

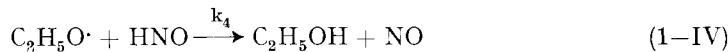
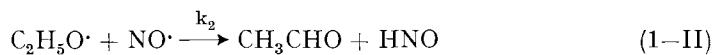
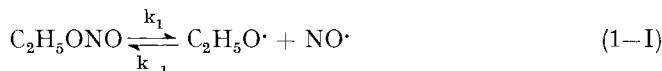
81. Die Reaktion von ^{15}N -markierten organischen Nitriten RO^{15}NO mit Stickoxyd ^{14}NO

von **Lester P. Kuhn¹⁾** und **Hs. H. Günthard**

(9. XII. 59)

1. Einleitung

Es wird heute angenommen, dass die thermische Zersetzung von einfachen organischen Nitriten, z. B. Äthylnitrit nach dem folgenden Mechanismus erfolgt:



Macht man die übliche Annahme über die Stationarität der Konzentration der Äthoxyradikale, erhält man die Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{d}{dt} \ln [\text{RONO}] = \frac{k_1 \{k_2[\text{NO}] + k_4[\text{NOH}]\}}{\{k_{-1} + k_2\} [\text{NO}] + k_4[\text{NOH}]} \quad (1-1)$$

Führt man die thermische Zersetzung in Gegenwart überschüssigen Stickoxyds aus, beobachtet man keine Äthanbildung, sondern die gesamte Menge Äthoxyradikal erscheint als Acetaldehyd. Unter diesen Bedingungen erfolgt also die Teilreaktion (1-IV) nicht, so dass die Geschwindigkeitsgleichung wird:

$$-\frac{d}{dt} \ln [\text{RONO}] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}. \quad (1-2)$$

Es ist dann nicht möglich, zuverlässige Werte für die einzelnen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (RGK) k_1 , k_{-1} , k_2 und die Aktivierungsenergie der Teilreaktionen (1-I), (1-II) experimentell zu bestimmen.

Das Ziel dieser Arbeit bestand ursprünglich in der Bestimmung der RGK k_1 , k_{-1} , k_2 und deren Temperaturabhängigkeit durch Messung der Zersetzungsgeschwindigkeit von $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^{15}\text{NO}$ in Gegenwart grosser ^{14}NO -Konzentrationen. Unter diesen Bedingungen war zu erwarten, dass die zweiseitige Reaktion (1-I) durch



¹⁾ Gegenwärtige Adresse: Ballistic Research Laboratories, Aberdeen Proving Ground, Maryland, USA.

ersetzt wird. Die Messung der Zeitabhängigkeit von $[C_2H_5O^{15}NO]$, $[C_2H_5O^{14}NO]$ und $[CH_3CHO]$ würde die Bestimmung der Konstanten k_1 , k_{-1} , k_2 ermöglichen. Im Verlaufe der Untersuchung wurde es jedoch offensichtlich, dass die Geschwindigkeiten $d/dt[RO^{15}NO]$, $d/dt[RO^{14}NO]$ von den Partialdrucken von $RO^{15}NO$ und ^{14}NO abhingen. Nach (1-2) dagegen sollte die Reaktion in $[RO^{15}NO]$ von erster Ordnung und vom NO -Partialdruck unabhängig sein. Wir beobachteten demnach einen Isotopenaustausch zwischen Stickoxyd und Nitrit. Demzufolge verlegten wir das Ziel dieser Arbeit auf das Studium der Kinetik und des Mechanismus dieses neuen und interessanten Isotopenaustausches.

2. Anlage und Theorie der Experimente

2.1. Photometrische Analyse der Gasmischungen. – 2.11. In Fig. 1 sind die $N=O$ -stretching-Banden der Verbindungen $C_2H_5O^{14}NO$, $C_2H_5O^{15}NO$, $CF_3CH_2O^{14}NO$ und $CF_3CH_2O^{15}NO$ im 1700-cm^{-1} -Gebiet wiedergegeben. Bei beiden Paaren isotoper Verbindungen liegt diese Absorptionsbande des schweren Isotops um ca. 30 cm^{-1} tiefer als die des leichten. Mit dem CaF_2 -Prisma werden die beiden Banden sauber aufgelöst, wodurch es möglich ist, Mischungen von $RO^{15}NO$ und $RO^{14}NO$ mittels Infrarotabsorption zu analysieren.

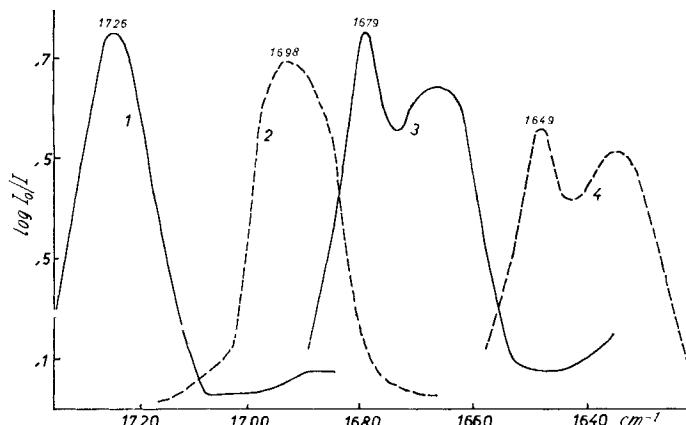


Fig. 1. $\nu(N=O)$ -Banden von Alkynitraten

(1) $CF_3CH_2O^{14}NO$	$p = 8,0$ Torr	(3) $C_2H_5O^{14}NO$	$p = 14$ Torr
(2) $CF_3CH_2O^{15}NO$	$p = 9,6$ Torr	(4) $C_2H_5O^{15}NO$	$p = 10,7$ Torr

Zellenlänge 5,00 cm

2.12. Bei den *kinetischen Messungen* wurden passende Mengen von $RO^{15}NO$ und ^{14}NO in das Reaktionsgefäß gefüllt und das Gefäß in den Thermostaten gebracht. In geeigneten Zeitabschnitten wurden Proben der Reaktions-Mischung aus dem Gefäß in eine vorher evakuierte Infrarot-Gaszelle übergeführt. Auf diese Weise ergab sich eine Folge von Infrarotabsorptionskurven, in welcher die $RO^{15}NO$ - bzw. $RO^{14}NO$ -Absorption sank bzw. anstieg. Zur Bestimmung der Partialdrucke der beiden Isotopen wurden zunächst Eichkurven ($\text{Max log } I_0/I$ als Funktion des Druckes der Isotopen) hergestellt und mit deren Hilfe die an den Mischungen beobachteten $\text{Max log } I_0/I$ in Partialdrucke umgerechnet (für experimentelle Details siehe Anhang 1).

2.13. *Einfluss der Zersetzungsreaktion (I-I)*. Da der gleichzeitige Ablauf der thermischen Zersetzung (Reaktion (I-II)) einen systematischen Fehler in der Untersuchung des Isotopenaustausches (I-I'), (I-I'') verursacht, zeigen wir zunächst, dass derselbe unter unseren Reaktionsbedingungen vernachlässigbar ist.

Fig. 2 gibt zwei typische Experimente mit $CF_3CH_2O^{15}NO$ bei $147,8^\circ$ wieder. Kurven 1 und 2 zeigen die Partialdrücke von $CF_3CH_2O^{14}NO$ und $CF_3CH_2O^{15}NO$ als Funktion der Zeit (Experiment 3/6). Die Anfangswerte der Partialdrücke waren $p_{NO}(0) = 545$ Torr und $p_{RO^{15}NO}(0) =$

9,3 Torr. Kurven 3 und 4 zeigen die analogen Daten des Experiments 3/3 mit den Anfangsbedingungen $p_{NO}(0) = 150$ Torr, $p_{RO^{15}NO} = 6,7$ Torr. Kurven 1, 2 haben «höhere» Steigungen als 3, 4, d. h. dass der Isotopenaustausch bei höheren NO-Partialdrucken rascher verläuft. Das selbe folgt aus den Halbwertszeiten, welche durch die Schnittpunkte von 1 und 2 bzw. 3 und 4 repräsentiert werden und beim Experiment 3/6 mit dem höheren NO-Druck 41 min, beim Experiment mit dem niedrigeren NO-Druck 124 min betragen. Kurve 5 zeigt die Zersetzungsgeschwindigkeit des Nitrits bei Abwesenheit des NO. Man sieht daraus, dass nach 180 min (bei $147,8^\circ$) weniger als 5% des Nitrits durch unimolekulare Zersetzung verschwinden. Bei genügend hohen

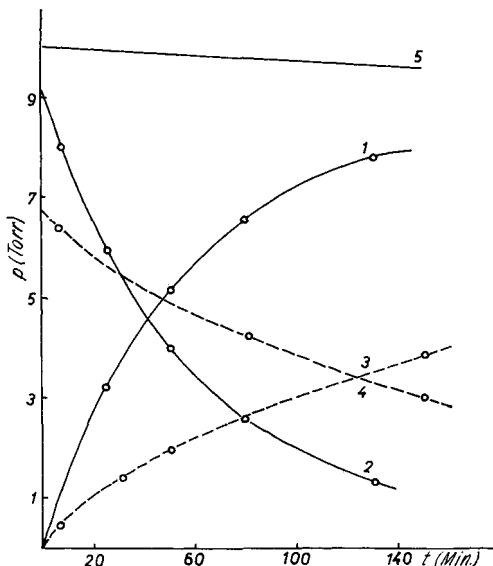


Fig. 2. Zeitabhängigkeit der Partialdrücke $p_{CF_3CH_2O^{15}NO}$ und $p_{CF_3CH_2O^{14}NO}$

Kurven (1) und (2): $PRO^{15}NO(0) = 9,3$ Torr, $p^{14}NO(0) = 545$ Torr

Kurven (3) und (4): $PRO^{15}NO(0) = 6,7$ Torr, $p^{14}NO(0) = 150$ Torr

Kurven (5) : $PRO^{15}NO(0) = 10,0$ Torr, $p^{14}NO(0) = 0$ Torr

Partialdruck p_{NO} ist demnach die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls des Nitrits verglichen mit der des Isotopenaustausches vernachlässigbar klein. Dies bewies auch das IR-Spektrum der Reaktionsmischung 3/6 zwischen 2 und 16μ (Kochsalzoptik) nach Ablauf von ca. 200 min (5 Halbwertszeiten), in welchem keine andern Substanzen als die beiden Isotopen des Nitrits und des Stickoxyds erkennbar waren.

Es folgt hieraus, dass die Reaktion zwischen Nitrit und Stickoxyd unter unseren Bedingungen exakt durch die Bruttogleichung



dargestellt wird.

2.2. Reaktionsordnung und Geschwindigkeitsgleichung. Macht man die Annahme, dass die Reaktion bimolekular 1. Ordnung in Nitrit und in NO ist und ferner zweiseitig sei, so erhält man bei Vernachlässigung des Isotopeneffekts ($k_1 \approx k_{-1} = k$) mit den Massenerhaltungssätzen (unterer Index 0 bedeutet Anfangskonzentration)

$$[RO^{15}NO]_0 = [RO^{15}NO](t) + [RO^{14}NO](t) = [RO^{15}NO](t) + [^{15}NO](t) \quad (2-3)$$

$$[^{14}NO]_0 = [^{14}NO](t) + [^{15}NO](t) = [^{14}NO](t) + [RO^{14}NO](t) \quad (2-4)$$

die Geschwindigkeitsgleichung (bei Weglassung des Arguments t)

$$\begin{aligned} -\frac{d}{dt} [RO^{15}\text{NO}] &= k [RO^{15}\text{NO}] [^{14}\text{NO}] - k [RO^{14}\text{NO}] [^{15}\text{NO}] \\ &= k \{ [RO^{15}\text{NO}]_0 + [^{14}\text{NO}]_0 \} [RO^{15}\text{NO}] - k [RO^{15}\text{NO}]_0^2. \end{aligned} \quad (2-5)$$

Integration dieser Gleichung gibt

$$\begin{aligned} \ln \left\{ [RO^{15}\text{NO}] - \frac{[RO^{15}\text{NO}]_0^2}{[RO^{15}\text{NO}]_0 + [^{14}\text{NO}]_0} \right\} &= \ln \frac{[RO^{15}\text{NO}]_0 [^{14}\text{NO}]_0}{[RO^{15}\text{NO}]_0 + [^{14}\text{NO}]_0} \\ &- k \{ [RO^{15}\text{NO}]_0 + [^{14}\text{NO}]_0 \} t, \end{aligned} \quad (2-6)$$

und

$$\ln \left\{ 1 - \frac{[RO^{15}\text{NO}]_0 + [^{14}\text{NO}]_0}{[RO^{15}\text{NO}]_0 [^{14}\text{NO}]_0} [RO^{14}\text{NO}] \right\} = -k \{ [RO^{15}\text{NO}]_0 + [^{14}\text{NO}]_0 \} t. \quad (2-7)$$

(2-6) und (2-7) zeigen, dass die Größen

$$\log \left\{ [RO^{15}\text{NO}] - \frac{[RO^{15}\text{NO}]_0^2}{[RO^{15}\text{NO}]_0 + [^{14}\text{NO}]_0} \right\}$$

und

$$\log \left\{ 1 - \frac{[RO^{15}\text{NO}]_0 + [^{14}\text{NO}]_0}{[RO^{15}\text{NO}]_0 [^{14}\text{NO}]_0} \cdot [RO^{14}\text{NO}] \right\}$$

lineare Funktionen der Zeit sein sollten, falls obige Annahmen zutreffen. Die Steigung dieser Geraden beträgt $-0,434 k \{ [RO^{15}\text{NO}]_0 + [^{14}\text{NO}]_0 \}$.

3. Resultate und Diskussion

3.1. Trägt man die beobachteten Daten gemäss (2-6) und (2-7) auf, so erhält man Gerade, wie für Experiment 3/6 in Fig. 3 dargestellt.

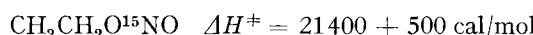
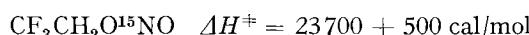
Dabei ergeben (2-6) und (2-7) innerhalb 3% denselben Wert für k in allen Fällen.

3.2. Tab. 1 fasst die Resultate für die ausgeführten Experimente zusammen.

3.3. Tab. 1 zeigt, dass die Daten die Annahme einer zweiseitigen bimolekularen Reaktion 2. Ordnung bestätigen, sobald der Partialdruck $p_{^{15}\text{NO}}(0)$ oberhalb 400 Torr liegt. Unterschreitet $p_{^{14}\text{NO}}(0)$ 300 Torr, so steigt k mit fallendem $p_{^{14}\text{NO}}$. Dieser Anstieg röhrt wahrscheinlich davon her, dass bei tieferen NO-Partialdrucken die unimolekulare thermische Zersetzung von RONO (1-I) nicht mehr vernachlässigbar langsam ist.

Durch Füllung des Reaktionsgefäßes mit Glaswolle wird die RGK nicht beeinflusst, demnach ist die Reaktion als homogen anzusprechen.

3.31. Aktivierungsenergie. Aus der Auftragung von $\log k$ gegen $1/T$ (Fig. 4) erhält man in üblicher Weise für die Aktivierungsenergie im Temperaturintervall 130 bis 150°C



Beide Werte liegen bedeutend tiefer als die Aktivierungsenergie der unimolekularen Zersetzungsreaktion (1-I) der Salpetricäure-Ester, für welche 37500 cal/mol angegeben wird²).

²⁾ J. B. LEVY, J. Amer. chem. Soc. 78, 1780 (1956).

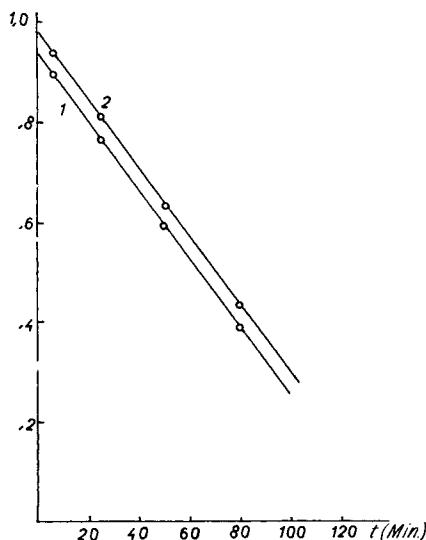


Fig. 3. Bestimmung der RGK bei Experiment 3/6

$\log \left\{ [RO^{15}NO] - \frac{[RO^{15}NO]_0^2}{[RO^{15}NO]_0 + [^{14}NO]_0} \right\}$ und $\log \left\{ 1 - [RO^{14}NO] \frac{[RO^{15}NO]_0 + [^{14}NO]_0}{[RO^{15}NO]_0 \cdot [^{14}NO]_0} \right\}$
als Zeitfunktionen

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten des Isotopenaustausches zwischen $RO^{15}NO$ und ^{14}NO

Expt. No.	$t^\circ C$	$P^{15}NO(0)$ Torr	$P^{14}NO(0)$ Torr	k $s^{-1} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{ONO}$				
2/23	147,8	5,36	378	12,0
3/3	147,8	6,7	150	14,8
3/5	147,8	10,53	400	12,9
3/6	147,8	9,1	545	12,3
3/23	131,5	7,7	718	4,20
3/24	131,5	6,2	280	4,86
4/17	131,5	7,8	440	4,10
4/22	131,5	6,3	220	5,30
5/1*)	131,5	5,7	406	4,30
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$				
6/3 a	149,5	10,5	487	2,24
6/3 b	149,5	8,9	233	3,22
6/6	149,5	5,6	700	2,16

*) Im Experiment 5/1 wurde das Reaktionsgefäß mit Glaswolle gefüllt, um das Oberflächen-Volumen-Verhältnis zu vergrößern.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Austauschreaktion (2-I) lassen sich wiedergeben als

$$k \approx 6 \cdot 10^{12} \cdot e^{-23700/RT} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bzw.}$$

$$3 \cdot 10^{11} \cdot e^{-21400/RT} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

bei $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^{15}\text{NO}$ bzw. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^{15}\text{NO}$.

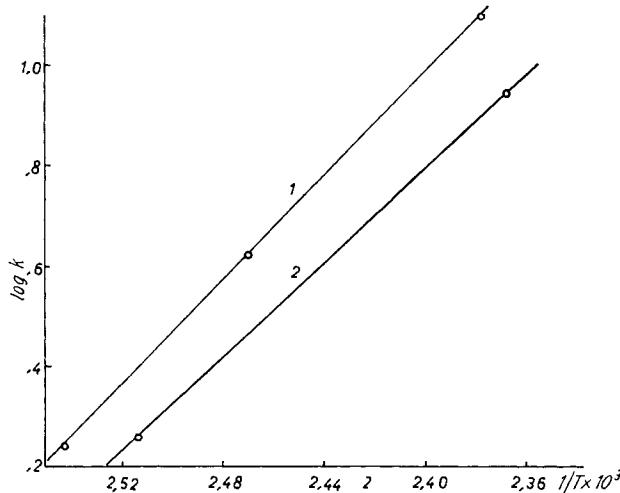
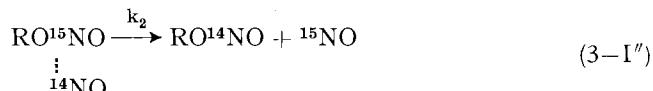
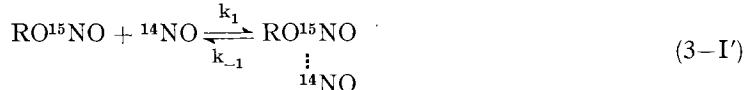


Fig. 4. ARRHENIUS-Darstellungen der Reaktion zwischen RO^{15}NO und ^{14}NO
 (1) $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^{15}\text{NO}$ (2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^{15}\text{NO}$

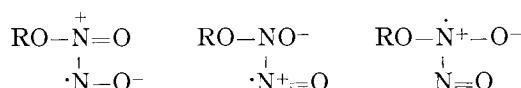
3.32. *Mechanismus der Austauschreaktion.* Es gibt (mindestens) zwei Reaktionsmechanismen, welche mit der beobachteten Kinetik vereinbar sind. Erstens kann man eine bimolekulare Verdrängungsreaktion am Nitrit-Sauerstoff in Betracht ziehen, deren Übergangszustand etwa darzustellen wäre als



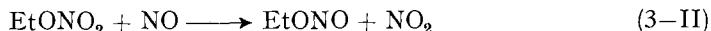
Zweitens könnte man die Bildung eines instabilen Additionskomplexes zwischen RO^{15}NO und ^{14}NO , gefolgt von einer Umlagerung zu den beobachteten Produkten annehmen:



In diesem Falle wäre die beobachtete Geschwindigkeitskonstante $k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2)$. Der instabile Zwischenkörper kann event. durch Grenzformeln beschrieben werden wie:



Wenn der bimolekulare Verdrängungsmechanismus korrekt wäre, könnte man einen analogen Mechanismus für die Reaktion



erwarten (mit $\Delta H = -3200$ cal/mol exotherm). Der Effekt des Stickoxyds auf die Zersetzung des Äthylnitrats wurde früher von LEVY³) und von POLLARD und Mitarb.⁴) studiert. In beiden Untersuchungen ergab sich, dass Stickoxyd die Geschwindigkeit der Reaktion (3-II) stark erhöht, aber die Geschwindigkeit ist nicht proportional zum NO-Partialdruck. Mit steigendem NO-Druck fällt die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, und diese wird schliesslich vom NO-Druck unabhängig.

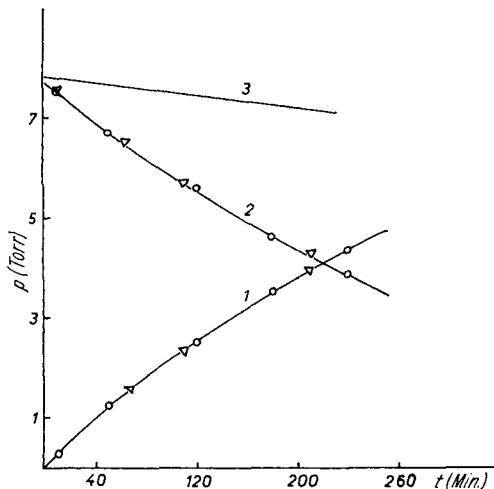


Fig. 5. Geschwindigkeit der Reaktion zwischen $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ und NO bei $149,5^\circ$

(1) Äthylnitrit, (2) Äthylnitrat, (3) Äthylnitrat in Abwesenheit von NO

▽: Experiment 6/11, $\text{p}_{\text{EtONO}_2}(0) = 7,7$ Torr, $\text{p}_{\text{NO}}(0) = 560$ Torr

○: Experiment 6/12, $\text{p}_{\text{EtONO}_2}(0) = 7,7$ Torr, $\text{p}_{\text{NO}}(0) = 302$ Torr

Wir haben diese Reaktion erneut untersucht, und zwar mit Äthylnitrat und Trifluoräthylnitrat bei hohem Stickoxydiüberschuss. Die Ergebnisse sind in Fig. 5 und 6 wiedergegeben; sie zeigen, dass die Reaktion in keinem der beiden Fälle zweiter Ordnung ist. Z. B. ist in Experiment 5/11 mit den Anfangsbedingungen $\text{p}_{\text{EtONO}_2}(0) = 7,7$ Torr, $\text{p}_{\text{NO}}(0) = 560$ Torr die Geschwindigkeitskurve identisch mit der von Experiment 5/12, bei welchem $\text{p}_{\text{EtONO}_2}(0) = 7,7$ Torr und $\text{p}_{\text{NO}}(0) = 302$ Torr ist. Genau dasselbe trifft zu für die Experimente 6/18a mit $\text{p}_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2}(0) = 6,2$ Torr, $\text{p}_{\text{NO}}(0) = 317$ Torr und 6/18b mit $\text{p}_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2}(0) = 6,03$ Torr und $\text{p}_{\text{NO}}(0) = 530$ Torr.

Dieses Ergebnis lässt vermuten, dass die Reaktion zwischen ^{14}NO und RO^{15}NO nicht als bimolekulare Verdrängungsreaktion verläuft, sondern eher nach dem zweiten der oben angegebenen Mechanismen. Wenn die Reaktion zwischen ^{14}NO und RO^{15}NO über die Bildung eines aktiven Zwischenstoffs, gefolgt von einer Umlagerung, verläuft, so würde man dies nicht ohne weiteres auch von der Reaktion (3-II) zwi-

³⁾ J. B. LEVY, J. Amer. chem. Soc. 76, 3790 (1954).

⁴⁾ F. POLLARD, H. MARSHALL & A. PEDLER, Trans. Faraday Soc. 52, 59 (1956).

schen Stickoxyd und Alkylnitrat erwarten: in dem letzteren Fall steht für die Bildung des aktiven Komplexes kein Elektronenpaar am Stickstoffatom des Nitrats zur Verfügung.

Wir führten einige Versuche aus, die Existenz eines Zwischenstoffs spektroskopisch nachzuweisen; doch gelang unter den uns zugänglichen Bedingungen ein solcher Nachweis nicht. Z. B. zeigte das IR.-Spektrum zwischen 2 und 16 μ keinerlei neue Banden, wenn reinem Äthylnitrit ($p = 10$ Torr) ein hoher Überschuss an Stickoxyd ($p_{NO} = 700$ Torr) zugefügt wurde. Natürlich kann die Konzentration des intermediären Komplexes weit unter der spektroskopischen Nachweigrenze liegen, wie dies meist der Fall ist.

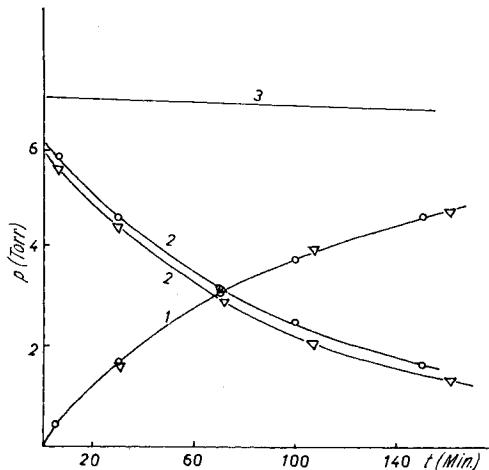
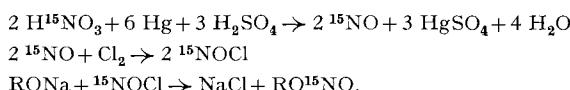


Fig. 6 Geschwindigkeit der Reaktion zwischen $CF_3CH_2ONO_2$ und NO bei $131,3^\circ$
 (1) $RONO$, (2) $RONO_2$, (3) $RONO_2$ in Abwesenheit von NO

○: Experiment 6/18a, $PRONO_2(0) = 62$ Torr, $p_{NO}(0) = 317$ Torr
 ▽: Experiment 6/18b, $PRONO_2(0) = 6,0$ Torr, $p_{NO}(0) = 530$ Torr

5. Anhang zum experimentellen Teil

5.1. Die Darstellung der Isotop-markierten Nitrite und des Stickoxyds geschah nach der Reaktionsfolge:



Eine Lösung von $K^{15}NO_3$ ⁵⁾ in H_2SO_4 konz. wurde in ein mit dem Vakuumsystem verbundenes Nitrometer mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit gebracht. Das unter kräftigem Schütteln des Nitrometers gebildete ^{15}NO wurde in ein 100 ml Vorratsgefäß bis zu einem Druck von 500 Torr (Zimmertemperatur) kondensiert. Das Stickoxyd wurde dann in ein zweites 100-ml-Gefäß destilliert, welches 250 Torr Chlor enthielt. Nach ca. 15 h war die Bildung des $^{15}NOCl$ fast vollständig; das Reaktionsgemisch wurde in ein Gefäß mit dem Natriumalkylat destilliert, hergestellt in der üblichen Weise aus dem Alkohol und Natrium und sorgfältig im Vakuum vom überschüssigen Alkohol befreit. Nach 1 h Stehenlassen unter gelegentlichem Schütteln wurden die überschüssigen

5) $K^{15}NO_3$ von ISOMET CORPORATION, Palisades Park, New Jersey, USA. Für die Darstellung des Trifluoräthylnitrats wurde $K^{15}NO_3$ mit 97,3% ^{15}N und für Äthylnitrit solches mit 99,5% ^{15}N verwendet.

Gase aus der Reaktionsmischung bei -80° abgepumpt und die Nitrite bei Zimmertemperatur abdestilliert. Ausbeute bzgl. K^{15}NO_3 70–80%, Verunreinigungen mittels Infrarot und Gas-Chromatographie nicht nachweisbar.

^{14}NO : Herstellung in einem 500-ml-Zweihalskolben mit Tropftrichter und Verbindung zum Vakuumsystem via Hahn und Kühlfaße (-80°). Zu 150 ml H_2SO_4 konz. wurden 6 g NaNO_2 zugefügt. Sobald die Auflösung vollständig war, wurde der Zweihalskolben evakuiert und nach Abschluss vom Vakuumsystem mittels des Tropftrichters vorsichtig Quecksilber zugetropft. Die Eiskühlung wurde hierauf entfernt und das Stickoxyd in einem Vorratsgefäß periodisch kondensiert, so dass der Druck immer unterhalb Atmosphärendruck blieb. Nach vollständiger Reduktion des Nitrits wurde das Stickoxyd vollständig kondensiert und dann in ein 2-l-Vorratsgefäß mit Na_2O auf Asbest destilliert, um es von NO_2 - und H_2O -Spuren freizuhalten.

5.2. Kinetische Messungen. – 5.2.1. *Photometrische Analyse.* Die zur Durchführung der kinetischen Messungen benötigten Extinktionskoeffizienten der ^{14}N - und ^{15}N -Nitrite wurden in Monelmetallzellen mit konischer Bohrung auf einem PERKIN-ELMER-Spektrographen, Type 12C, mit CaF_2 -Prisma bestimmt, durch Messung der $A = \text{Max log } I_0/I$ der $\text{N}=\text{O}$ -stretching-Banden. Die Kurven $\text{Max log } I_0/I$, aufgetragen gegen den Druck, erwiesen sich im Druckbereich $0 < p \leq 14$ Torr als Gerade, deren Steigung die gesuchten Extinktionskoeffizienten sind. Zur Reduktion der atmosphärischen Absorption wurde der Monochromator mit trockener Luft gespült. Die so bestimmten Extinktionskoeffizienten lieferten die folgenden, bei den kinetischen Messungen zur Berechnung der Partialdrucke p aus den beobachteten A benutzten Gleichungen (alle Drucke in Torr):

a) Für die Reaktionen zwischen Nitriten und NO:

$$\begin{aligned} 1. \quad R &= \text{CF}_3\text{CH}_2 \\ \text{PRO}^{14}\text{NO} &= A (1727 \text{ cm}^{-1})/0,093 \\ \text{PRO}^{15}\text{NO} &= \{A (1692 \text{ cm}^{-1}) - 0,01 \text{ PRO}^{14}\text{NO}\}/0,078 \end{aligned} \quad (5-1)$$

$$\begin{aligned} 2. \quad R &= \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{PRO}^{14}\text{NO} &= A (1678 \text{ cm}^{-1})/0,0525 \\ \text{PRO}^{15}\text{NO} &= \{A (1650 \text{ cm}^{-1}) - 0,0065 \text{ PRO}^{14}\text{NO}\}/0,0535 \end{aligned} \quad (5-1')$$

b) Für die Reaktionen zwischen Nitraten und NO:

$$\begin{aligned} 1. \quad R &= \text{CF}_3\text{CH}_2 \\ \text{PRONO} &= A (1727 \text{ cm}^{-1})/0,093 \\ \text{PRONO}_2 &= \{A (1696 \text{ cm}^{-1}) - 0,0045 \text{ PRONO}\}/0,134 \end{aligned} \quad (5-2)$$

$$\begin{aligned} 2. \quad R &= \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{PRONO}_2 &= A (1294 \text{ cm}^{-1})/0,046 \\ \text{PRONO} &= \{A (1680 \text{ cm}^{-1}) - 0,0145 \text{ PRONO}_2\}/0,0475 \end{aligned} \quad (5-2')$$

Messbedingungen: Zellenlänge 5,00 cm. Spaltweite: 1700 cm^{-1} , 130 μ ; 1300 cm^{-1} , 300 μ .

5.2.2. *Korrekturen bei den kinetischen Messungen.* Die kinetischen Messungen wurden wie folgt ausgeführt: Das Reaktionsgefäß wurde mit den gewünschten Partialdrucken an Nitrit und Stickoxyd am Vakuumsystem gefüllt, geschlossen und in den Thermostaten gebracht, wobei es mit Vakuumsystem und Infrarotzelle via Dreieghahn verbunden blieb. In passenden Zeitintervallen wurde Reaktionsmischung in die Infrarotzelle übergeführt und photometrisch analysiert. Für jedes Experiment ergab sich dadurch eine Serie von Absorptionskurven mit fallender bzw. steigender Absorption der $\nu(\text{N}-\text{O})$ -Banden von RO^{15}NO und RO^{14}NO , welche mittels der Eichformeln (5-1) ... (5-2') ausgewertet wurden. Daraus folgt direkt das korrekte Partialdruck-Verhältnis $\text{PRO}^{15}\text{NO}/\text{PRO}^{14}\text{NO}$, die Partialdrucke selbst jedoch sind zufolge der Probeentnahmen zu niedrig. Da die thermische Zersetzungsreaktion (1-I) nachgewiesenermassen vernachlässigbar war, darf die Summe $[\text{RO}^{14}\text{NO}] + [\text{RO}^{15}\text{NO}]$ bei der Reaktion als konstant angesehen werden. Folglich kann für jede Entnahme zur Zeit t ein Korrekturfaktor $f(t)$ definiert werden als

$$\frac{\text{PRO}^{15}\text{NO}(t_1) + \text{PRO}^{14}\text{NO}(t_1)}{\text{PRO}^{15}\text{NO}(t) + \text{PRO}^{14}\text{NO}(t)} = f(t),$$

in welchem Zähler und Nenner den Gesamtdruck von ^{15}N - und ^{14}N -Nitrit zur Zeit t_1 der ersten Probenahme bzw. der Probenahme zur Zeit t , bedeuten. Mit diesem Faktor $f(t)$ wurden die

z. Zt. t, gemessenen Partialdrucke $PRO^{15}NO(t)$, $PRO^{14}NO(t)$ multipliziert, um den durch die Probeentnahme verursachten Fehler zu korrigieren.

Als Beispiel für die Korrektur sind in Tab. 2 für das Experiment (3/6) die gemessenen und korrigierten Daten zusammengestellt.

Tabelle 2. Beispiel für Korrekturen bei den kinetischen Messungen.
Daten für das Experiment (3/6)

Anfangs-Partialdrucke: $p_{NO}(0) = 545$ Torr, $p_{RO^{15}NO}(0) = 9,3$ Torr; Temperatur $147,8^\circ C$

Zeit t min	log I_0/I		Partialdrucke z. Zt. t		$PRO^{15}NO(t)$ + $PRO^{14}NO(t)$ Torr
	1725 cm ⁻¹	1692 cm ⁻¹	$PRO^{14}NO$ Torr	$PRO^{15}NO$ Torr	
7	0,12	0,635	1,29	8,0	9,29
25	0,27	0,470	2,90	5,65	8,55
50	0,41	0,325	4,41	3,65	8,06
80	0,47	0,21	5,05	2,05	7,10

Korrekturfaktor $f(t)$	Korrigierte Partialdrucke z. Zt. t	
	$PRO^{14}NO(t)$ Torr	$PRO^{15}NO(t)$ Torr
1	1,29	8,0
1,09	3,16	6,15
1,15	5,10	4,21
1,30	6,60	2,68

Die korrigierten Partialdrucke wurden dann in den Gleichungen (2-6), (2-7) verwendet zur graphischen Bestimmung der RGK k. Für das Experiment 3/6 ergab z. B. die Auftragung der Grössen

$$\log \{p_{RO^{15}NO}(t) - 0,15\} \text{ bzw. } \log \{1 - 0,11 p_{RO^{14}NO}(t)\}$$

gegen die Zeit t (min) die in Fig. 3 wiedergegebenen Geraden mit der Steigung $6,70 \cdot 10^{-3}$ Torr⁻¹ min⁻¹. Hieraus folgen die in Tab. 1 angegebenen, auf cm³ mol⁻¹ s⁻¹ umgerechneten Werte der RGK.

Der eine von uns (L. P. KUHN) dankt auch an dieser Stelle für das SECRETARY OF THE ARMY (USA) RESEARCH FELLOWSHIP, welches diese Arbeit ermöglichte.

SUMMARY

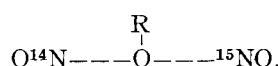
A gas phase isotope exchange reaction has been found to occur between nitric oxide and nitrite esters, $RO^{15}NO + ^{14}NO \rightarrow RO^{14}NO + ^{15}NO$. The reaction is first order with respect to both nitrite ester and nitric oxide. For the reaction with trifluoroethyl nitrite, the second order rate constant is given by the equation

$$k \approx 6 \times 10^{12} e^{-23700/RT},$$

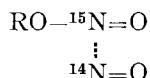
and for the reaction with ethyl nitrite

$$k \approx 3 \times 10^{11} e^{-21400/RT}.$$

Two possible mechanisms for the reaction are: 1) a free radical displacement on oxygen, the transition state of which may be pictured as



and 2) the formation of an intermediate unstable addition complex



which rearranges to give the observed products. The absence of a similar bimolecular reaction between nitric oxide and ethyl nitrate to give ethyl nitrite and nitrogen dioxide suggests, but does not prove, that the second reaction path is the correct one.

Physikalisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

82. Synthese Aldosteron-ähnlicher Corticoide:

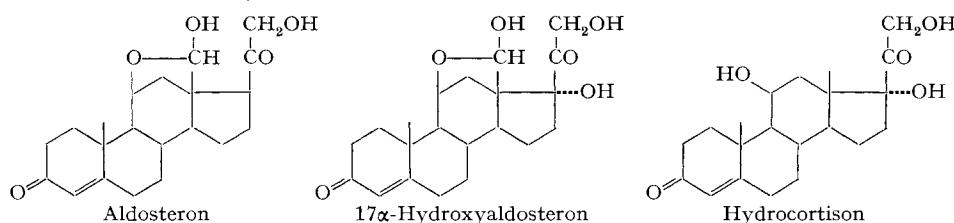
d,l-17 α -Hydroxyaldosteron¹⁾

Über Steroide, 164. Mitteilung²⁾

von P. WIELAND, K. HEUSLER und A. WETTSTEIN

(19. I. 1960)

Unter den hydroxylierten Derivaten des Aldosteron dürfte die 17 α -Hydroxy-Verbindung eine der interessantesten darstellen. Sie kann als 17 α -Hydroxyaldosteron oder 18-Oxohydrocortison bezeichnet werden, weist also alle funktionellen Gruppen der beiden genuinen Nebennierenhormone auf, die in charakteristischer Weise den Mineral- bzw. Kohlehydrat-Stoffwechsel regulieren.



In der vorliegenden Mitteilung beschreiben wir nun die Synthese des *d,l*-17 α -Hydroxyaldosterons. Als besonders geeigneter Ausgangsstoff erschien uns der kürzlich³⁾ beschriebene Tetrahydropyranyläther des *d,l*-Aldosteron-3-monoketal-21-O-acetates (III)⁴⁾. Wegen der Empfindlichkeit dieser Verbindung kam nur das von SARETT⁵⁾ zur Synthese von Cortison aus 11-Oxo-cortexon-3-monoketal-21-O-acetat

¹⁾ XVI. Mitteilung über Synthesen in der Aldosteron-Reihe; XV. Mitteilung vgl. ²⁾.

²⁾ 163. Mitteilung: K. HEUSLER, J. KALVODA, CH. MEYSTRE, P. WIELAND, G. ANNER, A. WETTSTEIN, G. CAINELLI, D. ARIGONI & O. JEGER, Experientia 16, 21 (1960).

³⁾ K. HEUSLER, P. WIELAND & A. WETTSTEIN, Helv. 42, 1586 (1959).

⁴⁾ Bei den Verbindungen I–VI handelt es sich um Racemate. In den Formelbildern sind nur die der natürlichen Konfiguration entsprechenden Enantiomeren dargestellt.

⁵⁾ L. H. SARETT, G. E. ARTH, R. M. LUKES, R. E. BEYLER, G. I. POOS, W. F. JOHNS & J. M. CONSTANTIN, J. Amer. chem. Soc. 74, 4974 (1952); G. I. POOS, R. M. LUKES, G. E. ARTH & L. H. SARETT, *ibid.* 76, 5031 (1954).