

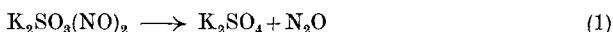
129. Reaktionen mit ^{15}N .XXVI. Konstitution und Zerfall von Kaliumnitrosohydroxylaminsulfonat¹⁾)

von Klaus Clusius und Hugo Schumacher.

Herrn Prof. Dr. T. Reichstein zum 60. Geburtstag gewidmet.

(1. V. 57.)

1. Kürzlich haben *Degener & Seel* eine interessante Synthese des Kalium-nitrosohydroxylaminsulfonats mitgeteilt, eines Salzes, das auch als „Kalium-dinitrososulfit“ in die Literatur eingegangen ist und früher als „stickoxyd-schwefligsaures Kalium“ bezeichnet wurde²⁾. Diese älteren Namen und die Bruttoformel $\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot (\text{NO})_2$ erinnern daran, dass die Verbindung durch Einwirkung von Stickoxyd auf neutrale oder besser alkalische Kaliumsulfitlösungen entsteht. Ihre charakteristische Eigenschaft ist der glatte Zerfall in Distickstoffmonoxyd und Kaliumsulfat unter dem Einfluss von H-Ionen:



Es handelt sich dabei um eine echte Katalyse, weil die dem neutralen Salz zugesetzte Säuremenge nach der Zersetzung exakt wiedergefunden wird. Metallionen, besonders Cu⁺⁺-Ionen, üben die gleiche Wirkung aus, wie *Seel* gefunden hat.

Der Aufbau der Verbindung war lange rätselhaft, und die verschiedensten Formeln sind für sie aufgestellt worden. Gegenwärtig wird die zuerst von *Raschig*³⁾ vorgeschlagene Konstitution eines Nitrosohydroxylaminsulfonats angenommen, die auch mit den Ergebnissen der Röntgen-Strukturanalyse in Einklang ist. Die Synthese von *Degener & Seel* läuft auf die Nitrosierung des Hydroxylamin-monosulfonat-Ions mit Isoamylnitrit oder Äthynitrit in einer ammoniakalischen Pufferlösung hinaus und darf als ein erwünschter chemischer Strukturbeweis für das Anion der „Stickoxyd-Sulfite“ gelten:



Bei der klassischen Gewinnung aus Stickoxyd und Kaliumsulfit ist eine Unterscheidung der beiden N-Atome durch isotopie Markierung unmöglich. Die neue Darstellung erlaubt jedoch, die Stickstoffatome nacheinander einzuführen. Deshalb lässt sich hoffen, aus der Beschaffenheit des Distickoxyds einen Rückschluss auf die Zerfallsreak-

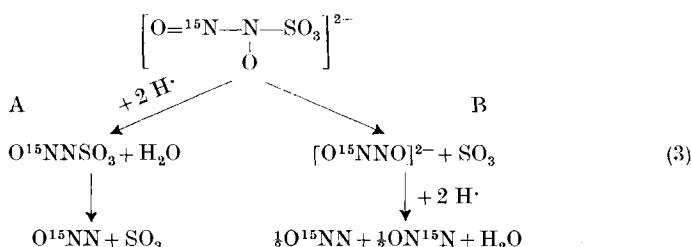
¹⁾ Reaktionen mit ^{15}N XXV: Liebigs Ann. Chem., im Druck (1957).

²⁾ E. Degener & F. Seel, Z. anorg. allg. Chem. **285**, 129 (1956); dort eine Literaturübersicht.

³⁾ F. Raschig, Liebigs Ann. Chem. **241**, 230 (1887). Schwefel- und Stickstoffstudien, Leipzig u. Berlin 1924, S. 108—127.

tion und die Konstitution des Salzes ziehen zu können, wenn man eines der beiden N-Atome mit ^{15}N markiert.

2. Nach einer brieflichen Mitteilung (6. 12. 1955) von Herrn Seel, der uns seine Synthese noch vor der Drucklegung mitteilte und mit dem wir während der Durchführung der Arbeit in wiederholtem Gedankenaustausch standen, liegen für den Zerfall des Nitrosohydroxylaminsulfonat-Ions zwei Wege offen. Sie unterscheiden sich im Falle einer Markierung mit schwerem Stickstoff durch die isotope Beschaffenheit des Distickoxyds:



Auf dem Wege A sollte über das Anhydrid der Nitrosohydroxylaminsulfösäure das ausschliesslich mittelständig markierte Distickstoffoxyd N^{15}NO gebildet werden. Auf dem Wege B entsteht dagegen über das symmetrische Ion der untersalpetrigen Säure ein isotop-isomeres Gemisch gleicher Anteile der mittel- und der endständig markierten Gase N^{15}NO und ^{15}NNO . Ob der eine oder der andere Vorgang eintritt, lässt sich durch Untersuchung der isotopen Konstitution des Distickstoffoxyds feststellen. Wir haben dazu seine Umsetzung mit Natriumamid und den reduktiven Abbau des gebildeten Azids benutzt. Es entstehen so letzten Endes Stickstoff und Ammoniak, aus deren isotopen Zusammensetzung ein eindeutiger Rückschluss auf die Konstitution des Distickstoffoxyds möglich ist⁴⁾.

3. Wir führten die Synthese mit markiertem Äthynitrit und gewöhnlichem Kalium-hydroxylaminmonosulfonat durch. Für das gebildete Nitrosohydroxylaminsulfonat ist dann die Konstitution $\text{O}^{15}\text{NN(OH)}\text{SO}_3\text{K}$ zu erwarten, zu der die im Zerfallsschema 3) schon angenommene Isotopenverteilung gehört.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse zusammengestellt, die bei der Zersetzung des Nitrososalzes zu Kaliumsulfat und Distickstoffoxyd bei Raumtemperatur erhalten wurden. Bei Vers. 1) kam gewöhnliche Essigsäure zur Verwendung, während bei den Verss. 2) bis 4) eine steigende H^- -Ionenkonzentration eingehalten und der Einfluss etwa vorhandener Spuren von Schwermetallionen durch Zusatz des Dinatriumsalzes der Äthylendiamin-tetraessigsäure⁵⁾ möglichst unterdrückt

⁴⁾ K. Clusius & E. Effenberger, Helv. **38**, 1834 (1955); K. Clusius & H. Knopf, Chem. Ber. **89**, 681 (1956).

⁵⁾ G. Schwarzenbach, Die komplexometrische Titration, Stuttgart 1955. Auf 25 cm^3 des Reagens wurden 10 mg Komplexon zugegeben.

wurde. Bei Vers. 5) wurde die Wirkung der Cu⁺⁺-Ionen in neutraler Lösung untersucht. Vers. 6) machte sich die eigentümliche Beobachtung von *Divers & Haga* zunutze, dass das Nitrososalz ein Sulfurierungsmittel³⁾⁴⁾ ist, das noch im alkalischen Bereich seine Wirksamkeit zu entfalten vermag:



Die mit Phenolphthalein versetzte alkoholische Lösung des Salzes rötete sich allmählich, worauf durch Zublasen von etwas Kohlendioxyd für Entfärbung gesorgt wurde, ein Vorgang, der von Zeit zu Zeit zu wiederholen war. Im Bereiche kleiner pH-Werte wie bei Vers. 2) wird das Nitrososalz nahezu momentan zersetzt, wenn es mit der Säure in Berührung kommt. Mit steigendem pH verläuft die Umsetzung immer langsamer und erfordert im alkalischen Bereich bei Vers. 6) mehrere Tage. Schliesslich wurde das Salz in Vers. 7) noch thermisch zersetzt⁷⁾.

Tabelle 1.

¹⁵N-Verteilung im Distickstoffoxyd aus markiertem Kaliumnitrosohydroxylaminsulfonat.

O ¹⁵ NN(OK)SO ₃ K zersetzt durch	% ¹⁵ N in den Reduktionsprodukten des aus dem Distickstoffoxyd gebildeten Natriumazids mit Jodwasserstoff a: im Stickstoff b: im Ammoniak	Summe % ¹⁵ N 2a + b	
1. Essigsäure verd.	1,52	1,09	4,13
2. 0,1-n. Salzsäure pH = 1	1,54	1,05	4,13
3. Essigsäure-Acetat- puffer pH = 4,5	1,53	1,07	4,13
4. Phosphatpuffer pH = 7,1	1,53	1,08	4,14
5. 0,1-m. Kupfersulfat neutral	1,53	1,09	4,15
6. Alkohol-Wasser 1:1 alkalisch pH > 9	1,53	1,12	4,18
7. Trockenes Erhitzen*)	1,54	1,08	4,16
Im Mittel	1,53	1,08	4,14
Gewöhnlicher N	-0,37	-0,37	-1,11 (-3 × 0,37)
Überschuss % ¹⁵ N	1,16	0,71	3,03 (-2 × 1,16 + 0,71)
Prozentuale Verteilung des ¹⁵ N-Überschusses	76,5 % (-2 · 1,16 · 100/3,03)	23,5 % (-0,71 · 100/3,03)	

*) Dabei entstand noch Stickoxyd mit 1,88% ¹⁵N, d. h. einem Überschuss von 49,8% ¹⁵N (= 100 (1,88 - 0,37)/3,03).

⁶⁾ *E. Divers & T. Haga*, J. chem. Soc. **47**, 203 (1885); **69**, 1610 (1896); Trans. **67**, 1098 (1895).

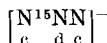
⁷⁾ *A. Hantzsch*, Ber. deutsch. chem. Ges. **27**, 3264 (1894); **28**, 2753 (1895); **38**, 1044, 3081 (1905).

Neben Distickstoffoxyd tritt dann auch Stickoxyd auf, das abgetrennt und für sich analysiert wurde. Es hat einen ^{15}N -Gehalt von 1,88 %, der sehr genau dem Durchschnitt von 1,87 % ^{15}N für die beiden N-Atome der markierten Verbindung entspricht.

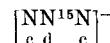
Aus den übereinstimmenden Analysendaten der Spalten a) und b) von Tab. 1 folgt sofort, dass alle Variationen der Versuchsbedingungen ohne merklichen Einfluss auf die Isotopenverteilung im Distickstoffoxyd sind. Es ist deshalb erlaubt, aus den Ergebnissen den Mittelwert zu bilden und diesen für sich zu betrachten. Dies ist am Fuss der Tab. 1 geschehen, wobei sich ergibt, dass die Summe des gefundenen Überschusses von ^{15}N 3,03 % ausmacht. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem im Nitrososalz eingeführten Überschuss, der $2(1,87 - 0,37) = 3,00\%$ ^{15}N beträgt.

Wie ist nun die Verteilung des ^{15}N zu deuten? Nach Tab. 1 entfallen 23,5 % des ^{15}N -Überschusses auf das Ammoniak, 76,5 % auf den Stickstoff – letzteres unter Berücksichtigung des Umstandes, dass die Isotopenanalyse des elementaren Stickstoffs sich auf 2 N-Atome bezieht. Bei der Einwirkung des markierten Distickstoffoxyds auf das Natriumamid ist immer die Bildung zweier isotop-isomerer Azid-Ionen ins Auge zu fassen:

mittelständig markiert:

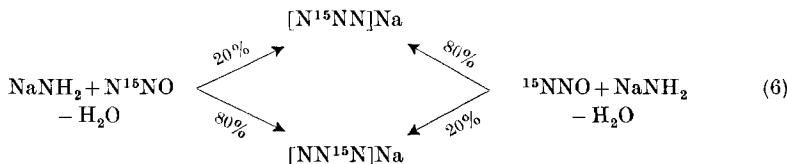


endständig markiert:



(5)

Bei der Reduktion mit Jodwasserstoff wird stets ein N-Atom c in Ammoniak übergeführt, und der entweichende Stickstoff hat die Zusammensetzung des Restes cd. Prinzipiell muss man beachten, dass beide isotope Azidsorten durch eine gegabelte Reaktion in einem bestimmten Verteilungsverhältnis aus jedem der Distickstoffoxyde N^{15}NO und ^{15}NNO entstehen⁴⁾:



Wie sich unter diesen Umständen der in den Distickstoffoxyden enthaltene ^{15}N -Überschuss auf das bei der Reduktion des Azid-Ions anfallende Ammoniak und den Stickstoff prozentual für N^{15}NO - ^{15}NNO -Mischungen verteilt, ist aus Fig. 1 ersichtlich. Unsere Ergebnisse sind als dicke Striche vermerkt, wobei ihre Länge die Streuung der in Tab. 1 mitgeteilten Werte veranschaulicht. Wir finden, dass durchschnittlich 55 % ^{15}NNO mit 45 % N^{15}NO vorliegen. Damit ist der Weg A vom Schema 3) sicher ausgeschlossen, da bei ihm reines N^{15}NO auftreten müsste. Die gefundene Verteilung liegt sehr nahe am Verhältnis $^{15}\text{NNO}:\text{N}^{15}\text{NO} = 1:1$, bei dem 75 % des

^{15}N -Überschusses im Stickstoff (gef. 76,5 %) und 25 % im Ammoniak (gef. 23,5 %) zu erwarten sind. Für die geringe Abweichung dürften Isotopieeffekte verantwortlich sein, die sich auf dem Weg B beim Zerfall des symmetrischen Zwischenkörpers – vermutlich der unsalpetrigen Säure – bemerkbar machen.

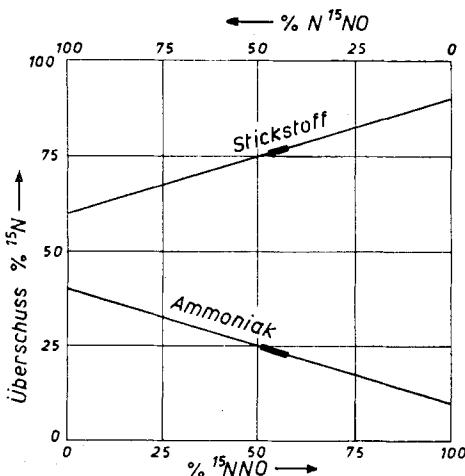


Fig. 1.

Prozentualer Überschuss an ^{15}N des Stickstoffs und Ammoniaks, die durch Jodwasserstoff aus Azid entstehen, das durch die Distickstoffoxyde N^{15}NO und ^{15}NNO mit Natriumamid gebildet wird.

4. In diesem Stadium der Untersuchung wurde der Wunsch wach, durch irgendeine Reaktion greifbar zu beweisen, dass die beiden N-Atome in dem Nitrososalz wirklich funktionell verschieden sind. In dem Augenblick nämlich, in dem man durch die ^{15}N -Analysen auf den Weg B oder einen ihm äquivalenten verwiesen wird, taucht bis zu einem gewissen Grade die beunruhigende Möglichkeit wieder auf, dass eine symmetrische Konstitution vielleicht doch bereits im Nitrososalz und nicht erst in dem hypothetischen Zwischenkörper der Zerfallsreaktion vorliegt. In diesem Falle wären die Ergebnisse in Tab. 1 die gleichen, da die Isotopenchemie keine konstitutive Entscheidung für geometrisch definierte Atomanordnungen treffen kann, die im mathematischen Sinne invariant gegen gewisse Gruppen automorpher Transformationen sind⁸⁾. Wir haben daher noch das Verhalten des Salzes bei der Oxydation und Reduktion näher geprüft, um eine Entscheidung dieser zentralen Frage herbeizuführen.

Raschig erwähnt, dass die Nitrosoverbindung gegen alle Oxydationsmittel ausserordentlich stabil ist³⁾. Nur durch Auflösen in Hypo-

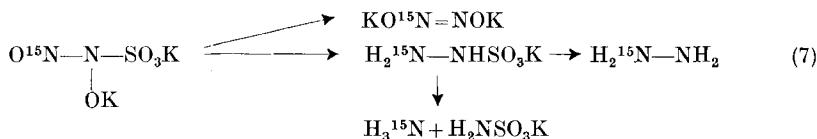
⁸⁾ Vgl. zu diesem Problem das Buch von H. Weyl „Symmetrie“, Basel u. Stuttgart 1955, in dem allerdings chemische Fragen nicht behandelt werden.

chloritlauge und nachträgliches Ansäuern liess sie sich im Augenblick des Zerfalls zu Salpetersäure oxydieren. Arbeiteten wir nach seiner Vorschrift, so wurde praktisch der gesamte Stickstoff, 98 %, in Nitrat verwandelt. Wir nahmen daher einen Unterschuss von unterchloriger Säure in der Hoffnung, dass die beiden N-Atome dem oxydativen Angriff verschieden leicht erliegen würden. Der in der Lösung gebildete Nitrat-Stickstoff müsste dann eine Abweichung in seiner isotopen Zusammensetzung vom Durchschnittswert 1,87 % ^{15}N des Nitrososalzes zeigen. Dies ist jedoch nicht der Fall, denn wir fanden für den isotopen Gehalt des Nitrats,

wenn 55 % des Gesamt-N oxydiert wurden: 1,88 % ^{15}N ,
wenn 28 % des Gesamt-N oxydiert wurden: 1,88 % ^{15}N .

Bei der Oxydation verhalten sich also beide N-Atome genau gleich. Diesen Befund muss man so deuten, dass der Zerfall des Nitrosohydroxylaminsulfonat-Ions unter dem Einfluss der H-Ionen rascher erfolgt als der Angriff der unterchlorigen Säure. Letztere vermag lediglich den Zwischenkörper vor der Wasserabspaltung zu oxydieren. Da wir als Zwischenkörper das symmetrische Ion der untersalpetrigen Säure annehmen müssen, findet man im Nitrat genau den Durchschnittswert für den ^{15}N -Gehalt des Nitrososalzes wieder. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit unseren Folgerungen aus den Analysen von Tab. 1. Eine Entscheidung der Frage, ob die beiden N-Atome des Nitrososalzes funktionell verschieden sind, ist aber so nicht möglich.

Glücklicherweise gelingt dies in einem Reduktionsversuch. Mit Kaliumamalgam entstehen aus dem Nitrososalz Hyponitrit, Hydrazinosulfonat, Hydrazin, Amidosulfonat und Ammoniak. Die Bildung dieser Stoffe ist bei der angenommenen Konstitution gut verständlich:



Für uns haben nur die Reduktionsprodukte mit einem N-Atom Bedeutung: Ammoniak und Kaliumamidosulfonat. Es ergab sich:

		Überschuss an ^{15}N : gefunden
Im Ammoniak:	2,90 % ^{15}N	83,5 % (= 100(2,90 - 0,37)/3,03)
Im Amidosulfonat:	0,52 % ^{15}N	5 % (= 100(0,52 - 0,37)/3,03)

Hier zeigt sich nun endlich der gesuchte funktionelle Unterschied im Verhalten der beiden N-Atome, der sich sonst hartnäckig verborgen hält. Der Umstand, dass die Analysen nicht genau auf einen Überschuss von 100 % ^{15}N beim Ammoniak und 0 % beim Amidosulfonat stimmen, wie nach dem Schema 7) zu erwarten ist, dürfte

nicht schwer wiegen. Etwas Ammoniak entsteht offenbar auch aus dem unmarkierten N-Atom des Ausgangsstoffes oder der Zwischenprodukte direkt. Andererseits unterliegen diese, wie auch das Ammoniak selbst, der eigenartigen sulfurierenden Wirkung des Nitrososalzes. So wird auch das Hydrazinosulfonat $H_2N-^{15}NHSO_3K$ auftreten, das bei weiterer Reduktion markiertes Amidosulfonat liefert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Versuche mit dem markierten Nitrososalz nicht nur Licht auf den Zerfallsweg werfen, sondern auch mit aller wünschbaren Deutlichkeit die funktionelle Verschiedenheit der beiden N-Atome aufzeigen helfen. Damit ist eine weitere Stütze für die Auffassung des Aufbaus des Salzes als eines Nitrosohydroxylaminsulfonats gewonnen worden.

Experimenteller Anhang.

1. Kalium-hydroxylamindisulfonat erhielten wir durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Lösung von Kaliumnitrit und Kaliumacetat⁹⁾. Aus 20 g des Salzes wurde nach *Degener-Seel* (unter Mitarbeit von *Dressler*)²⁾ Kalium-hydroxylaminmonosulfonat durch Lösen in 80 cm³ siedendem Wasser und 3 minütiges Kochen, Abkühlen und Neutralisieren mit konz. Kalilauge gewonnen. Durch Zugabe von 50 cm³ Methanol fällt man die Hauptmenge des Kaliumsulfats, worauf im Filtrat bei -5° über Nacht das Monosulfonat in einer Ausbeute von 60–70% auskristallisierte. Es wurde mit eiskaltem Methanol und Äther gewaschen, trocken gesaugt und über festem Kaliumhydroxyd im Eisschrank aufbewahrt.

Zur Darstellung des markierten Kalium-nitrosohydroxylaminsulfonats wurden 5 g (33 Millimol) des frisch gewonnenen Monosulfonats mit 5,5 g (56 Millimol) feingepulvertem Kaliumacetat, 22 cm³ Ammoniak (1:2,5 verdünnt) und 5,4 cm³ (65 Millimol) markiertem Äthylnitrit¹⁰⁾ (3,38% ¹⁵N) in ein Pyrex-Rohr eingeschmolzen und bei Raumtemperatur auf der Maschine 4½ Std. geschüttelt. Bald schieden sich Kristalle des Nitrososalzes ab, die sich zusehends vermehrten. Nach zweimaligem Umkristallisieren lagen 5,6 g ammoniakfreies Produkt vor. Die Ausbeute betrug 97,5% bezogen auf das Monosulfonat, das so weitgehend umgesetzt war, dass die Mutterlauge kaum noch reduzierende Eigenschaften besaß.

2. Auf die Analyse des markierten Endproduktes wurde besondere Sorgfalt verwendet. Eine gewogene Quantität des Salzes brachten wir im Pt-Tiegel mit etwas Essigsäure zur Trockene und bestimmten das gebildete Kaliumsulfat. K gef. 35,7% (ber. 35,8%); N₂O aus dem Gewichtsverlust gef. 20,4% (ber. 20,2%). Zur Feststellung etwaiger Austauschvorgänge wurde Ammoniak aus der Mutterlauge durch kalte Destillation in eine mit Salzsäure beschickte Vorlage übergetrieben und der Isotopenanalyse unterzogen. Der ¹⁵N-Gehalt belief sich auf 0,38%, was innerhalb der Fehlergrenze mit dem Wert für gewöhnlichen Stickstoff übereinstimmt. Außerdem wurden einige Tropfen des auf der Mutterlauge schwimmenden Äthylnitrits abgenommen und im Bombenrohr mit alkoholischer Kalilauge verseift; das Kaliumnitrit wurde nach *Devarda* reduziert und analysiert. Es wies einen Gehalt von 3,33% ¹⁵N auf, der nur wenig unter dem des Ausgangsmaterials (3,38% ¹⁵N) lag. Beide Analysen beweisen das Fehlen von Austauschreaktionen. Um die isotope Bruttozusammensetzung des Stickstoffs im Endprodukt zu kontrollieren, wurde eine Probe des im 1. Versuch entwickelten Distickstoffoxyds mit Wasserstoff am glühenden Platindraht reduziert¹⁰⁾. Wir fanden so den durchschnittlichen ¹⁵N-Gehalt des markierten Nitrososalzes zu 1,87%. Dies stimmt sehr gut mit dem erwarteten Wert (0,37 + 3,38)/2 = 1,87₅% ¹⁵N überein.

⁹⁾ G. K. Rollefson & C. F. Oldershaw, J. Amer. chem. Soc. **54**, 977 (1932).

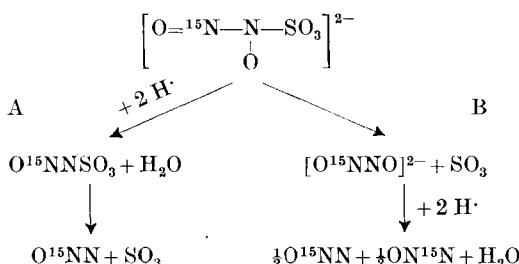
¹⁰⁾ K. Clusius & H. Hürzeler, Helv. **36**, 1328 (1953).

Jede Reaktion wurde mit 0,5 g des Nitrososalzes in den von uns schon beschriebenen Hochvakuumapparaturen ausgeführt. Die Umsetzung des Distickstoffoxyds mit Natrium-amid erfolgte in der mit *Effenberger* benutzten Anordnung⁴⁾. — Bei den Oxydationsversuchen wurden 0,22 g (1 mMol) des Nitrososalzes in 2 bzw. 1 cm³ 1,14-n. Kaliumhypochloritlauge gelöst und mit 10 cm³ 1-n. Salzsäure angesäuert. Dabei wurden 55% bzw. 28% des Gesamtstickstoffs zu Nitrat oxydiert, wie nach Zugabe von Kalilauge und *Devarda*-Legierung an der abdestillierbaren Ammoniakmenge erkannt wurde. — Bei der Reduktion wurden 1,1 g (5 mMol) des Nitrososalzes mit 10 g Wasser aufgenommen und mit 25 g 4-proz. Kaliumamalgam behandelt. Das im entweichenden Wasserstoff enthaltene Ammoniak wurde mit Salzsäure abgefangen und die Reduktionslösung in einer Platin-schale über Schwefelsäure eingetrocknet. Aus dem Rückstand liess sich mit Methanol das Kaliumamidosulfonat in prachtvollen zentimeterlangen Nadeln rein gewinnen. Alle ¹⁵N-Analysen wurden nach der bandenspektroskopischen Mikromethode ausgeführt¹¹⁾.

Der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* danken wir wiederum für die Bereitstellung von Mitteln, die diese Untersuchung ermöglichten.

Zusammenfassung.

Markiertes Kalium-nitrosohydroxylaminsulfonat wird nach *Degener-Seel* aus Kalium-hydroxylaminmonosulfonat und Äthyl-¹⁵N-nitrit synthetisiert. Der Zerfall der Verbindung wird in dem pH-Bereich von 1 bis höher als 9, sowie unter dem Einfluss von Cu⁺⁺-Ionen und beim trockenen Erhitzen untersucht, um festzustellen, welcher der folgenden Reaktionswege vorliegt:



Nur der über die symmetrisch gebaute untersalpetrige Säure führende Weg B ist mit den Analysendaten für das entwickelte Distickstoffoxyd in Übereinstimmung. Er macht ferner verständlich, dass bei partieller Oxydation des Nitrososalzes mit unterchloriger Säure das gebildete Nitrat-Ion genau den durchschnittlichen ¹⁵N-Gehalt des Ausgangsmaterials besitzt. Bei der Reduktion des Nitrososalzes mit Kaliumamalgam lässt sich an der isotopen Zusammensetzung des dabei u. a. entstehenden Ammoniaks und Kalium-amidosulfonats zeigen, dass die beiden N-Atome funktionell verschieden sind. Damit ist ein weiterer Konstitutionsbeweis für die Verbindung erbracht, deren Aufbau lange rätselhaft war.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.

¹¹⁾ H. Hürzeler & H. U. Hostettler, Helv. **38**, 1825 (1955).