

Der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu vielem Dank verpflichtet. Ferner danken wir Herrn Prof. *K. Clusius*, der unsere Arbeit in jeder Weise unterstützte und durch wertvolle Anregungen förderte.

Zusammenfassung.

Es wird eine verbesserte Methode zur bandenspektroskopischen Bestimmung der Stickstoffisotope beschrieben, die von den Fehlern der photographischen Platte weitgehend unabhängig ist. Die Methode benötigt nur $20 \gamma \text{ N}_2$ und wird durch Verunreinigungen weniger leicht gestört als die massenspektrometrische Bestimmung. Der mittlere relative Fehler beträgt $\pm 2\%$.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.

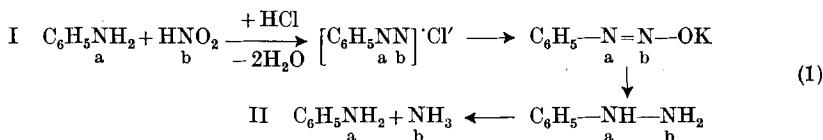
218. Reaktionen mit ^{15}N . XIX¹⁾.

Zur Konstitution des Kalium- α -phenyl-antidiazotats

von Klaus Clusius und Hans Hürzeler.

(4. X. 55.)

1. Der im folgenden beschriebene Versuch wurde im Hinblick auf die in mancher Beziehung immer noch rätselvollen Eigenschaften der Syn- und Anti-Diazotate durchgeführt. Es schien uns interessant zu prüfen, wie widerstandsfähig eigentlich die Anordnung der Stickstoffatome im Diazoniumsalz gegen den rigorosen Eingriff bei der Umlagerung ist, die durch Erhitzen in 50- bis 75-proz. Kalilauge auf 140° bewirkt wird. Dazu untersuchten wir die durch Geichung 1 dargestellte Reaktionsfolge. Anilin I wird diazotiert und aus der Diazoniumsalzlösung das Antidiazotat hergestellt. Dieses wird zu Phenylhydrazin und weiter zu Anilin II und Ammoniak reduziert.

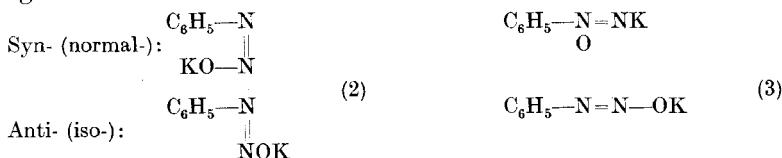


Markiert man das Nitrit mit ^{15}N , so muss nach Gleichung (1) ein Phenylhydrazin entstehen, das nur am Atom b markiert ist, während eine Markierung des Anilins I nur am Atom a einen Überschuss an ^{15}N ergeben sollte. Wie früher gezeigt wurde, lässt sich die isotopen Verteilung im Phenylhydrazin durch reduktive Spaltung zu Anilin II und Ammoniak genau überprüfen²).

¹⁾ XVIII. Mitteilung: *H. Hürzeler & H. U. Hostettler*, *Helv.* **38**, 1825 (1955).

²⁾ *K. Clusius & H. R. Weisser*, *Helv.* **35**, 1548 (1952).

Diese Überlegungen gelten unabhängig davon, ob man *Hantzsch*'s stereoisomere (2) oder *Angeli*'s strukturisomere (3) Formulierung für richtig hält:



Falls jedoch bei der Bildung des Antidiazotats irgendein bisher unbekannter Zwischenzustand durchlaufen wird, in dem die beiden Stickstoffatome vorübergehend eine strukturell gleichwertige Rolle spielen, muss der Isotopengehalt gleichmäßig auf Anilin II und Ammoniak verteilt werden. Der Versuch zeigt, dass dies nicht der Fall ist. Die Isotopenverteilung in dem aus Antidiazotat durch Reduktion entstandenen Phenylhydrazin ist sehr nahe die gleiche wie in einem Phenylhydrazin, das man direkt durch Reduktion des zur Antidiazotatgewinnung benutzten Diazoniumsalzes erhalten würde.

2. **Kalium-phenyl-antidiazotat.** 2,3 g Anilin wurden in 10 cm³ 18-proz. Salzsäure mit 1,7 g Natriumnitrit diazotiert. Versuch 1: Anilin mit 2,23% ¹⁵N; gewöhnliches Nitrit: 0,37% ¹⁵N; Versuch 2: Gewöhnliches Anilin: 0,37% ¹⁵N; Nitrit mit 3,28% ¹⁵N. Die Diazoniumsalzlösung wurde in einen Brei von 30 g Kaliumhydroxyd und 10 cm³ Wasser eingerührt und durch Erhitzen auf Siedetemperatur bis zum Erstarren in Kalium-antidiazotat übergeführt¹⁾. Der Kristallbrei wurde in 30 cm³ heißem Wasser gelöst. Beim Abkühlen auf 0° fiel das rohe Diazotat aus. Es wurde auf einem Asbestfilter abgesaugt, in 20 cm³ heißem Alkohol aufgenommen und mit 50 cm³ absolutem Äther ausgefällt. Man erhielt so 2,5 g Kalium-phenyl-antidiazotat in silberglänzenden Plättchen (63%, bezogen auf Anilin). Eine Probe des Salzes, in Wasser gelöst und mit sodaalkalischer R-Salzlösung versetzt, blieb farblos. Eine zweite Probe, mit wenig konzentrierter Salzsäure versetzt, ergab mit R-Salz sofort eine intensiv rote Fällung.

Im Versuch 2 wurden zudem noch 200 mg des Diazotats mit einer Lösung von 0,5 g Natriumhypophosphit in 4 cm³ 18-proz. Salzsäure im Vakuum zersetzt, um den mittleren ¹⁵N-Gehalt des gesamten Stickstoffs zu bestimmen.

Reduktion zu Phenylhydrazin. Nach *Bamberger*²⁾ wird Syn-Diazotat von Natriumamalgam kaum angegriffen, Antidiazotat aber leicht zu Phenylhydrazin reduziert. 1,5 g Diazotat wurden in 30 cm³ Wasser gelöst und unter Eiskühlung und Röhren portionsweise mit 35 g 4-proz. Natriumamalgam versetzt. Durch Ausäthern erhielt man 590 mg Roh-Phenylhydrazin (58%, bezogen auf Diazotat). Das Phenylhydrazin wurde durch Destillation am Hochvakuum bei 80° gereinigt. Ausbeute etwa 50%, bezogen auf Diazotat.

Reduktion zu Anilin und Ammoniak. Das Phenylhydrazin wurde nach *E. Fischer*³⁾ mit Zinkstaub und Salzsäure reduziert und nach dem von *K. Clusius & H. R. Weisser* (l. c.) beschriebenen Verfahren der Ammoniak durch Ausspülen mit Wasserstoff vom Anilin getrennt. Der Ammoniak wurde als Ammoniumchlorid abgefangen. Eine Probe des reinen Anilins wurde nach *Kjeldahl* in Ammoniumchlorid übergeführt und der Isotopengehalt der beiden Ammoniumchloridproben bestimmt.

3. Die Ergebnisse der bandenspektroskopisch durchgeföhrten Isotopenanalysen sind in Tab. 1 unter „% ¹⁵N gef.“ zusammenge-

¹⁾ *C. Schraube & C. Schmidt*, Ber. deutsch. chem. Ges. **27**, 514 (1894).

²⁾ *E. Bamberger*, Ber. deutsch. chem. Ges. **29**, 473 (1896).

³⁾ *E. Fischer*, Liebigs Ann. Chem. **239**, 248 (1887).

stellt. Wir vergleichen sie mit den ^{15}N -Gehalten „% ^{15}N ber.“, die zu erwarten sind, wenn die Stickstoffatome des Diazoniumsalzes ihren Platz unverändert beibehalten haben, wie dies die Gleichungen 1 erwarten lassen.

Tabelle 1.

Isotopenanalysen des aus markiertem Kaliumantidiazotat erhaltenen und reduktiv gespaltenen Phenylhydrazins.

Substanz	Versuch I: Anilin I markiert mit 2,23% ^{15}N		Versuch II: Nitrit markiert mit 3,28% ^{15}N	
	% ^{15}N gef.	% ^{15}N ber.	% ^{15}N gef.	% ^{15}N ber.
Kaliumphenylantidiazotat.	—	—	1,83	$1,83 = \left(\frac{3,28 + 0,37}{2} \right)$
Anilin II	2,14	2,23	0,35	0,37
Ammoniak	0,37	0,37	3,24	3,28
$\Sigma^{15}\text{N}$ (Anilin II + Ammoniak) . .	2,51	2,60	3,59	3,65

In beiden Versuchen zeigt das unmarkierte N-Atom keine Erhöhung über den normalen Gehalt von 0,37% ^{15}N . Der eingeführte schwere Stickstoff wird an der nach Gleichung 1 zu erwartenden Stelle fast vollständig wiedergefunden. Damit ist bewiesen, dass zwischen den Stickstoffatomen des Diazonium-Ions kein Austausch bei der Bildung des Antidiazotats stattfindet.

Der vorliegende Versuch rückt die erstaunliche Stabilität gewisser Diazoverbindungen unter extremen Bedingungen ins Licht, wenn er auch keine Handhabe bietet, um die Isotopentechnik zur Aufklärung der wahren Konstitution der Syn- und Antidiazotate nutzbringend anzuwenden. Das Ergebnis ist mit den bisherigen Anschauungen nicht in Widerspruch, liefert andererseits aber auch keine neuen Gesichtspunkte zur Beurteilung dieser nun schon ein halbes Jahrhundert alten Streitfrage.

Der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu vielem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

Aus den markierten Diazoniumsalzen $[\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}^{15}\text{N}]\text{Cl}'$ bzw. $[\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}^{15}\text{N}=\text{N}]\text{Cl}'$ wurde durch die Kalischmelze kristallisiertes Kalium-phenyl-antidiazotat gewonnen und dieses mit Natriumamalgam zu Phenylhydrazin reduziert. Dessen isotope Zusammensetzung liegt so nahe bei den Strukturen $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{N}^{15}\text{NH}_2$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}^{15}\text{NH}-\text{NH}_2$, dass ein Austausch zwischen den Stickstoffatomen während der Herstellung des Antidiazotats ausgeschlossen ist.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.