

auch die Anteile dieser zwei Glykoside eingerechnet, die als krist. Gemisch von Inertosid und Leptosid erhalten worden waren. Da die Trennung hier nur mit dem Material aus 21 g Samen durchgeführt werden musste, dürfte der Gehalt bei allen vier Glykosiden in Wirklichkeit merklich höher liegen, dies gilt besonders für Inertosid und Leptosid, die beide schwer isolierbar sind.

Die genannte *Strophanthus*-Art ist demnach sehr glykosidreich. Die Samen unterscheiden sich im Glykosidgehalt wesentlich von allen bisher untersuchten Formen von *S. sarmentosus*, zeigen aber qualitativ und quantitativ grösste Ähnlichkeit mit *S. intermedius Pax* und verwandten Vertretern der *Intermedius*-Gruppe.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

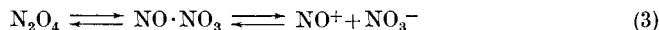
118. Reaktionen mit ^{15}N .

VII. Der Nachweis von Nitrationen im flüssigen Distickstofftetroxyd

von Klaus Clusius und Max Vecchi.

(4. V. 53.)

1. Alle chemischen Umsetzungen des Distickstofftetroxyds lassen sich verstehen, wenn man folgende Gleichgewichte annimmt:



Im folgenden interessiert uns die dritte Formulierung, nach der die Verbindung auch als Nitrosylnitrat aufgefasst werden kann¹⁾. In der Flüssigkeit sollten danach Nitrationen vorkommen; doch machen es die geringe Eigenleitfähigkeit und die kleine Dielektrizitätskonstante des N_2O_4 wahrscheinlich, dass vor allem Ionenpaare $\text{NO}^+ \cdot \text{NO}_3^-$ und nur verhältnismässig wenige freie Ionen NO^+ und NO_3^- vorliegen.

Auf Anregung von Herrn Prof. *Seel* in Würzburg haben wir diese Nitrationen im flüssigen Distickstofftetroxyd direkt nachzuweisen versucht. Dazu wurde markiertes Tetramethylammoniumnitrat $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot ^{15}\text{NO}_3$ in überschüssigem, trockenem N_2O_4 gelöst, das Lösungsmittel verdampft und die Nitratgruppe des zurückbleibenden Salzes auf ihre isotope Zusammensetzung hin untersucht. Wir stellten tatsächlich einen vollständigen Austausch des schweren Stickstoffs in den Nitrat-Ionen fest, wie man es nach Gl. 3 erwarten muss.

¹⁾ *F. Seel, J. Nógrádi & H. Breit, Z. anorg. allg. Ch.* **269**, 102 (1952); daselbst ältere Literatur von *F. Seel* und Mitarbeitern. Siehe auch *C. C. Addison & R. Thompson, Soc.* **1949**, 215.

2. Damit dem Versuch Beweiskraft zukommt, musste Wasser peinlich ausgeschlossen werden. Dazu diente auf Grund verschiedener Vorversuche die in Fig. 1 wiedergegebene Anordnung, die im kritischen, mit N_2O_4 in Berührung kommenden Abschnitt ohne irgendwelche Hähne aus Pyrexglas geblasen war. Vor dem Versuch wurde die Apparatur mit einem Hochfrequenzinduktor auf die Abwesenheit von Mikrolöchern geprüft und unter öfterem Abfächeln mit einer Gebläseflamme $2\frac{1}{2}$ Tage auf Hochvakuum ausgepumpt.

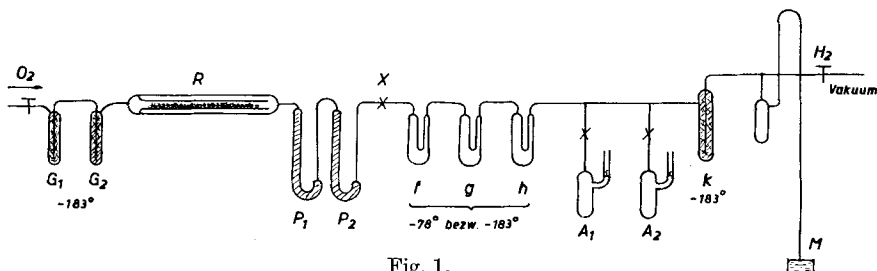


Fig. 1.
Anordnung zur Darstellung von trockenem N_2O_4 .

Das Tetroxyd wurde durch Erhitzen von feingepulvertem, 1 Woche bei 140° getrocknetem Bleinitrat im trockenen Sauerstoffstrom gewonnen. Es befand sich in dem doppelwandigen, einseitig verschmolzenen Rohr R, dessen Konstruktion verhindert, dass durch feine Sprünge, die im eigentlichen Zersetzungsrohr wegen des Angriffs des Bleioxyds auf das Glas immer entstehen, atmosphärische Luft und Feuchtigkeit eindringen. Die mit Glaswolle gefüllten Trockenrohre $G_{1,2}$ tauchten ebenso wie die Falle k in flüssigen Sauerstoff, so dass die zwischen ihnen befindlichen Apparateile gegen eventuelle Einwirkungen von Fett (Apiezon N) aus den Hähnen O_2 , H_2 vollständig abgeriegelt waren.

Der Sauerstoffstrom wurde bei geschlossenem Hahn H_2 so eingestellt, dass er blasenweise am Manometer M austrat. Darauf wurden die Ausfrieraschen f und g mit festem CO_2 gekühlt und das Zersetzungsrohr sehr langsam angeheizt, so dass 80 g $Pb(NO_3)_2$ in etwa 3 Std. zerlegt waren. Das Rohrprodukt strich dabei über die P_2O_5 -Rohre $P_{1,2}$. Jetzt wurde die Kühlung von f entfernt und h eingefroren, worauf das N_2O_4 im Sauerstoffstrom nach g destillierte. Anschliessend wurde es in gleicher Weise von g nach h gebracht, so dass etwa entstandene niedere Stickoxyde sicher oxydiert waren. Bei abgestelltem Sauerstoff und geschlossenem Hahn O_2 wurde die Falle h mit flüssigem Sauerstoff gekühlt und die Anordnung längere Zeit durch H_2 hoch evakuiert, um alle Sauerstoffspuren zu entfernen. Darauf wurde das Material nach dem Abschmelzen der Stelle X auf die Ampullen $A_{1,2}$ verteilt. Es wurde in Kauf genommen, dass dabei ein Teil nach der Schutzfalle k hin verloren ging. Die Ampullen wurden nur abgeschmolzen, wenn dank der Kühlung die Anordnung längere Zeit völlig frei von braunen Dämpfen war, so dass die thermische Zersetzung von NO_2 sicher unterblieb.

Zu den Lösungsversuchen diente die in Fig. 2 skizzierte Anordnung. Die Vorratsampulle A war mit einem Phosphorperoxydrohr R (das selbstverständlich erst nach dem Verblasen der Anordnung gefüllt wurde), dem Lösungsrohr U und einer in flüssigen Sauerstoff tauchenden Schutzfalle verbunden. Ein Schenkel des sonst 10 mm weiten U-Rohres hatte 20 mm Durchmesser und war durch eine eingeschmolzene Fritte der Korngrösse P^3 unterteilt. Der unter ihr befindliche Ansatz diente zum Einfüllen des Salzes. Während des $1\frac{1}{2}$ Tage dauernden Ausheizens und Evakuierens der Anordnung wurde die Fritte mit dem Salz durch ein Luftbad auf 110 bis 115° gebracht. Nach dem Zertrümmern des Zerschlagventils mit einem in Glas eingeschmolzenen Eisenbolzen wurde das N_2O_4 mit flüssigem Stickstoff in das U-Rohr kondensiert und letzteres schliesslich nach Farbloswerden des Gasraumes abgeschmolzen. Darauf wurde es 30 Min. auf der Maschine geschüttelt und dann so gedreht, dass das flüssige N_2O_4 durch die Fritte in den anderen Schenkel floss. Anschliessend wurde die Frittenseite mit Eis gekühlt, worauf das Lösungsmittel wieder langsam zurückdestillierte. Diese Operation wurde mehrfach wiederholt.

3. Am liebsten hätten wir ein anorganisches Salz für den Austauschversuch genommen. Wir stellten aber fest, dass scharf getrocknetes LiNO_3 , CsNO_3 , AgNO_3 und $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ in flüssigem N_2O_4 praktisch unlöslich sind. Wir waren daher auf das Tetramethylammoniumnitrat angewiesen. Aus äquivalenten Mengen von $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$ und AgOH wurde erst die freie Base gewonnen und diese mit verdünnter markierter Salpetersäure angesäuert, vorsichtig zur Trockne gebracht, nochmals mit H^{15}NO_3 aufgenommen und wieder getrocknet. Das Salz erwies sich als frei von Ag^+ - und J^- -Ionen. Eine mikroanalytische Bestimmung ergab 20,4% N (berechnet 20,58% N).

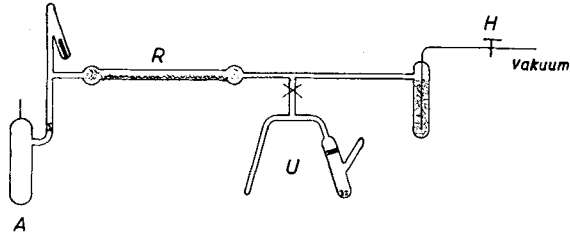


Fig. 2.

Lösungsgefäß für $(\text{CH}_3)_4\text{N}^{15}\text{NO}_3$ in N_2O_4 .

Nach 18maligem Schütteln und Zurückdestillieren von 11 cm^3 N_2O_4 hatte sich in 3 Tagen im engen Schenkel des U-Rohres eine erhebliche Menge des Ammoniumsalzes angesammelt, von dem wir sicher waren, dass es wirklich gelöst gewesen war. Nachdem das Lösungsmittel auf der Frittenseite ausgefroren und keine Spur von braunen Dämpfen mehr erkennbar war, wurde das U-Rohr auseinandergeschnitten. Aus der 45 mg betragenden Salzmenge wurde mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure im Hochvakuum bei tiefer Temperatur die Salpetersäure abdestilliert und diese anschließend mit Devarda-Legierung auf Ammoniak verarbeitet. Letzteres wurde mit der bandenspektroskopischen Mikromethode auf seinen ^{15}N -Gehalt untersucht.

Austausch von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^{15}\text{NO}_3$ mit flüssigem N_2O_4 .

| ^{15}N -Gehalt der Nitratgruppe | |
|--|-----------------------------------|
| vor dem Versuch | nach dem Versuch |
| 2,21% ^{15}N | $0,35 \pm 0,01\%$ ^{15}N |

4. Da gewöhnlichem Stickstoff ein ^{15}N -Gehalt von 0,37% ^{15}N zukommt und auf 1 Mol des Salzes 560 Mole N_2O_4 , d. h. ein sehr grosser Überschuss entfallen, ist völliger Austausch eingetreten, was für die Anwesenheit von NO_3^- -Ionen im flüssigen N_2O_4 beweisend ist. Wir haben bei dem Versuch keinerlei Anzeichen dafür erhalten, dass irgendein chemischer Angriff des Distickstofftetroxyds auf das Salz stattgefunden hat. So blieb das Lösungsmittel bis zuletzt durch flüssige Luft quantitativ kondensierbar, wie schon aus der Schnelligkeit der Kondensation hervorging. Auch bildete das N_2O_4 bis zuletzt in flüssiger Luft farblose Kristalle, während schon kleine Mengen von niederen Stickoxyden, wie sie beim Angriff von organischer Materie durch N_2O_4 stets entstehen, eine grünblaue Verfärbung hervorriefen. Wir können demnach ausschliessen, dass etwa eine Wasserbildung, die sofort zu Salpetersäure geführt hätte, für den beobachteten Austausch verantwortlich zu machen ist.

Der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu vielem Dank verpflichtet. Ebenso danken wir Herrn *H. H. Bühler* für seine Hilfe bei den Vorversuchen.

Zusammenfassung.

Beim Lösen von markiertem $(\text{CH}_3)_4\text{N}^{15}\text{NO}_3$ in flüssigem Distickstofftetroxyd findet quantitativer Austausch des Nitrat-Ions mit dem Lösungsmittel statt. Diese Beobachtung stützt die neuerdings vertretene Auffassung, dass 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.

Physikalisch-Chemisches Institut
der Universität Zürich.

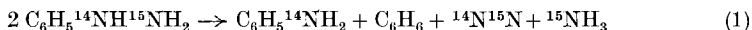
119. Reaktionen mit ^{15}N .

VIII. Zum Crackmechanismus des N,N-Diphenylhydrazins

von Klaus Clusius und Max Vecchi.

(4. V. 53.)

Vor einiger Zeit zeigten wir, dass mit ^{15}N markiertes Phenylhydrazin bei höherer Temperatur nach der Bruttogleichung



disproportioniert wird¹⁾. Der schwere Stickstoff verteilt sich also hälftig auf das Stickstoffgas und den Ammoniak, während das gebildete Anilin leicht ist.

Es war offenbar von Interesse, die analoge Reaktion am asymmetrischen Diphenylhydrazin zu untersuchen, das nach *Chattaway & Aldridge* beim Erhitzen glatt in Diphenylamin, Stickstoff und Ammoniak zerfällt²⁾. Wir zeigen im folgenden, dass die Isotopenverteilung genau der Gleichung



entspricht. 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. Der Bruttoumsatz verlangt 3 Molekeln und daher ein näheres Eingehen auf den Reaktionsmechanismus.

Wir sind der Auffassung, dass diese und analoge Reaktionen über die von *Wieland* entdeckten Stickstoff-Radikale verlaufen³⁾. Eine eigentliche Reaktionskette kommt dabei allerdings nicht zustande, da die Reaktion entscheidend von der Tendenz der gebildeten Radikale zur Wasserstoffaufnahme beherrscht wird, der sie unter den Versuchs-

¹⁾ *K. Clusius & M. Hoch*, *Helv.* **33**, 2122 (1950).

²⁾ *F. D. Chattaway & M. Aldridge*, *Soc.* **99**, 404 (1911).

³⁾ *H. Wieland*, *A.* **381**, 200 (1911); *B.* **45**, 2600 (1912); **48**, 1112 (1915).