aus 2 mm dickem Nickeldraht. Die obere ist an einem isolierten Handgriff befestigt und durch eine Stopfbuchse eingeführt, so daß sie nach der Zündung auf die richtige Länge von der unteren entfernt werden kann. Im Bogen reagieren etwa 2% des Gemisches ab. Sie werden im erhitzten Gas konvektiv durch die Kolorimeterröhre K, die zur Beurteilung des Umsatzes dient, in die Falle F transportiert und dort vorwiegend als $^{15}\text{N}_2\text{O}_4$ mit wenig $^{15}\text{N}_2\text{O}_3$ durch festes Kohlendioxyd ausgefroren. Der Stickstoff selbst

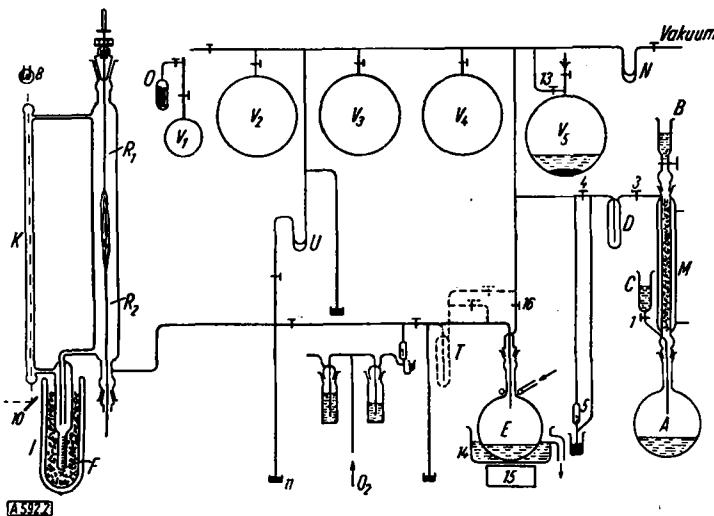


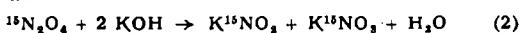
Bild 2

Anordnung zur Verbrennung von $^{15}\text{N}_2$ mit O_2 im Hochspannungslichtbogen zu $^{15}\text{N}_2\text{O}_4$ sowie zur Gewinnung von K^{15}NO_3 und $\text{Na}^{15}\text{NO}_3$

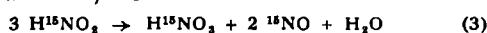
befindet sich in den Vorratskolben V_1 mit V_5 . Der nötige Sauerstoff wird bei O_2 aus einer Bombe zugelassen; er muß möglichst Argon-frei sein, da sich sonst das Edelgas im Verbrennungscyclus anreichert und ihn nach zunehmender Verschlechterung der Ausbeute schließlich lahmt. Für hochprozentige ^{15}N -Präparate stellen wir chemisch reinen Sauerstoff her, schon um keinen leichten Stickstoff einzuschleppen.

Das ausgefrorene $^{15}\text{N}_2\text{O}_4$ bildet einen dichten, nadeligen Filz, der die Konvektion herabsetzt und zeitweise in das Meßrohr von F hinuntergeschmolzen werden muß. Bei niederen ^{15}N -Konzentrationen benutzen wir daher eine Anordnung, bei der das $^{15}\text{N}_2\text{-O}_2$ -Gemisch mit einem Druckunterschied von 100 mm Hg durch eine vakuumdicht in ein Messinggehäuse eingelötete, elektrische Membranpumpe umgewälzt wird. Man friert dann das $^{15}\text{N}_2\text{O}_4$ zweckmäßig in einer leeren und einer zweiten mit Glaswolle beschickten Falle mit flüssigem Sauerstoff aus. In 8 Stunden werden so bis zu 50 g $^{15}\text{N}_2\text{O}_4$ gewonnen.

Zur Überführung in Nitrat läßt man das Tetroxyd in den evakuierten Kolben E strömen, der eine zur Neutralisation zunächst nicht ausreichende Menge 2,5-n-Kalilauge enthält. Die äußere Berieselungs-Kühlung ist dabei außer Betrieb gesetzt. Der Inhalt wird magnetisch gerührt. Die sich zunächst nach



bildende Nitrit-Nitrat-Lösung disproportioniert sich, sobald sie sauer wird, rasch nach

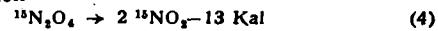


und wird durch Zufuhr von überschüssigem Sauerstoff bei 50 °C in wenigen Stunden vollständig in Nitrat verwandelt. Nach abschließender Neutralisierung ist K^{15}NO_3 jeder ^{15}N -Konzentration und Reinheit kristallisiert zu gewinnen. Ein geschickter Mitarbeiter erhält im Laufe von drei Wochen bis zu $1/4$ kg markiertes Nitrat.

H^{15}NO_3 (und Natrium(^{15}N)nitrit)

Schwieriger ist die verlustfreie Darstellung reinen Nitrits. Der klassische Weg der Reduktion einer Nitrat-Schmelze mit Blei bedingt stets ^{15}N -Verluste und liefert in kleinem Maßstab nur ein wenig reines, fast immer Nitrat-haltiges Produkt. Reines Nitrit erhält man in der eben beschriebenen Anordnung, wenn man folgende Gesichtspunkte berücksichtigt:

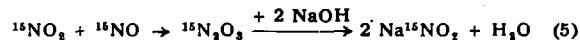
1.) Die in der Gleichung (2) beschriebene Reaktion wird bei kleiner $^{15}\text{N}_2\text{O}_4$ -Konzentration unterdrückt, da dann Dissoziation nach



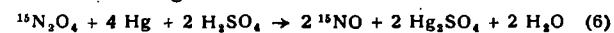
eintritt und $^{15}\text{NO}_2$ sich nur langsam umsetzt.

2.) Die Disproportionierung der salpetrigen Säure nach Gl. (3) wird durch hohe ^{15}NO -Konzentration, tiefe Temperatur und kleine H-Konzentration hintenangehalten.

Man arbeitet daher so, daß man durch ein Gaspolster von ^{15}NO das $^{15}\text{N}_2\text{O}_4$ zu gekühlter Natronlauge diffundieren läßt. Es reagiert dann praktisch ab nach



Dazu muß die Hälfte des gebildeten $^{15}\text{N}_2\text{O}_4$ zu ^{15}NO reduziert werden, was z. B. nach Lunge mit Quecksilber und Schwefelsäure geschieht:



Dieser Vorgang ist auf Bild 2 im Kolben V_5 angedeutet. Der gekühlte Kolben E wird mit einem kleinen Überschuß (~ 2%) von 8 n Natronlauge beschickt, evakuiert und mit ^{15}NO gefüllt. Weiteres ^{15}NO verdampft langsam aus dem Rohr U und belädt sich in der waschflaschartigen, geeignet temperierten Ausfrierertasche T mit $^{15}\text{N}_2\text{O}_4$ -Dampf, um in E im gewünschten Sinne (5) abzoreagieren. Beim Einengen in einer Platinschale erhält man leicht ganz reines $\text{Na}^{15}\text{NO}_3$, das bei 0 °C abgesaugt und mit 90 proz. eiskalten Methanol auf der Nutsche gewaschen wird. Die letzten Mutterlaugen werden nach dem Verdampfen des Methanols vorteilhaft auf Nitrat verarbeitet. Das Verfahren ist zahlreicher Varianten fähig, die im Original angegeben sind⁶⁾.

Der Besitz von reinem $\text{Na}^{15}\text{NO}_3$ ist gerade für die Isotopenchemie des Stickstoffs besonders wichtig. Zahlreiche Fragen des Verhaltens von „gepaartem“ Stickstoff, die in der Chemie der Diazoverbindungen, des Hydrazins, der Azide u. dergl. auftauchen, sind nur mit seiner Hilfe bearbeitbar.

Bandenspektroskopische ^{15}N -Analyse

Die ^{15}N -Konzentrationen werden gewöhnlich massenspektroskopisch mit Stickstoffgas bestimmt. Es ist jedoch gerade bei diesem Element möglich, in gewissem Umfang ohne ein solches Instrument auszukommen, falls ein guter UV-Spektralapparat mit einer Dispersion von 6 Å/mm bei 3150 Å verfügbar ist. Gestützt auf das Vorgehen von M. Hoch und H. R. Weisser wurde die Methode von Hürzeler in eine handliche und zuverlässige Form gebracht⁶⁾.

Das Ammoniumsalz muß als Chlorid vorliegen. Einige Milligramm davon werden in einem hochevakuierten Glühröhrchen über 1 g entgastes glühendes Kupferoxyd in Drahtform sublimiert. Der gebildete Stickstoff wird nach dem Ausfrieren von H_2O und NH_3 in kleine Entladeröhrchen aus Pyrexglas von 5 cm³ Inhalt mit kapillarem Mittelstück eingefüllt. Sie haben Außenelektroden und werden in einem luftgekühlten Paraffinölbad mit einem stabilisierten Hochfrequenzsender konstanter Leistung zum

⁶⁾ K. Clusius u. H. Hürzeler, Helv. Chim. Acta 35, 1103 [1952].

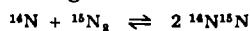
⁷⁾ M. Hoch u. H. R. Weisser, Helv. Chim. Acta 33, 2128 [1950]; H. Hürzeler, Dissertat. Zürich 1954.

Leuchten angeregt. Eine Kühlung ist notwendig, da heißes Pyrexglas für Luftstickstoff etwas durchlässig ist, so daß dann der ^{15}N -Gehalt nachweisbar während der Analyse laufend abnimmt. Das Spektrum wird mit einem Hilger „Large“ Quarzspektrographen auf Ilford *thin film halftone-Platten (backed)* aufgenommen. Diese werden mit Entwickler JD 13 bei 18 °C 3 min entwickelt und mit einem Mollischen Mikro-Photometer ausgewertet.

Auf jede Platte werden bei gleicher Belichtungszeit 20 Aufnahmen so exponiert, daß die Schwärzungen zwischen $S = 0,3$ und $S = 1,2$ liegen, was durch intermittenzfrei rotierende Sektoren bekannter Extinktion E erreicht wird. 6 Aufnahmen, über die Platte verteilt, werden ohne vorgeschalteten Sektor gemacht, um die Schwärzung S_2 des $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ -Bandenkopfes auszumessen. Die Schwärzung S_1 des $^{14}\text{N}_2$ -Bandenkopfes variiert mit der Extinktion nach

$$S_1 = \gamma \log \frac{i_1 t^p}{a} - \gamma E, \quad (7)$$

wobei i_1 die Intensität, t die Belichtungszeit und γ , p , a Konstanten des Schwarzschild'schen Gesetzes bedeuten. Man trägt nun S_1 als Funktion der Extinktion E des Sektors auf und erhält nach Gl. (7) eine Gerade, auf der man für den Mittelwert von S_2 die Extinktion $E(S_2)$ aufsucht. Letztere entspricht der Extinktion desjenigen Sektors, der die Intensität des Bandenkopfes von $^{14}\text{N}_2$ gleich der von $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ machen würde. Berücksichtigt man noch, daß im Entladerohr das Gleichgewicht



über die Atome eingestellt ist, so erhält man

$$\log \frac{[^{14}\text{N}]}{[^{15}\text{N}]} = \log 2 + E(S_2) \quad (7a)$$

Diese Beziehung gilt erfahrungsgemäß um so besser, je ähnlicher die beiden Isotopenkonzentrationen werden, da dann der Einfluß einer zusätzlichen Belichtung des Plattenuntergrundes durch falsches, von dem häufigeren Isotop herrührendes Streulicht praktisch wegfällt. Wir benutzen daher zur Ausschaltung dieser Komplikation in dem von uns viel gebrauchten Meßbereich von 0,37% ^{15}N (natürliche Häufigkeit) bis 3% ^{15}N eine empirische Eichkurve. Der durchschnittliche Fehler der Konzentrationsbestimmung beträgt etwa $\pm 2\%$ des Isotopengehalts an ^{15}N .

Das Verfahren hat folgende Voraussetzungen:

1. Die Extinktionen von Pyrexglas, Paraffinöl, der Quarzoptik usw. sind für beide Bandenköpfe gleich. Dies gilt stets mit ausreichender Genauigkeit, zumal sich die Wellenlängen nur um 3 Å unterscheiden.

2. Die Anregungswahrscheinlichkeit ist für $^{14}\text{N}_2$ dieselbe wie für $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ und die Rotationsfeinstruktur bleibt in den Bandenköpfen unaufgelöst.

3. Die Größen γ , a , p des Plattenmaterials sind auf ein und derselben Platte konstant. Diese Voraussetzung wird nie ganz erfüllt sein, da jede Platte systematische und statistische Fehler hat. Durch die erwähnte Wiederholung derselben Aufnahme an verschiedenen Stellen der Platte wird aber diese Veränderlichkeit ihrer Größe nach jedesmal kontrolliert und bei den auswertbaren Platten (d. h. ca. 90% aller Aufnahmen) herausgemittelt.

4.) Insbesondere wird die Zulässigkeit der linearen Interpolation durch die graphische Darstellung bei jeder Messung geprüft. Somit dient die photographische Platte lediglich als Nullinstrument und der Intensitätsvergleich wird auf eine rein mechanische Lichtmeßvorrichtung zurückgeführt.

Diese spektroskopische ^{15}N -Bestimmung ist in kurzer Zeit erlernbar, so daß alle Mitarbeiter bald ihre Analysen selbst auszuführen vermögen. Das Massenspektrometer

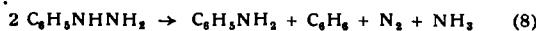
wird hin und wieder zu Kontrollzwecken verwendet, wobei uns Herr Dozent Dr. P. Baertschi-Basel wiederholt freundlichst als objektive Kontrollstelle beigestanden hat.

Ergebnisse

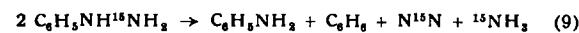
Die quantitativen Verhältnisse sind in der Isotopenchemie von ausschlaggebender Bedeutung und müssen daher im folgenden immer wieder herangezogen werden.

Spaltungen

1.) Phenylhydrazin zersetzt sich beim Destillieren unter Atmosphärendruck, besonders in Gegenwart von Kupfer oder dessen Verbindungen nach der Bruttogleichung:



Um die Verteilung des Stickstoffs in den Endprodukten zu erkennen, wurde markiertes Phenylhydrazin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^{15}\text{NH}_2$ zersetzt. Man erhält ein derartiges definierteres Präparat durch Diazotieren von gewöhnlichem Anilin mit $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ und Reduktion des Diazoniumsalzes zum Hydrazin. Die Disproportionierung in einer Wasserstoff-Atmosphäre liefert Produkte, deren Isotopenverteilung nach Tab. 2 genau auf die Beziehung stimmt⁷⁾:



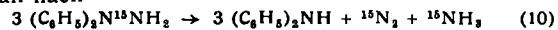
Es ist dies eine der seltenen Reaktionen, bei denen die aromatische $\equiv\text{C}-\text{N}$ -Bindung aufgeht, die sich gewöhnlich als außerordentlich fest erweist. Sicher verläuft jedoch die Reaktion komplizierter, als es die Bruttogleichung angibt.

Substanz	Durchschnittl. Gehalt Atom % ^{15}N	
	gefunden	berechnet nach Gl. 9
Phenylhydrazin	2,58	2,61 _s ($= \frac{0,37 + 4,86}{2}$)
Stickstoff	2,56	2,61 _s ($= \frac{0,37 + 4,86}{2}$)
Ammoniak	4,79	4,86 (wie im $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$)
Anilin	0,39	0,37 (normaler Stickstoff)

Tabelle 2

Isotopenanalysen zur Zersetzung von Phenylhydrazin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^{15}\text{NH}_2$ ($\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ mit 4,86% ^{15}N wurde zur Synthese verwendet)

2.) Überträgt man nämlich die thermische Disproportionierung auf N,N-Diphenylhydrazin, so erhält man ein anderes Bild⁸⁾. Das markierte Hydrazin $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^{15}\text{NH}_2$ ist durch Diazotieren von gewöhnlichem Diphenylamin mit $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ und anschließende Reduktion des Nitrosamins gut erhältlich. Man findet bei 270 °C einen quantitativen Zerfall nach



wie Tab. 3 zeigt. Der gasförmige Stickstoff stammt hier also anders als beim Phenylhydrazin ausschließlich von nicht am Benzol-Ring sitzenden Stickstoff her. Konnte man sich beim Phenylhydrazin mit der oberflächlichen Ansicht begnügen, daß der Umsatz formal dimolekular verläuft, so liegt diese Möglichkeit beim Diphenylhydrazin bestimmt nicht vor.

Substanz	Durchschnittl. Gehalt Atom % ^{15}N	
	gefunden	berechnet nach Gl. 10
Stickstoff	2,58	2,57
Ammoniak	2,48	2,57
Diphenylamin ..	0,37	0,37 (normaler Stickstoff)

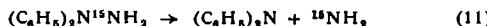
Tabelle 3

Isotopenanalysen zur Zersetzung von N,N-Diphenylhydrazin $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^{15}\text{NH}_2$ ($\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ mit 2,57% ^{15}N wurde zur Synthese verwendet)

⁷⁾ K. Clusius u. M. Hoch, Helv. Chim. Acta 33, 2122 [1950].

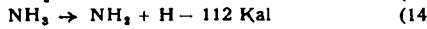
⁸⁾ K. Clusius u. M. Vecchi, ebenda 36, 933 [1953].

Vermutlich laufen diese und analoge Reaktionen über die von H. Wieland entdeckten Stickstoff-Radikale ab. Dabei wird die Reaktion entscheidend von der Tendenz der Radikale zur Wasserstoff-Aufnahme beherrscht, der sie unter den Versuchsbedingungen glatt nachgeben können. Man muß erwarten, daß die Reaktion in Gang kommt, sobald

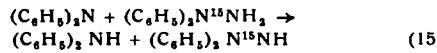


nach einer ausreichenden Radikalkonzentration vorliegt. Die Dissoziationswärme von Gl. (11) dürfte größer als die des Tetraphenylhydrazins (20 Kcal) und kleiner als die des Hydrazin (70 Kcal) sein.

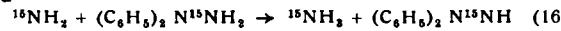
Freier Diaryl-Stickstoff stabilisiert sich bei Abwesenheit von Wasserstoff-Donatoren zu Diarylamin und N-aryliertem Phenazin, wie Wieland bei der Dissoziation des p-Tetraanisyl-Hydrazins gefunden hat. Im vorliegenden Fall nehmen nun der Diphenyl-Stickstoff und das Amin-Radikal sofort Wasserstoff aus dem Diphenylhydrazin auf. Energetisch ist dieser Verlauf gesichert, da die Aufnahme des dritten Wasserstoff-Atoms im Ammoniak von einer besonders großen Abnahme der freien Energie begleitet ist:



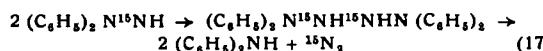
Da Entsprechendes für die Hydrierung des Diphenyl-Stickstoffs gilt und die Trennungsenergie eines H-Atoms aus dem Hydrazin-Rest sicher nur einen Bruchteil von 112 Kcal verlangt, laufen die Umsetzungen



und



mit positiver Wärmetönung ab. Vermutlich kommt dem Hydrazyl $(C_6H_5)_2N^{15}NH$ eine relativ große Beständigkeit zu. Denn es entspricht nach dem Hydrid-Verschiebungssatz dem Diphenyl-Stickoxyd $(C_6H_5)_2NO$, das sich sogar haltbar „in Substanz“ darstellen läßt. Zwei derartige Radikale können über ein Tetrazan-Derivat durch Protonenverschiebung Diphenylamin und Stickstoff liefern:

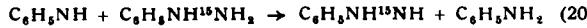


Die Summe der bimolekularen Gleichungen (11), (15), (16) und (17) liefert nun genau die beobachtete Bruttogleichung (10).

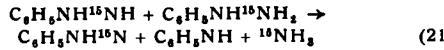
Folgerichtig wird man auch für die Phenylhydrazin-Spaltung einen entsprechenden Radikalmechanismus annehmen, bei dem das Hydrazyl-Radikal $(C_6H_5)_2N^{15}NH$ den Reaktionsablauf unterhält. Seine Bildung erfolgt nach



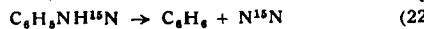
und



Darauf laufen die Gleichungen ab:



und unter Protonenverschiebung

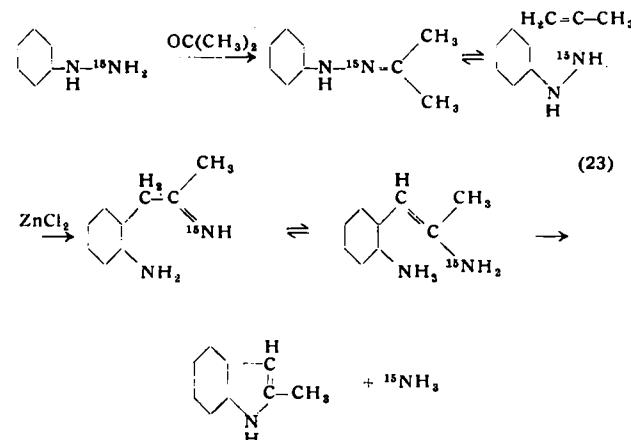


worauf nochmals Gl. (20) folgt, die das Hydrazyl-Radikal zurückliefert. Auch hier gibt die Reaktionsfolge die Bruttogleichung (9). Eine gewisse Prüfung des Mechanismus wird in Zukunft mit hochprozentigem $Na^{15}NO_2$ möglich sein, da die voranstehenden Anschauungen das Auftreten der Mischmoleköl $^{14}N^{15}N$ beim Zerfall des Phenylhydrazins und von $^{15}N_2$ bei dem des Diphenyl-Hydrazins fordern und die Möglichkeit von Gleichgewichtsmischungen wie $\frac{1}{4}^{14}N_2 + \frac{1}{2}^{14}N^{15}N + \frac{1}{4}^{15}N_2$ u. dergl. nicht zulassen.

Ringschlüsse

1.) Aus ω,ω' -Diaminen bilden sich unter Austritt von Ammoniak leicht 5- und 6-gliedrige Heterocyclen. Auf diesen Reaktionstyp lassen sich einige Ringschlüsse zurückführen, die lange rätselhaft anmuteten. Die Markierung mit ^{15}N lehrt bisher durchweg, daß aliphatisch gebundener Stickstoff als Ammoniak abgespalten und bereits an einem Ringsystem haftender Stickstoff in den neu entstehenden heterocyclischen Ring eingebaut wird.

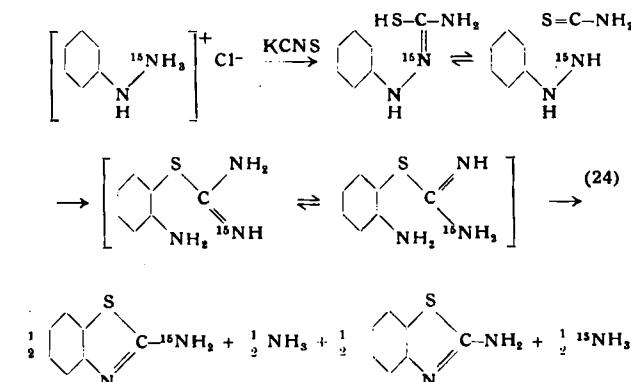
Robinson hat zuerst die Hypothese aufgestellt, daß die Fischersehe Indol-Bildung aus Phenylhydrazen über ein Diamin-Derivat verläuft. In Übereinstimmung mit dieser Ansicht liefert die Markierung mit ^{15}N folgende Schritte bei der Bildung von α -Methylindol (Tab. 4):



Substanz	Durchschnittl. Gehalt Atom % ^{15}N	
	gefunden	berechnet nach Schema 23
Phenylhydrazin .	1,43	1,43, $(= \frac{2,50 + 0,37}{2})$
α -Methyl-Indol .	0,37	0,37
Ammoniak	2,50	2,50

Tabelle 4
Isotopenanalysen zur α -Methylindol-Synthese. ($Na^{15}NO_2$ mit 2,50% ^{15}N wurde zur Synthese verwendet)

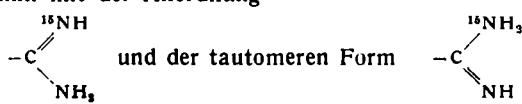
2.) Noch überzeugender ist die Isotopenverteilung bei der Synthese von 2-Aminobenzthiazol über 1-Phenylthiosemicarbazid mit dem Phenylhydrazin $C_6H_5NH^{15}NH_2^{10}$)



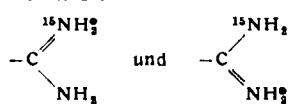
Wichtig ist dabei das in der zweiten Zeile angenommene desmotrope Gleichgewicht, das sich bei der Reaktionstemperatur von 130 °C rascher einstellt, als der Ringschluß

⁹⁾ C. F. Allen u. C. V. Wilson, J. Amer. chem. Soc. 65, 611 [1943].
¹⁰⁾ K. Clustius u. H. R. Weisser, Helv. Chim. Acta 35, 400 [1952].

abläuft. Da der energetische Unterschied zwischen dem Diamin mit der Anordnung



bzw. den mesomeren Formen



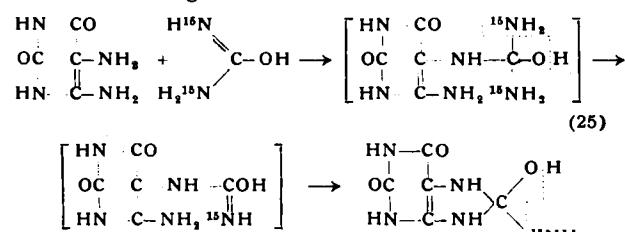
sicher klein gegen kT ist, verläuft für beide Formen die Cyclisierung gleich schnell und die in der letzten Zeile auftretenden Endprodukte bilden sich je zur Hälfte. Dies beweist Tab. 5.

Substanz	Durchschnittl. Gehalt Atom % ^{15}N gefunden	Durchschnittl. Gehalt Atom % ^{15}N berechnet nach Schema 24
Phenylyhydrazin	1,43	$1,43 = \frac{2,50 + 0,37}{2}$
1-Phenylthiosemicarbazid	1,07	$1,08 = \frac{2,50 + 2,037}{2}$
2-Aminobenzthiazol	0,90	$0,90 = \frac{2,50 + 3,037}{4}$
Ammoniak	1,40	$1,43 = \frac{2,50 + 0,37}{2}$

Tabelle 5

Isotopenanalysen der 2-Aminobenzthiazol-Synthese. ($\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ mit 2,50% ^{15}N wurde zur Synthese verwendet)

3.) Ähnlich ist wohl auch der Verlauf der Harnsäure-Synthese nach W. Traube aus 4,5-Diamino-uracil durch Erhitzen mit Harnstoff auf 170 °C aufzufassen¹¹). Das dabei intermediär anzunehmende 5-Carbamino-4-amino-2,6-dioxypyrimidin ist von Traube dargestellt worden und reagiert tatsächlich in folgender Weise:

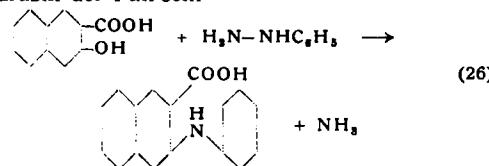


Die Isotopenanalysen stimmen völlig mit diesem Schema überein, wie die Tab. 6 zeigt. Es tritt also kein Stickstoff des Harnstoffs in die synthetisierte Harnsäure über.

Substanz	% ^{15}N
4,5-Diaminouracil	0,37
Harnstoff	2,35
Ammoniak	2,35
Harnsäure	0,37
Ausgangsmaterial	
aus der Synthese	

Tabelle 6
Isotopenanalysen zur Harnsäure-Synthese nach Traube

4.) Von besonderem Interesse mußten Versuche sein, bei denen zwei Ringsysteme um den Stickstoff in Wettbewerb treten. Dies wird z. B. bei der Bildung von Phenylnaphthylcarbazolcarbonsäure aus 2,3-Oxynaphthoësäure und Phenylhydrazin der Fall sein



¹¹⁾ K. Clusius u. M. Vecchi, Helv. Chim. Acta 36, 1324 [1953]. Schon früher haben L. F. Cavalieri, V. E. Blair u. G. B. Brown (J. Amer. chem. Soc. 70, 1240 [1948]) diese Synthese mit ^{15}N untersucht, wie hier nachgetragen sei.

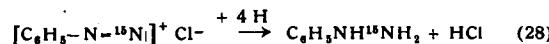
falls sie über ein Hydrazon verläuft, was Wieland vermutete¹²):



Unsere Versuche haben gezeigt, daß bei Verwendung von $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ in der Tat etwa 10% des schweren Stickstoffs in das Endprodukt eingebaut werden¹³.

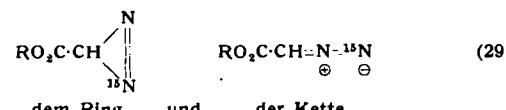
Konstitution der Diazoverbindungen

1.) Entsprechend der äußerst festen $\text{C}-\text{N}$ -Bindung in den aromatischen Aminen hat das aus ihnen mit $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ gewonnene Diazoniumsalz und das daraus durch Reduktion erhältliche Phenylhydrazin die Konstitution



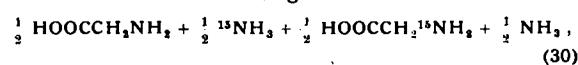
Von dieser Tatsache wurde oben wiederholt Gebrauch gemacht. Sie läßt sich durch Reduktion zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ und $^{15}\text{NH}_3$ leicht beweisen.

2.) Ganz anders steht es mit aliphatischen Diazoverbindungen. Bei der Bildung von Diazoessigester aus Glykokol-ester-hydrochlorid und dem Nitrit $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ war es uns bis jetzt nicht möglich, ein „isotopenreines“ Produkt zu erhalten. Die Versuche zeigten zwar eindeutig, daß von den beiden denkbaren und viel diskutierten Strukturen



dem Ring und der Kette

nur die letztere, in neuerer Zeit bevorzugte Form mit den Ergebnissen der Isotopenanalyse verträglich ist¹⁴). Man reduziert zum Beweise den markierten Diazoessigester zu Glykokoll und Ammoniak. Da die C^{14}N -Bindung nahezu gleich wahrscheinlich wie die C^{15}N -Bindung gelöst wird, erhält man im Falle des Ringes



also hälftige Verteilung des schweren Stickstoffs auf die Reaktionsprodukte; dagegen bei der Kette



also leichtes Glykokoll und schweres Ammoniak.

Die Analysenergebnisse stimmen nun nach Bild 3 tatsächlich auf die Kette. Allerdings stellte es sich heraus, daß etwa 10% der Aminosäure mit ^{15}N markiert wurden,

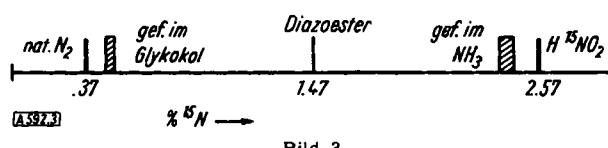


Bild 3
Graphische Darstellung der ^{15}N -Zusammensetzung der Reduktionsprodukte eines Diazoessigesters, der aus normalem Glykokol-ester-hydrochlorid (0,37% ^{15}N) und markierter salpetriger Säure (2,57% ^{15}N) synthetisiert wurde. Der Diazoester hatte den erwarteten Gehalt von 1,47 ($= \frac{0,37 + 2,57}{2}$) % ^{15}N . Die Reduktionsprodukte, dargestellt durch schraffierte Rechtecke, enthielten 10% zu viel ^{15}N im Glykokoll und etwa 10% zu wenig im schweren Ammoniak gegenüber der Erwartung für eine lineare Anordnung der Stickstoffatome. Näheres im Text

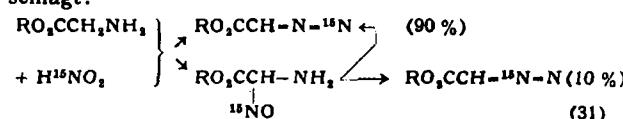
während der restliche Anteil des Glykokolls leichten Stickstoff enthielt. Beim Ammoniak wurde entsprechend stets zu wenig schwerer Stickstoff gefunden. Obwohl viele Arbeit darauf verwendet wurde, einen partiellen Stickstoff-Austausch in der Reduktionsphase — etwa über eine Hydri-Verbindung — ausfindig zu machen, fielen alle

¹²⁾ H. Wieland: Die Hydrazine. Verlag Enke 1913, S. 59.

¹³⁾ Unveröffentl. Beobachtung von K. Clusius u. M. Barsh.

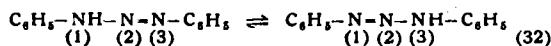
¹⁴⁾ K. Clusius u. U. Lüthi, Chimia 8, 96 [1954].

dahinzielenden Bemühungen negativ aus. Unter diesen Umständen besteht die wahrscheinlichste Deutung in der Annahme, daß bereits die Diazotierung zwei Wege einschlägt:



Die Schlußfolgerung, daß die salpetrige Säure teilweise am Kohlenstoff angreift, erscheint angesichts der quantitativen Ergebnisse unausweichlich. Der unbekannten, wohl äußerst kurzebigen Nitroso-Verbindung, die sich daher auch nicht durch ihre Färbung verrät, stehen zur Umwandlung zwei Wege offen, wie oben angedeutet. Es sei betont, daß die Analysenergebnisse der Markierungsversuche mit ^{15}N auch ein gelegentlich diskutiertes dynamisches Gleichgewicht zwischen Ring und Kette sicher ausschließen; denn eine derartige Tautomerie, die energetisch übrigens schon sehr unwahrscheinlich ist, würde dieselbe statistische Verteilung des ^{15}N -Gehaltes wie beim Ring bedingen, die nicht gefunden wird.

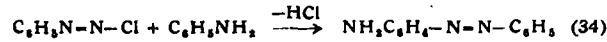
3.) Die Umwandlung von Diazo-amidobenzol bei der Einwirkung von Anilinhydrochlorid in p-Aminoazobenzol (neben kleinen Mengen der o-Verbindung) ist keine eigentliche „Umlagerung“¹⁵). Es findet nämlich primär eine Spaltung von Diazoamidobenzol in Diazoniumsalz und Anilin statt, worauf eine Kernkupplung der beiden Spaltstücke zum Aminoazobenzol führt, wie schon K. H. Meyer und E. Rosenhauer behauptet haben. Man muß dabei berücksichtigen, daß beim Diazoamidobenzol eine Tautomerie insofern vorliegt, als das Wasserstoffatom sowohl beim N-Atom (1) wie (3) angetroffen werden kann:



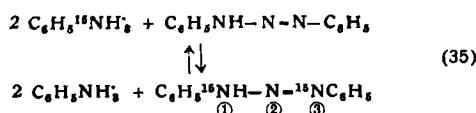
Unter dem Einfluß der Hydrolyse des Anilinhydrochlorids, die wegen der kleinen Affinitätskonstanten der freien Anilinbase von $4 \cdot 10^{-10}$ zu kleinen p_{H} -Werten führt, findet eine Spaltung in Anilin und Diazoniumsalz statt:



der sich die Kupplung



anschließt. Bei Anwesenheit von markiertem Anilinhydrochlorid $\text{C}_6\text{H}_5^{15}\text{NH}_2\text{-HCl}$ verhält sich das System so, als ob ein Austauschgleichgewicht der Form



vorliegt. Dann müssen die im Diazoamidobenzol kernständigen Stickstoff-Atome (1) und (3) in den Endprodukten p-Aminoazobenzol und Anilin-hydrochlorid die gleiche isotope Zusammensetzung haben, während das mittelständige N-Atom (2) normal bleibt. Bei der Einwirkung von 1,50 Millimol gewöhnlichem Diazoamidobenzol (0,37% ^{15}N) auf 1,57₅ Millimol Anilinhydrochlorid (2,30% ^{15}N) in alkoholischer Lösung während 92 h sollte sich z. B. bei Zimmertemperatur das Gleichgewicht einstellen:

$$\begin{aligned} \%^{15}\text{N} \text{ im Anilinhydrochlorid} &= (1,57_5 \cdot 2,30 + 2 \cdot 1,50 \cdot 0,37) : 4,57_5 = \\ &\quad 1,03 \%^{15}\text{N} \\ \%^{15}\text{N} \text{ im p-Aminoazobenzol} &= (1,50 \cdot 2 \cdot 1,03 + 1,50 \cdot 0,37) : 4,50 = \\ &\quad 0,81 \%^{15}\text{N} \end{aligned}$$

In Übereinstimmung damit wurden gefunden

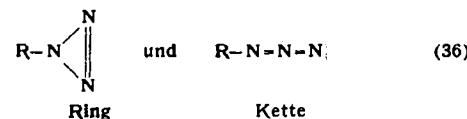
$$\begin{array}{ll} \text{im Anilinhydrochlorid} & 1,03 \%^{15}\text{N} \\ \text{und im p-Aminoazobenzol} & 0,78 \%^{15}\text{N} \end{array}$$

¹⁵) K. Clusius u. H. R. Weisser, Helv. Chim. Acta 35, 1524 [1952].

Nur die ursprünglich ringständigen N-Atome des Diazoamidobenzols werden also vom Austausch erfaßt, das mittelständige N-Atom bleibt davon unberührt.

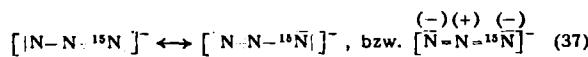
Zur Konstitution der Azide

Bei diesem 80 Jahre alten Problem standen sich lange die Auffassung von Curtius, der eine Ringstruktur annahm, und diejenige von Thiele-Angeli, die für eine kettenförmige Anordnung eintraten, gegenüber:



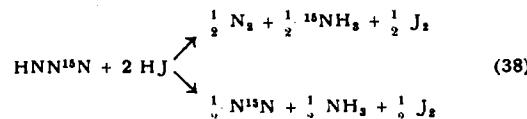
Aus physikalisch-chemischen Gründen neigte sich der Streit der Meinungen immer mehr zugunsten der Kettenanordnung und diese ist in der Tat die einzige Konfiguration, die auch mit den Isotopenversuchen verträglich ist.

1.) Beim Azid-Ion N_3^- müßten sich beim Vorliegen einer Ringstruktur alle drei Stickstoff-Atome gleich verhalten, d. h. sie wären ununterscheidbar. Wenn man aber nach Thiele-Stöllé aus normalem Hydrazin und markiertem Äthylnitrit, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^{15}\text{NO}$, ein Azid synthetisiert, so kann man alle Reaktionen dieses Ions verstehen, wenn man ihm die Konstitution zuschreibt¹⁶:



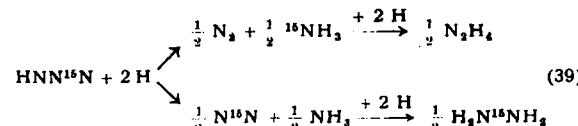
So lassen sich z. B. seine Reaktionen bei der Reduktion und Oxydation mit der Annahme erklären, daß dabei die Molekel stets von jedem Ende her mit gleicher Wahrscheinlichkeit angegriffen und „aufgerollt“ wird, falls man von dem geringfügigen Einfluß der Nullpunktsenergie absieht. Freilich sind die Einzelheiten der reaktionskinetischen Zwischenstufen dabei noch ganz dunkel.

Man erhält also bei saurer Reduktion mit Jodwasserstoff

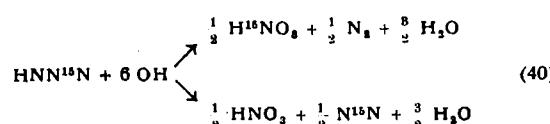


und dasselbe Ergebnis bei saurer Reduktion mit Zinn(II)-chlorid.

Bei der alkalischen Reduktion mit Aluminium geht die Reduktion teilweise weiter bis zum Hydrazin



wobei dessen durchschnittliche Zusammensetzung dieselbe wie die des Stickstoffs ist. Die saure Oxydation mit Permanganat führt partiell bis zur Salpetersäure:



Je nachdem, ob 1, 2 oder 3 unmarkierte Stickstoff-Atome mit einem markierten zusammen analytisch auftreten, wie es in den Gl. 37) mit 40) vorkommt, ergeben

¹⁶) K. Clusius u. H. Hirzeler, ebenda 36, 1326 [1953].

sich folgende durchschnittliche Konzentrationen, wenn das Äthylnitrit 2,57% ^{15}N enthält:

$$\begin{array}{c|c} \text{15N + 1 N} & \text{15N + 2 N} \\ \hline \%^{15}\text{N}: 1,47 \left(-\frac{2,57 + 0,37}{2} \right) & 1,10 \left(-\frac{2,57 + 2 \cdot 0,37}{3} \right) \\ \\ \text{15N + 3 N} & \\ \hline 0,92 \left(-\frac{2,57 + 3 \cdot 0,37}{4} \right) & \end{array}$$

Tabelle 7 zeigt die Analysenergebnisse, die auf die angeführten Gleichungen sehr gut stimmen.

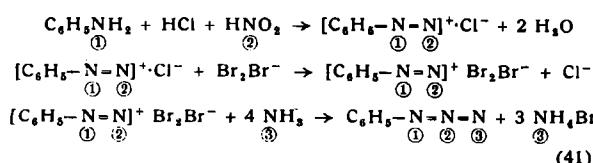
Umsatz der markierten Säure mit	Substanz	% ^{15}N gef.	% ^{15}N ber.	nach Gleichung
KOH	Kaliumazid	1,08	1,10	37
HJ	Stickstoff Ammoniak	0,90 1,50	0,92 1,47	38
SnCl ₂	Stickstoff Ammoniak	0,87 1,50	0,92 1,47	38
Al	Stickstoff Ammoniak Benzalazin Rest-Azid	0,92 1,50 0,90 1,05	0,92 1,47 0,92 1,10	39
HMnO ₄	Stickstoff Salpetersäure	0,89 1,44	0,92 1,47	40

Tabelle 7

Isotopenanalysen zur Reduktion und Oxydation der Stickstoffwasserstoffsäure HNN^{15}N

Falls dem Azid-Ion ringförmige Struktur zukäme, müßten alle Produkte durchweg denselben durchschnittlichen Isotopengehalt wie das Ausgangsmaterial, d.h. 1,10% ^{15}N , zeigen, was nicht zutrifft. Also besitzt das Azid-Ion die lineare Struktur. Die Tatsache, daß die negative Ladung nicht an einer bestimmten Stelle des Ions fixiert ist, wird durch die Unmöglichkeit veranschaulicht, im Verhalten der beiden äußeren N-Atome einen Unterschied zu finden; sie sind nicht unterscheidbar. Dagegen ist von ihnen sehr wohl das zentrale N-Atom funktionell verschieden.

2.) Im Gegensatz dazu lassen sich alle drei N-Atome in den organischen Aziden scharf voneinander unterscheiden. Wir haben uns zunächst auf einen einzigen Repräsentanten dieser Körperfklasse beschränkt und das Phenylazid genauer untersucht. Baut man es aus Phenyl diazoniumperbromid durch Umsatz mit Ammoniak auf, so werden die drei N-Atome 1, 2, 3 nach folgenden Bruttogleichungen in strukturell definierter Reihenfolge aneinandergefügt, wie aus den Versuchen mit ^{15}N hervorgeht¹⁷⁾:

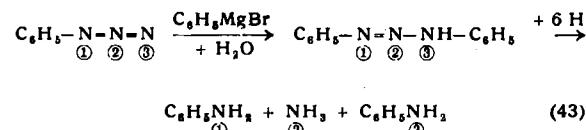


¹⁷⁾ K. Clusius u. H. Hürzeler, ebenda 37, 383 [1954].

Zwei verschiedene Abbaureaktionen beweisen, daß dem gebildeten Phenylazid wirklich diese und keine andere Konstitution zukommt. Verkochen mit Salzsäure liefert Stickstoff neben p-Chloranilin:



Und die Überführung des Phenylazids mit Phenylmagnesiumbromid in Diazoamidobenzol und dessen anschließende Reduktion gibt Anilin und Ammoniak nach:



Durch Reaktion 42) wird N-Atom 1 für sich, dagegen (2 + 3) gemeinsam erfaßt; durch Reaktion 43) wird nur 2 für sich und (1 + 3) zusammen erfaßt. Verarbeitet man eine bestimmte, mit ^{15}N markierte Phenylazid-Probe, so erhält man 4 Wertepaare für die N-Atome

1, (2 + 3), 2, (1 + 3),

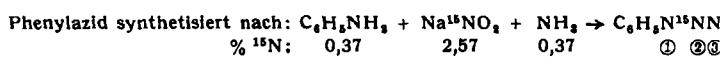
aus denen der ^{15}N -Gehalt von 1 und 2 unmittelbar und von 3 mittelbar folgt. Tab. 8 zeigt die ^{15}N -Analysen für zwei Phenylazide, bei denen das Atom 1 bzw. 2 markiert war.

	Durchschnittswert % ^{15}N für die Atome (1+2+3)	Abbau mit HCl % ^{15}N für		Abbau über Diazoamidobenzol % ^{15}N für	
		N-Atom 1	N-Atome (2+3)	N-Atome (1+3)	N-Atom 2
Versuch 1 gefunden berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5^{15}\text{NNN}$	0,98 0,99 $(= \frac{2,23 + 0,37 + 0,37}{3})$	2,20 2,23	0,37 0,37	1,31 $(= \frac{2,23 + 0,37}{2})$	0,35 0,37
Versuch 2 gefunden berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5^{15}\text{NN}$	1,12 1,10 $(= \frac{0,37 + 2,57 + 0,37}{3})$	0,36 0,37	1,49 1,47 $(= \frac{2,57 + 0,37}{2})$	0,38 0,37	2,52 2,57

Tabelle 8
 ^{15}N -Analysen für Phenylazid $\text{C}_6\text{H}_5\text{NNN}$ aus Diazobenzolperbromid und Ammoniak

Der berechnete und der gefundene ^{15}N -Gehalt für die einzelnen Versuche stimmen nur gut überein, wenn die Kettenformel zugrunde gelegt wird. Dagegen ist es unmöglich, mit der Ringformel die Versuchsergebnisse in Einklang zu bringen. Während in der Kette die drei N-Atome funktionell verschieden sind, sind im Ring die N-Atome 2 und 3 gleichwertig, wie Tab. 9 veranschaulicht, in der die gefundenen und für Kette und Ring zu erwartenden ^{15}N -Gehalte beim Abbau über Diazoamidobenzol gegenübergestellt sind. Die eigentümliche ^{15}N -Verteilung beim Ring röhrt davon her, daß bei ihm die Bindung zwischen den N-Atomen 1 und 2 mit derselben Wahrscheinlichkeit aufgelöst wird wie zwischen 1 und 3. Nur die lineare Anordnung der N-Atome ist mit den Analysen verträglich, so daß die Ringstruktur aus jeder weiteren Diskussion endgültig auszuscheiden hat.

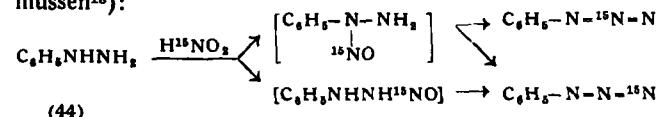
3.) Durch die eben beschriebenen Ergebnisse ist nicht nur die Kettenstruktur des Phenylazids, sondern auch die Zuverlässigkeit der benutzten Abbaumethoden dargetan. Dies ist für das folgende wichtig.



	N-Atome (1+3)	N-Atom 2
% ^{15}N gefunden Kettenstruktur $C_6H_5N^{15}NN$ verlangt	0,38 0,37	2,52 2,57
Ringstruktur $C_6H_5N\begin{array}{l}^{15}N \\ \\ N\end{array}$ verlangt	$0,92 \left(\frac{0,37 + 2,57}{2} \right)$	$1,47 \left(\frac{2,57 + 0,37}{2} \right)$

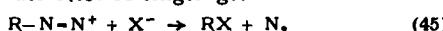
Tabelle 9
 ^{15}N -Analysen vom Phenylazid-Abbau über Diazoamidobenzol

Gewinnt man Phenylazid durch Diazotieren von Phenylhydrazin mit markiertem Nitrit, so ergibt sich, daß keine eindeutige Isotopenverteilung zustandekommt. Die Reaktion schlägt mindestens zwei Wege ein, wie das Schema 44) zeigt, wobei wir auf die Wiedergabe der im Original ausführlich diskutierten Analysen hier verzichten müssen¹⁸⁾:

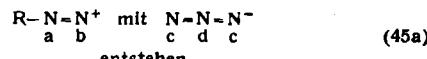


Neben überwiegend endständig markiertem Phenylazid entsteht auch mittelständig markiertes, und zwar um so mehr, je höher die Diazotierungstemperatur liegt. Während bei 0–2 °C über 98 % $C_6H_5\cdot NN^{15}N$ gefunden werden, sinkt der Anteil dieser „erwarteten“ Molekelsorte auf 93 % bei 10–13 °C ab.

4.) Noch bemerkenswerter ist der Verlauf der Phenylazid-Bildung bei der klassischen Diazo-Reaktion. Formal besteht hier der erste Schritt immer in der Vereinigung eines Diazonium-Kations mit einem Anion X[–]. Der Diazostickstoff wird im zweiten Schritt unter Auffüllung seiner Oktettlücke in molekularer Form abgespalten und an seine Stelle der Rest X eingefügt:



So entsteht Jodbenzol aus Diazoniumsalz mit Jod-Ionen. Beim Azid-Ion N_3^- liegt insofern eine einzigartige Situation vor, als es ausschließlich aus den Atomen des Elements – Stickstoff – besteht wie die Diazo-Gruppe selbst. Und nun hat sich durch Isotopenmarkierung ergeben, daß die klassische Eliminierung des Diazostickstoffs bei dieser Art der Phenylazid-Bildung überhaupt ausbleibt¹⁹⁾! Beim Umsatz von



entstehen					
R-N-N-N	R-N-N-N	R-N-N-N			
c d c	a b c	a c d			
+ N≡N	+ N≡N	+ N≡N			
a b	d c	b c			
zu 0 %	zu 85 %	zu 15 %			

(„klassischer“ Verlauf)

¹⁸⁾ K. Clusius u. H. R. Weisser, Helv. Chim. Acta 35, 1548 [1952].

¹⁹⁾ K. Clusius u. H. Hürzeler, ebenda 37, 798 [1954].

Es werden also zwei unerwartete Reaktionswege eingeschlagen, während ein weiterer aus Analogiegründen vorausgesehener ganz fehlt. Dieses Beispiel zeigt recht deutlich, wie vorsichtig man die so beliebten Analogieschlüsse gelegentlich beurteilen muß.

Im vorliegenden Fall entstehen wahrscheinlich Pentazene als Zwischenstoffe, die sehr rasch spezifisch zerfallen. Auch hier muß wegen der Einzelheiten der exakten Beweisführung auf die Veröffentlichung verwiesen werden. Doch können wir es uns nicht versagen, wenigstens die Behauptung, daß die „klassische“ Diazo-Reaktion ausbleibt, analytisch einwandfrei zu belegen. In Tab. 10 sind die im Diazostickstoff eingeführten Atom%

^{15}N in der ersten Horizontalreihe vermerkt. Die zweite Horizontalreihe gibt die gefundenen Atom% ^{15}N wieder, welche der bei der Diazo-Reaktion (Gl. 45) abgespaltene Stickstoff tatsächlich aufweist; die Zahlen müßten mit den darüber stehenden ^{15}N -Gehalten übereinstimmen, falls die Reaktion analog wie andere Diazo-Reaktionen abläuft. Dies ist offensichtlich nicht der Fall. Dagegen stimmen die Werte, wenn man sie nach Schema 45a) berechnet, wie die dritte Horizontalreihe veranschaulicht.

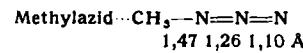
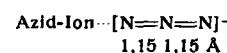
5.) Abschließend sei an folgendes erinnert. Die physikalische Chemie hatte mit den ihr geläufigen Methoden, der

Markierung mit % ^{15}N	Versuch 1 a = 2,23 b = c = d = 0,37	Versuch 2 a = c = d = 0,37 b = 2,57	Versuch 3 a = b = d = 0,37 c = 1,47
Atom % ^{15}N eingeführt bei a und b	$1,30 \left(\frac{2,23 + 0,37}{2} \right)$	$1,47 \left(\frac{0,37 + 2,57}{2} \right)$	$0,37 \left(\frac{0,37 + 0,37}{2} \right)$
Atom % ^{15}N gefunden im Stickstoff, der bei der Diazoreaktion abgespalten wird	0,35	0,56	0,91
Atom % ^{15}N berechnet nach Schema 45a)	$0,37 \left(= 0,85 \frac{0,37 + 0,37}{2} + 0,15 \frac{0,37 + 0,37}{2} \right)$	$0,53 \left(= 0,85 \frac{0,37 + 0,37}{2} + 0,15 \frac{0,37 + 2,57}{2} \right)$	$0,92 \left(= 0,85 \frac{0,37 + 1,47}{2} + 0,15 \frac{0,37 + 1,47}{2} \right)$

Tabelle 10
Isotopenanalysen zur Phenylazid-Bildung durch die Diazo-Reaktion. Vergleich vom durchschnittlichen Gehalt in Atom% ^{15}N des in die Diazo-Gruppe eingebrachten und des abgespaltenen Stickstoffs: $R-N-N^+ + N-N=N$

a	b	c	d	c
---	---	---	---	---

Elektronenbeugung, dem Raman-Effekt und der Röntgenstrukturanalyse schon seit 3 Jahrzehnten die kettenförmige Atomanordnung der drei Stickstoffatome der Azid-Gruppe behauptet. So wurden folgende Werte angegeben:



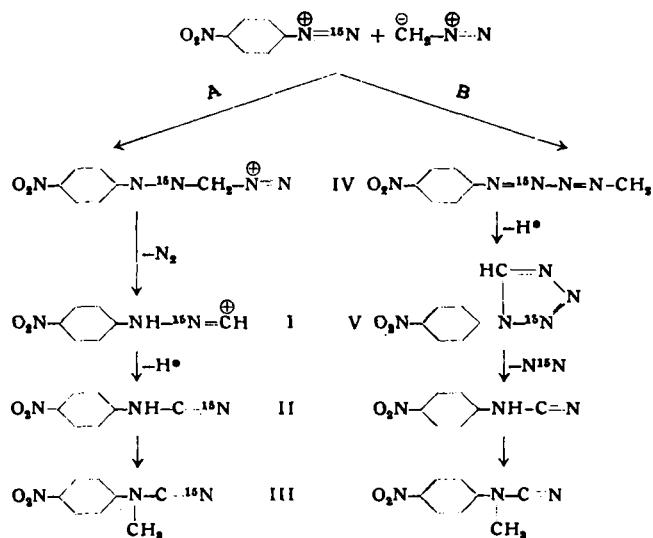
In den Abständen der N-Atome kommt bereits ihr verschiedener Charakter und ihr verschiedenes funktionelles Verhalten klar zum Ausdruck. Doch wurden diese Ergebnisse von vielen Chemikern mit großer Zurückhaltung aufgenommen oder blieben überhaupt unbeachtet. Nur so ist es zu verstehen, daß im Schrifttum die falschen Formelbilder bis in die neueste Zeit immer wieder auftauchen.

Dank der Isotopentechnik konnte jetzt mit den bewährten Methoden der Chemie, an die der Organiker gewöhnt ist und die er liebt, die Verschiedenheit der Stickstoffatome im reaktiven Verhalten unmittelbar nachge-

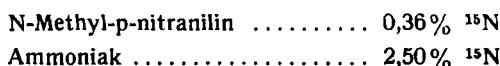
wiesen werden. Zugleich wurde die Konstitution der Azid-Gruppe mit klassischen Verfahren endgültig sichergestellt. Außerdem wurde aber noch eine neue Erkenntnis gewonnen, die über die alten an der statischen Molekel' gemachten Beobachtungen und die bisherigen Erfahrungen der organischen Chemie hinausgeht, indem die Gabelungen vermeintlich einheitlicher Reaktionswege bei der Phenylazid-Bildung aufgedeckt wurden^{20).}

Nachweis einer Sextett-Umlagerung

Vor kurzem haben *Huisgen* und *Koch* die Bildung von N-methyliertem p-Nitro-phenyl-cyanamid (III) beobachtet, als sie p-Nitro-benzol-diazonium-chlorid auf überschüssiges Diazomethan einwirken ließen. Der Körper III mußte entweder durch eine neuartige Sextett-Umlagerung des Carbonium-Ions (I) auf dem unten skizzierten Wege A oder über 1-(p-Nitro-phenyl)-tetrazol (V) mit anschließender Abspaltung von Stickstoff auf dem Wege B entstehen. Falls man von einem p-Nitro-benzol-diazonium-chlorid ausgeht, das mit markiertem Äthylnitrit synthetisiert war, führt nur der Weg A zu einem markierten Endprodukt, der Weg B dagegen nicht:



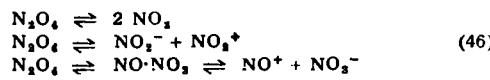
Das erhaltene Cyanamid-Derivat wurde sauer zu N-Methyl-p-nitranilin und Ammoniak hydrolysiert und der Isotopengehalt dieser Spaltstücke festgestellt:



Da das zur Darstellung des Äthylnitrits verwendete $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ 2,57 % ¹⁵N enthalten hatte, traten 97 % des eingesetzten schweren Stickstoffs in die Cyangruppe des Endproduktes ein. Damit ist der Bildungsweg B ausgeschlossen und das Vorliegen einer Sextett-Umlagerung I → II auf dem Wege A äußerst wahrscheinlich gemacht^{21).}

Nitrat-Ionen im flüssigen N_2O_4

Alle chemischen Umsetzungen des Distickstoff-tetroxyds lassen sich verstehen, wenn man folgende Gleichgewichte annimmt:



²⁰⁾ Über den Nachweis von Gabelungsreaktionen mit Isotopen, s. K. Clusius, Z. Elektrochem. Bunsentagung 1954 in Bayreuth. im Druck.

²¹⁾ R. Huisgen u. H. J. Koch, Naturwiss. 41, 16 [1954]; K. Clusius, H. Hürzeler, R. Huisgen u. H. J. Koch, Naturwiss. 47, 213 [1954].

Um die Nitrat-Ionen im wasserfreien N_2O_4 nachzuweisen, wurde es unter peinlichem Ausschluß von Wasser dargestellt und mit dem trocknen Tetramethyl-ammoniumsalz $(\text{CH}_3)_4\text{N}^{15}\text{NO}_3$ bei Zimmertemperatur geschüttelt, die Lösung abfiltriert, verdampft und das ausgeschiedene Salz analysiert^{22).} Die Nitrat-Gruppe enthält

vor dem Versuch	nach dem Versuch
2,21 % ¹⁵ N	$0,35 \pm 0,01$ % ¹⁵ N

so daß vollkommener Austausch eingetreten war. Diese Beobachtung stützt die neuere Auffassung, nach der flüssiges N_2O_4 teilweise als Nitrosylnitrat $\text{NO} \cdot \text{NO}_3$ vorliegt, das in Ionenpaare $\text{NO}^+ \cdot \text{NO}_3^-$ und freie Ionen NO^+ und NO_3^- überzugehen vermag.

Chemische Probleme mit reinen ¹⁵N-Verbindungen

In jüngster Zeit haben wir begonnen, Aufgaben zu behandeln, die nur mit reinem oder wenigstens sehr hochprozentigem schwerem Stickstoff gelöst werden können. Dafür gehören z. B. Fragen folgender Art:

Welche Molekelsorten (d. h. $^{14}\text{N}_2$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, $^{15}\text{N}_2$) entstehen bei der Elektrolyse von Azid-Mischungen $\text{K}^{14}\text{N}_3 + \text{K}^{15}\text{N}_3$ im anodisch entwickelten Stickstoff?

Welche Molekelsorten von Stickstoff liefert die Desaminierung des Anilins $\text{C}_6\text{H}_5^{14}\text{NH}_2$ mit H^{15}NO_2 ?

Welche Molekelsorten treten auf, wenn trockene Diazeniumsalze $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^{15}\text{NCl}$ explodieren? Oder wenn Ag^{15}N_3 bzw. Pb^{15}N_6 in Mischung mit Ag^{14}N_3 bzw. Pb^{14}N_6 verpuffen? Werden dabei die statistischen Gleichgewichte eingestellt? usw. usw.

Gemeinsam mit *E. Schumacher* wurde kürzlich $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ mit einem Gehalt von 99 % ¹⁵N synthetisiert. Eine Probe dieses Salzes gab beim Erhitzen mit konzentrierter gewöhnlicher Ammoniumsulfat-Lösung zu 97,3 % einen Stickstoff der Masse 29, so daß ganz überwiegend die reine Mischmolekel $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ nach



entsteht. Eine Gleichgewichtseinstellung zwischen $^{14}\text{N}_2$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ und $^{15}\text{N}_2$ fehlt weitgehend. Indessen zeigt sich auch hier bei näherer Betrachtung, daß die Feinheiten dieser Reaktion noch genauere Untersuchung erfordern. Die Analysen müssen dabei natürlich massenspektroskopisch ausgeführt werden und wurden von *E. Schumacher* mit dem von ihm entwickelten Instrument vorgenommen.

Ausblick

Die behandelten Beispiele sind ein Anfang, denn wir hoffen, noch andere Reaktionen und Konstitutionen bearbeiten zu können. Garnicht untersucht wurde hier der Einfluß der Isotopie selbst auf die Reaktionskinetik, ob z. B. wegen der massenabhängigen Nullpunktsenergie eine Bindung mit ¹⁴N leichter gelöst wird oder zustandekommt als mit ¹⁵N u. dergl. mehr. Das genauere Studium dieser und verwandter Fragen ist ein fesselndes Arbeitsgebiet, auf dem wegen des Fällfalls sterischer Komplikationen neue Einblicke in das Wesen und die Festigkeit chemischer Bindungen zu gewinnen sind. Ebenso blieben die Möglichkeiten unberührt, das reaktionskinetische Verhalten einzelner Molekelsorten durch Doppelmarkierung mit verschiedenen Isotopen mit einer früher für unmöglich gehaltenen Feinheit abzutasten und bis in Einzelheiten zu verfolgen. Hier liegt ein unübersehbar großes Feld zur Bearbeitung offen, die noch eine ganze Generation von Chemikern in Atem halten wird.

Eingeg. am 19. Mai 1954

[A 592]

²²⁾ K. Clusius u. M. Vecchi, Helv. Chim. Acta 36, 930 [1953].