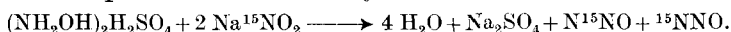


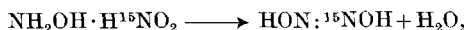
4. Der Umsatz von gewöhnlicher Amidosulfosäure mit markierter Salpetersäure liefert ein isotoopenreines Distickoxyd:



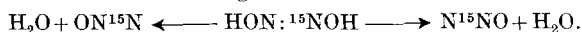
5. Dagegen liefert Hydroxylaminsalz mit Natriumnitrit ein Gemisch isotopisomerer Distickoxyde:



Dies ist auf die intermediäre Bildung von Hydroxylaminnitrit zurückzuführen, das unter Wasserverlust untersalpetrige Säure liefert:

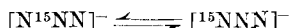


die ihrerseits in zwei Richtungen zerfällt:



Der Versuch dürfte nicht frei von Nebenreaktionen verlaufen, liefert aber trotzdem einen schönen indirekten Beweis für die symmetrische Struktur der untersalpetrigen Säure.

6. Ein isotopes Gleichgewicht



existiert sicherlich nicht in der Reaktionsschmelze. Die Verteilung der N-Atome auf die Wege A und B erfolgt im Reaktionsakt selbst und bleibt dann eingefroren. Für die ungleichmässige Beteiligung beider Wege dürften sterische Gründe verantwortlich sein.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.

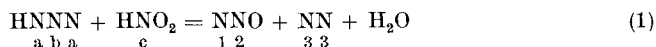
220. Reaktionen mit ^{15}N . XXI¹⁾.

Die Einwirkung von Nitrit auf Stickstoffwasserstoffsäure

von Klaus Clusius und Ernst Effenberger.

(12. X. 55.)

1. Der Umsatz der Stickstoffwasserstoffsäure mit salpetriger Säure wurde zuerst von *Thiele* sowie später von *Sommer & Pincas* näher untersucht²⁾:



Auf der linken Seite treten im Azidion zwei funktionell ungleiche Sorten von N-Atomen auf, da sich zwar das mittlere Atom b von den äusseren a, nicht aber diese untereinander durch Reaktionen mit

¹⁾ XX. Mitteilung: *K. Clusius & E. Effenberger*, *Helv.* **38**, 1834 (1955).

²⁾ *J. Thiele*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **41**, 2681 (1908); *F. Sommer & H. Pincas*, *ibid.* **48**, 1963 (1915).

isotopem Stickstoff unterscheiden lassen¹⁾. Dazu kommt noch das N-Atom c der salpetrigen Säure. Rechts sind im unsymmetrisch gebauten Distickoxyd die N-Atome 1 und 2 funktionell ungleich und daher isotop unterscheidbar²⁾, während natürlich im Stickstoff beide N-Atome 3 gleichartig und chemisch nicht unterscheidbar sind.

Durch Markierung mit schwerem Stickstoff konnten wir die Verteilung der N-Atome a, b, c auf die Stellungen 1, 2, 3 in den Endprodukten eindeutig festlegen: Das Atom c der salpetrigen Säure tritt im Distickoxyd als Atom 2 auf; offenbar wird also die N—O-Bindung im Distickoxyd von der salpetrigen Säure her übernommen. Eines der endständigen Atome a des Azidions wird abgesprengt und als Atom 1 im Distickoxyd neu gebunden. Für die elementare Stickstoffmolekel 33 bleibt dann natürlich nur die Zusammensetzung a b übrig.

2. Um die Verteilung des Stickstoffs auf die Endprodukte zu finden, wurde einmal mit markiertem Natriumnitrit $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ (3,28% ^{15}N) und gewöhnlichem Natriumazid, zum andern mit gewöhnlichem Natriumnitrit und endständig markiertem Kaliumazid $\text{K}^{15}\text{NN}^{15}\text{N}$ (1,52% ^{15}N) gearbeitet. Der eine Schenkel eines Zweikammerkolbens enthielt je 1 Millimol der beiden Salze in 3 cm³ H_2O gelöst, während der andere mit 3 cm³ 5-proz. Essigsäure beschickt wurde. Nach der Entgasung der Lösungen durch dreimaliges Einfrieren in flüssiger Luft und Evakuieren beim Auftauen wurden die Flüssigkeiten zusammengeworfen, wobei der Umsatz in wenigen Augenblicken erfolgte. Die entstandenen Gase wurden bei -80° getrocknet. Das Distickoxyd schied man vom Stickstoff durch Ausfrieren mit flüssiger Luft, verbrannte es mit überschüssigem Wasserstoff katalytisch an Platin und trennte den gebildeten Stickstoff vom restlichen Wasserstoff mit flüssigem Wasserstoff ab.

Um die isotope Konstitution des Distickoxyds zu erhalten, die durch die voranstehenden Versuche noch nicht eindeutig bestimmt ist, wurden in einem evakuierten Kolben (150 cm³) 0,201 g $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ (3,28% ^{15}N) und 0,200 g gewöhnliches NaN_3 in 8 cm³ Wasser gelöst und durch den Hahntrichter mit 10 cm³ 7-proz. Essigsäure versetzt. Nach 10 Min. wurden 10 cm³ 30-proz. Natronlauge zur Bindung von HN_3 - und CO_2 -Spuren zugefügt. 24 Std. später trennten wir das gebildete Distickoxyd durch Ausfrieren mit flüssigem Stickstoff ab und liessen es nach der Trocknung auf 0,390 g Natriumamid einwirken. Das gebildete Natriumazid wurde dann in der üblichen Weise durch Reduktion mit Jodwasserstoff abgebaut. Die Isotopen-Analyse aller Stickstoffproben erfolgte mit der bandenspektroskopischen Mikromethode³⁾.

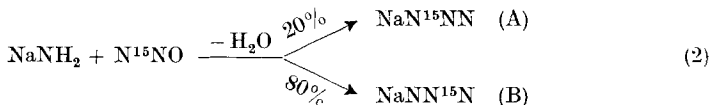
3. Die Ergebnisse für die Verteilung des Stickstoffs auf die Endprodukte sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die erste und letzte Spalte zeigen, dass die Bilanz von eingeführtem und gefundenem ^{15}N nach Gl. 1) stimmt. Versuch I mit markiertem Nitrit beweist weiter, dass das Stickstoffatom c der salpetrigen Säure quantitativ in das Distickoxyd übergeht, da nur dieses Gas, nicht aber der Stickstoff markiert wird. Versuch II mit endständig markiertem Azid beweist ferner, dass eines der endständigen Atome a im Distickoxyd, das andere im Stickstoff auftritt. Durch beide Versuche zusammen wird sichergestellt, dass das mittelständige Atom b des Azids stets im Stickstoffgas verbleibt.

¹⁾ K. Clusius & H. Hürzeler, *Helv.* **36**, 1326 (1953).

²⁾ K. Clusius & E. Effenberger, *Helv.* **38**, 1834 (1955).

³⁾ H. Hürzeler & H. Hostettler, *Helv.* **38**, 1825 (1955).

Auf Grund dieser beiden Versuche ist jedoch noch kein Entscheid hinsichtlich der Isotopenstruktur des Distickoxyds möglich. Es ist allerdings naheliegend, für den ersten Versuch die Bildung von N^{15}NO und für den zweiten von ^{15}NNO anzunehmen. Diese Vermutung trifft tatsächlich zu, wie der letzte Versuch beweist, bei dem das Distickoxyd aus den gleichen Ausgangssubstanzen wie beim ersten Versuch dargestellt wurde. Bei ihm entsteht die Molekel N^{15}NO , die sich mit NaNH_2 in der gegabelten Reaktion



zu einer Mischung zweier isotopisomerer Azide umsetzt¹⁾. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoff liefert

das Ion $\text{N}^{15}\text{NN}'$ (A) $\rightarrow \text{NH}_3$; d. h. 0,37% ^{15}N und N^{15}N ; d. h. 1,82₅% ^{15}N $\left(= \frac{3,28 + 0,37}{2}\right)$

das Ion $\text{NN}^{15}\text{N}'$ (B) $\rightarrow \frac{1}{2} \text{NH}_3 + \frac{1}{2} ^{15}\text{NH}_3$; d. h. 1,82₅% ^{15}N und $\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{1}{2} \text{N}^{15}\text{N}$; d. h. 1,10% ^{15}N $\left(= \frac{3,28 + 3 \cdot 0,37}{4}\right)$.

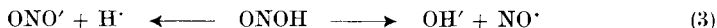
Berücksichtigt man die Gabelung von (2), so sind folgende Gehalte zu erwarten:

für Stickstoff: $0,20 \cdot 1,82_5 + 0,80 \cdot 1,10 = 1,24\% ^{15}\text{N}$;

für Ammoniak: $0,20 \cdot 0,37 + 0,80 \cdot 1,82_5 = 1,53\% ^{15}\text{N}$.

Diese berechneten Werte sind den gefundenen in Tab. 2 gegenübergestellt. Man sieht, dass nur die Konstitution N^{15}NO , nicht aber ^{15}NNO oder eine Mischung gleicher Mengen beider Molekelsorten mit den experimentellen Werten vereinbar ist. Diese Übereinstimmung ist für die Struktur N^{15}NO sogar vorzüglich, wenn man berücksichtigt, dass erfahrungsgemäss infolge eines geringfügigen Isotopieeffektes beim Azidabbau mit Jodwasserstoff der ^{15}N -Gehalt des Ammoniaks etwa um 2% zu hoch und der des Stickstoffs entsprechend niedriger gefunden wird.

4. Der glatte Umsatz der salpetrigen Säure mit Stickstoffwasserstoffsäure dürfte mit ihrer Fähigkeit zusammenhängen, in zwei Richtungen zu dissoziieren:



Im sauren Gebiet wird die OH' -Konzentration stark herabgesetzt und die NO' -Konzentration entsprechend erhöht, so dass spurenweise gebildetes Nitrosylazid durch seinen einseitigen Zerfall die Reaktion vollständig ablaufen lässt:



Diese Reaktionsgleichung wurde schon von *H. Knopf* vermutet²⁾. Sie veranschaulicht zugleich die beobachtete Verteilung der Stickstoffatome auf die Endprodukte.

¹⁾ *K. Clusius & E. Effenberger*, *Helv.* **38**, 1834 (1955).

²⁾ *H. Knopf*, Dissertation Universität München 1947, S. 5; *F. Seel & J. Nógrádi*, *Z. anorg. allg. Chem.* **264**, 312 (1951).

Tabelle 1.

^{15}N -Verteilung beim Umsatz von Stickstoffwasserstoffsäure mit salpetriger Säure zu Distickoxyd und Stickstoff.

	Schwerer Stickstoff eingeführt	Distickoxyd	Gefunden $\% ^{15}\text{N}$ (und berechnet)	Stickstoff	Summe von schwerem Stickstoff gefunden
I	$\text{HNNN} + \text{H}^{15}\text{NO}_2$ $3 \cdot 0,37 + 3,28 = 4,39\% ^{15}\text{N}$	$1,82$ $\left(\frac{0,37 + 3,28}{2} = 1,825 \right)$		$0,37$	$2 \cdot 0,37 = 0,74$ $2 \cdot 1,82 = 3,64$ $4,38\% ^{15}\text{N}$
II	$\text{H}^{15}\text{NN}^{15}\text{N} + \text{HNO}_2$ $2 \cdot 1,525 + 0,37 + 0,37 = 3,79\% ^{15}\text{N}$	$0,95$ $\left(\frac{1,52 + 0,37}{2} = 0,95 \right)$		$0,97$ $\left(\frac{1,52 + 0,37}{2} = 0,95 \right)$	$2 \cdot 0,97 = 1,94$ $2 \cdot 0,95 = 1,90$ $3,84\% ^{15}\text{N}$

Tabelle 2.

^{15}N -Analysen der Reduktionsprodukte — Stickstoff und Ammoniak — von Azid,
entstanden aus Natriumamid und markiertem Distickoxyd.

Eingeführt: $3,28 + 2 \cdot 0,37 = 4,02\% ^{15}\text{N}$.

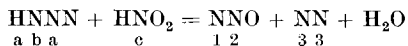
	Gefunden	Berechnet für N^{15}NO	Berechnet für ^{15}NNO	Berechnet für $\frac{1}{2} \text{N}^{15}\text{NO} + \frac{1}{2} ^{15}\text{NNO}$
Stickstoff $\% ^{15}\text{N}$	$1,20; 1,21^*)$	$1,24^*)$	$1,68^*)$	$1,46^*)$
Ammoniak $\% ^{15}\text{N}$	$1,55; 1,55$	$1,53$	$0,66$	$1,10$
$\Sigma \% ^{15}\text{N}$	$3,96$	$4,02$	$4,02$	$4,02$

*) Man beachte, dass die $\% ^{15}\text{N}$ für N_2 in der Bilanz $\Sigma \% ^{15}\text{N}$ doppelt zu nehmen sind!

Der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu vielem Dank verpflichtet. Weiter dankt der eine von uns (*E. E.*) für die Gewährung eines *Rockefeller-Stipendiums*. Herrn *Max Vecchi* schliesslich verdanken wir die gewissenhafte Ausführung einiger ^{15}N -Analysen.

Zusammenfassung.

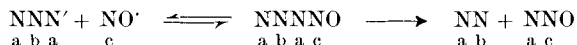
Der Zerfall von Stickstoffwasserstoffsäure und salpetriger Säure im sauren Gebiet nach



wird mit Hilfe von ^{15}N untersucht. Er erfolgt eindeutig in dem Sinne, dass das N-Atom c der salpetrigen Säure als Atom 2 im Distickoxyd auftritt, während eines der funktionell gleichwertigen Atome a die Stelle des N-Atoms 1 einnimmt. Die Zusammensetzung des elementaren Stickstoffs auf der rechten Seite entspricht dann den Atomen a b der Stickstoffwasserstoffsäure. Wahrscheinlich spielt die Dissoziation der salpetrigen Säure nach



und die Bildung eines unbeständigen Nitrosylazids $\text{N}_3 \cdot \text{NO}$ nach



bei der sehr glatt verlaufenden Reaktion eine Rolle.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.

221. Über die absolute Konfiguration des Morphins und verwandter Alkaloide

von J. Kalvoda, P. Buchschacher und O. Jeger.

(12. X. 55.)

1. Einleitung.

Nachdem die Steroide mit dem Glycerinaldehyd konfigurativer verknüpft worden sind¹⁾²⁾³⁾, bot sich die interessante Möglichkeit, ihre Abbauprodukte als Relais-Verbindungen für die Bestimmung der absoluten Konfiguration von Naturstoffen heranzuziehen. Besonders wertvoll für solche Untersuchungen sind Abbauprodukte, welche noch eines der beiden quarternären asymmetrischen Kohlenstoffatome der Steroide (C–10 bzw. C–13) enthalten, wie dies bei

¹⁾ W. G. Dauben, D. F. Dickel, O. Jeger & V. Prelog, *Helv.* **36**, 325 (1953); J. A. Mills, *J. chem. Soc.* **1952**, 4976.

²⁾ B. Riniker, D. Arigoni & O. Jeger, *Helv.* **37**, 546 (1954); J. W. Cornforth, I. Youhtsky & G. Popják, *Nature* **173**, 536 (1954).

³⁾ S. Bergström, *Helv.* **32**, 3 (1949); S. Bergström, A. Lardon & T. Reichstein, *Helv.* **32**, 1617 (1949); M. Viscontini & P. Miglioretto, *Helv.* **38**, 930 (1955).