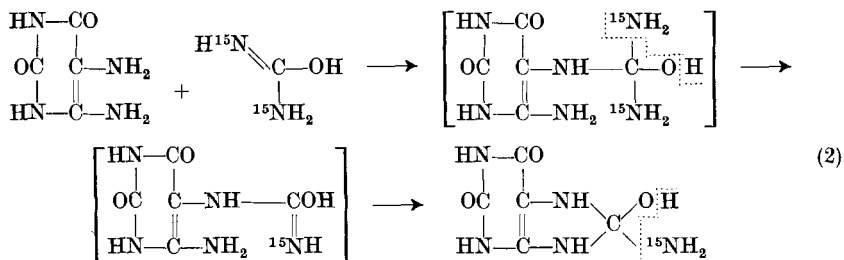


früheren Erfahrungen überein, nach denen die Bindung des Stickstoffs an ein Ringsystem besonders stabil ist.



2. 4,5-Diamino-uracil wurde nach einer neueren Vorschrift von *Bredereck* gewonnen¹⁾. Das Hydrochlorid wurde in einer CO₂-Atmosphäre filtriert und die freie Base unter CO₂ hergestellt und aufbewahrt. Sie zeigte genau die in der Literatur beschriebenen Eigenschaften und erwies sich als ein schwach graues Pulver, das Silberlösung reduziert und sich trocken gut hielt. Nach 10 Tagen fing es an, sich rötlich-violett zu verfärben. Für die Versuche wurde stets frisch dargestelltes Material verwendet.

3. Harnstoff (¹⁵NH₂)₂CO. 9,7 g (¹⁵NH₄)₂SO₄ wurden mit 9,7 g reinem KCNO in 125 cm³ H₂O gelöst und auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde im Soxleth mit abs. Alkohol ausgezogen, aus dem der markierte Harnstoff beim Einengen ausfiel. Der Smp. lag nach einmaligem Umkristallisieren bei 132° (Lit.: 133°).

4. Herstellung und Aufarbeitung der Reaktionsprodukte: 0,4 g 4,5-Diaminouracil und 0,4 g markierter Harnstoff wurden in einer Reibschale innig gemischt und in das Erhitzungs-Kölbchen einer Apparatur eingefüllt, die ganz ähnlich wie die kürzlich beschriebene gestaltet war²⁾. Die schon vorgetrockneten Substanzen wurden noch kurze Zeit im Hochvakuum weitergetrocknet, die Anordnung wurde mit reinem Wasserstoff gefüllt und das Kölbchen im Ölbad eine Stunde auf 170° erhitzt. Das frei werdende Ammoniakgas wurde in flüssiger Luft ausgefroren und wie früher an Salzsäure gebunden, so dass es schliesslich als Ammoniumchlorid vorlag.

Der dunkelgelbe Inhalt des Zersetzungskölbchens wurde in 50 cm³ 2-n. Natronlauge gelöst, zum Sieden erhitzt und durch Zutropfen von 2-n. Salzsäure gefällt. Aus der Lösung schieden sich nach längerem Stehen leicht gelbliche Kristalle ab. Sie wurden 12mal in der Weise umgefällt, dass man sie in 3 cm³ Schwefelsäure löste und diese in 200 cm³ Eiswasser goss. Darauf wurden sie noch 2 mal in 2-n. Natronlauge gelöst und mit 2-n. Salzsäure wieder ausgefällt. Die erhaltenen weissen Plättchen gaben die Murexidreaktion, mit Phosphorwolframsäure in alkalischer Lösung eine Blaufärbung und enthielten nach der Mikroanalyse 2,7% H, 35,7% C, 32,6% N (theor.: 2,4% H, 36,1% C, 33,2% N).

Ein Teil der synthetischen Harnsäure und ebenso des Harnstoffs wurde kjeldahlisiert und in Ammoniumchlorid verwandelt. Die ¹⁵N-Analyse dieses und des aus dem gasförmigen Ammoniak erhaltenen Materials wurde mit der bandenspektroskopischen Mikromethode ausgeführt.

Substanz	¹⁵ N-Gehalt
4,5 Diamino-uracil	0,37% (= gewöhnlicher Stickstoff)
Harnstoff	2,35%
Ammoniak } aus der Synthese	2,35%
Harnsäure }	0,37%

¹⁾ *H. Bredereck, J. Hennig, W. Pfeleiderer & G. Weber, B. 86, 20 (1953).*

²⁾ *K. Clusius & M. Vecchi, Helv. 36, 936 (1953).*

5. Aus den Ergebnissen der Isotopenanalysen geht einwandfrei hervor, dass das abgespaltene Ammoniak quantitativ aus dem Harnstoff stammt.

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

Zusammenfassung.

Bei der Synthese der Harnsäure aus 4,5-Diamino-uracil und Harnstoff stammt das abgespaltene Ammoniak quantitativ aus dem Harnstoff, während die Aminogruppen des Uracils quantitativ in den Imidazolring der Harnsäure eingebaut werden.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.

166. Reaktionen mit ^{15}N .

X. Reduktion und Oxydation der Stickstoffwasserstoffsäure

von Klaus Clusius und Hans Hürzeler.

(18. VII. 53.)

Problemstellung.

1. Seit den klassischen Untersuchungen von *F. Raschig* scheint die Reduktion und Oxydation der Stickstoffwasserstoffsäure nicht wieder von allgemeinen Gesichtspunkten aus untersucht worden zu sein¹). Wenn auch *Raschig's* theoretische Vorstellungen mit unseren heutigen Ansichten nicht ohne weiteres zu vereinbaren sind, so erleidet der Wert der experimentellen Ergebnisse dieses zuverlässigen und einfallsreichen Beobachters dadurch keinen Abbruch. Wir benutzten seine Vorschriften, deren Brauchbarkeit sich in jeder Hinsicht bestätigte, um einige Umsetzungen der Stickstoffwasserstoffsäure mit schwerem Stickstoff näher zu untersuchen.

Vor einiger Zeit haben wir zur Konstitution des Phenylazids Stellung genommen²). Dabei ergab sich, dass die Azidgruppe linear gebaut ist und dass alle drei Stickstoffatome durch isotope Reaktionen scharf unterscheidbar sind. Im folgenden haben wir es in Abweichung zum Verhalten des Phenylazids stets mit dem Azid-Ion zu tun, für das wir ebenfalls eine lineare Struktur annehmen dürfen. Beim Azidion sind die beiden äusseren Stickstoffatome nicht voneinander unterscheidbar, wohl aber diese vom zentralen Stickstoff.

¹) *F. Raschig*, Schwefel- und Stickstoffstudien, Verlag Chemie 1924, S. 77, 201 u. 213ff.

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