

effekt verbunden, bei dem das $^{14}\text{NH}_4^+$ -Ion etwa 1,04mal schneller als das $^{15}\text{NH}_4^+$ -Ion reagiert. Ammoniumnitrourethan fiel aus 25 g $^{15}\text{NH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ in einer Ausbeute von 20 g (46,5%) an und wurde mit einer Ausbeute von 19,8 g (82%) in Kaliumnitrocarbaminat verwandelt. Aus 18,2 g dieses Salzes ergaben sich schliesslich nach wiederholtem Umkristallisieren aus Petroläther 1,9 g reines Nitramid (36%) in einer Gesamtausbeute von 11%, bezogen auf eingesetztes $^{15}\text{NH}_3$. Von dem Präparat wurden 0,35 g in 3 ml Wasser gelöst und im Vakuum mit einigen Tropfen ~ 5 -proz. Kalilauge versetzt, die sofortigen Zerfall unter Distickstoffoxydentwicklung bewirkten. Das Gas wurde getrocknet, sublimiert und bei 100 bis 120° in der früher beschriebenen Apparatur 10 Tage auf frisch bereitetes Calciumamid einwirken gelassen, worauf das gebildete $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ wie oben erwähnt analysiert wurde. Zwei andere Gasproben wurden im Hochspannungslichtbogen zerlegt und der entstandene Stickstoff ebenfalls mit dem ATLAS-Spektrometer analysiert.

Der STIFTUNG FÜR WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNG AN DER UNIVERSITÄT ZÜRICH bin ich für die Gewährung von Mitteln und dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für die Bereitstellung des ATLAS-Massenspektrometers zu vielem Dank verpflichtet. Ebenso spreche ich meinen besten Dank Frl. VERENA FONTANA für ihre Hilfe bei den Experimenten aus.

ZUSAMMENFASSUNG

^{15}N -markiertes Nitramid wird dargestellt und durch Kalilauge zerlegt. Aus der isotopen Zusammensetzung des entwickelten Distickstoffoxyds, ^{15}NNO , geht einwandfrei hervor, dass nur eine unsymmetrische Konstitution, wie $\text{NO}_2 \cdot ^{15}\text{NH}_2$ oder $\text{HO} \cdot \text{ON} = ^{15}\text{NH}$, vorliegen kann, nicht aber eine symmetrische Konfiguration – auch nicht in Spuren – die lange in der Literatur diskutiert wurde.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

141. Ergebnisse der Tieftemperaturforschung

XXXVI. Die Dampfdruckdifferenz von $^{14}\text{N}^{14}\text{NO}$ und $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ zwischen Schmelz- und Siedepunkt¹⁾

von K. Clusius und K. Schleich²⁾

(10. V. 61)

1. Im Zuge einer systematischen Durchmusterung der Dampfdrucke isotoper Gase haben wir uns jetzt den Distickstoffoxyden zugewandt. Diese Gase bieten besonderes Interesse, weil man die beiden isotope-isobaren Molekelsorten $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ und $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$ synthetisieren und ihre Dampfdrucke mit dem des gewöhnlichen, überwiegend aus $^{14}\text{N}^{14}\text{NO}$ bestehenden N_2O vergleichen kann. Auf diesem Wege sollte sich der Einfluss der Massenverteilung bei Isotopisobaren auf den Dampfdruck studieren lassen, worüber ausser einigen Angaben bei einigen Deuteriumverbindungen fast nichts bekannt ist. Der Gegenstand verdient wegen des vermuteten Zusammenhangs von Dampfdruck und Thermodiffusion Beachtung, denn beides sind Phänomene, die von

¹⁾ Tieftemperaturforschung XXXV: Helv. 44, 343 (1961).

²⁾ An der Gasdarstellung und einem Teil der Messungen war Herr Dr. F. ENDINGER beteiligt.

denselben zwischenmolekularen Kraftgesetzen abhängen³⁾. Wir haben uns zunächst mit $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ beschäftigt.

2. *Experimentelles. Gewöhnliches Distickstoffoxyd* wurde einer Bombe entnommen. Derartige Gas pflegt sehr rein zu sein; gleichwohl wurde es nochmals in einer Kolonne rektifiziert, die in einem Bad von flüssigem Pentan steckte, das auf die richtige Temperatur mit einer Kupferrohrspirale gekühlt wurde, durch die etwas flüssige Luft strömte.

Die bereits früher mitgeteilte *Darstellung von ^{15}NNO* wurde mit gewissen Abänderungen befolgt, indem das Ammoniumnitrat $^{15}\text{NH}_4\text{NO}_3$ thermisch zersetzt wurde⁴⁾. Dabei laufen aller-



dings Nebenreaktionen ab, die eine eingehendere Analyse und Diskussion der Zusammensetzung des Gases notwendig machen. Hochprozentiges $^{15}\text{N}_2$ aus einer Trennrohranlage wurde an metallisches Calcium gebunden und das entstandene Nitrid hydrolysiert. Das schwere Ammoniak wurde von Wasserstoff befreit, sublimiert und in einem geringen Überschuss von 12,5N reiner Salpetersäure (MERK) aufgenommen. Ein trockener Luftstrom vertrieb das Wasser und den Säureüberschuss bei etwa 80°. Das zurückbleibende $^{15}\text{NH}_4\text{NO}_3$ wurde durch vorsichtiges Erhitzen bis auf einen kleinen Rest zerlegt, wobei man das übergehende schwach saure Wasser gesondert auffing und zur Isotopenanalyse nochmals destillierte, um die mitgerissenen Salzsäuren abzutrennen. Das Rohgas liess man unter Zusatz von etwas reinem Sauerstoff 24 Std. in einem Kolben mit einigen ml 30-proz. Kalilauge stehen, um alle höheren Stickoxyde zu binden. Nachdem der überschüssige Sauerstoff durch Kondensation des Gases mit flüssigem Stickstoff und Abpumpen beseitigt war, rektifizierte man das zurückbleibende Distickstoffoxyd aus einer Mikrokolonne.

3. *Die Analysen* wurden mit einem ATLAS-Massenspektrometer CH4 vorgenommen. Am wichtigsten sind naturgemäss die Massenanalysen des Versuchsgases selbst. Sie wurden auf 2 unabhängigen Wegen durchgeführt, indem einmal a) das markierte Distickstoffoxyd unmittelbar und zum andern b) das im Hochspannungslichtbogen zerlegte Gas analysiert wurde. Ergänzt wurden diese Angaben durch c) Massenanalysen des ^{15}N -Gehalts der Rückstände der $^{15}\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Zersetzung und d) eine Gasdichtebestimmung.

Zu a). Infolge der Isotopie des Stickstoffs und Sauerstoffs kommen bei der linearen $\text{N}=\text{N}=\text{O}$ -Molekel 12 isotope Molekelsorten vor, die sich auf die Massenzahlen 44 bis 48 verteilen. Es wurden 4 Massenzahlen gefunden, für die wir die in Tab. 1 aufgeführte Zuordnung ermittelt haben.

Tabelle 1. *Isotope Molekelsorten des markierten Distickstoffoxyds*

Massenzahl	44	45	46	47	Total ^{15}N
Häufigkeit	0,96%	98,40%	0,44%	0,20%	49,74%
Zuordnung	$^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	$^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	$^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$	$^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$	

Die Massenzahl 44 gehört eindeutig zu $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, 48 würde ebenso eindeutig $^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ zuschreiben sein, doch fehlte diese schwerste Molekelsorte in den Spektren vollständig. Die weit aus am stärksten vertretene Massenzahl 45 darf praktisch allein der durch die Darstellungsmethode gewünschten Molekelsorte $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ zugeteilt werden, da $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ seltener als 0,015% und $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{17}\text{O}$ seltener als $10^{-3}\%$ sein muss. Bei der Massenzahl 46 liegen vorzugsweise $^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ -Molekeln vor; die Kombinationen $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{17}\text{O}$ und $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ sind ganz zu vernachlässigen und $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{17}\text{O}$ ist höchstens mit 0,04% vertreten. Ebenso braucht bei der Massenzahl 47 nur $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ berücksichtigt zu werden, da die Anteile von $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ und $^{16}\text{N}^{15}\text{N}^{17}\text{O}$ verschwindend gering sein müssen. Bei dieser Verteilung ergibt sich ein Totalbetrag von 49,74 Atom-% ^{15}N , während nach

b) der Lichtbogenzersetzung in zwei Versuchen 49,50 und 49,45, im Mittel 49,48% ^{15}N festgestellt wurden. Die Übereinstimmung ist ausreichend.

³⁾ Siehe Diskussionsbemerkung von K. CLUSIUS beim «International Symposium on Isotope Separation», Amsterdam, April 1957; veröffentlicht North-Holland Publishing Company 1958, S. 482.

⁴⁾ K. CLUSIUS & H. SCHUMACHER, Helv. 41, 2255 (1958); daselbst ältere Literatur.

c) Schliesslich sei festgestellt, wie mit diesen Ergebnissen die Zusammensetzung des rückständigen $^{15}\text{NH}_4\text{NO}_3$ und der sehr geringen Salpetersäuremenge übereinstimmt, die als Nebenprodukt auftritt:



Es enthielten α) die eingesetzte Salpetersäure	0,358% ^{15}N
β) die nach Gl. (2) gebildete Salpetersäure	0,625% ^{15}N
γ) das NO_3^- -Ion im Rückstand	0,700% ^{15}N
δ) das $^{15}\text{NH}_4^+$ -Ion im Rückstand	97,71% ^{15}N

Die Zusammensetzung des Nitrat-Ions in der sehr geringfügigen Menge β) stimmt mit der im Salzurückstand γ) nahe überein; beide zeigen aber gegenüber der Ausgangssäure einen fast verdoppelten ^{15}N -Gehalt. Wir haben früher bewiesen, dass ein Teil des Ammoniakstickstoffs bei der Zersetzung bis zur Nitratstufe oxydiert wird, wodurch sich auch im vorliegenden Falle die Erhöhung des ^{15}N -Gehalts im NO_3^- -Ion erklärt⁴⁾. Wahrscheinlich erfolgt dieser Oxydationsprozess vorwiegend gegen das Ende der Zersetzung hin, wenn die Gefahr einer Überhitzung grösser ist. Immerhin wird man in erster Näherung den durchschnittlichen Gehalt des NO_3^- -Ions während der Zersetzung zu $\frac{1}{2}(0,358 + 0,700) = 0,53\%$ ^{15}N ansetzen dürfen. Mit diesem Wert wurden unter der Voraussetzung statistischer Verteilung die oben diskutierten Konzentrationen der seltenen Distickstoffoxyde in Tab. 1 abgeschätzt. Der ^{15}N -Gehalt des Rückstandes bleibt mit $\frac{1}{2}(97,71 + 0,70) = 49,20\%$ ^{15}N deutlich hinter dem des Gases zurück, was frühere Beobachtungen⁴⁾ bestätigt, wenn auch eine befriedigende Deutung für diesen Isotopeneffekt noch fehlt.

Zu d). Das *Molgewicht* wurde durch Vergleich der Schwebedrucke des $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ und des gewöhnlichen N_2O mit einer Quarzschwebewaage bestimmt; dadurch entfallen alle Korrekturen für den Idealzustand. Die Messung des $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ wurde durch 2 Messungen mit N_2O eingegabelt, um die Unveränderlichkeit der Anordnung zu kontrollieren.

Schwebedruck von N_2O	= 169,85 und 169,77 mm; im Mittel 169,81 mm Hg
Schwebedruck von $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$	= 166,00 mm Hg
Molgewicht von N_2O	= $2 \cdot 14,008 + 16,000$ = 44,016
Molgewicht von $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}_{\text{gef.}}$	= $169,81 \cdot 44,016 / 166,00$ = 45,026
Molgewicht von $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}_{\text{ber.}}$	= $15,007 \cdot 0,9922 + 14,004 \cdot 1,0078 + 16,000$ = 45,003
	Molgewicht(gef.-ber.) = 0,023

Bei der Berechnung des Molgewichts ist das Mittel (49,61% ^{15}N) der nach der Methode a) und b) bestimmten ^{15}N -Gehalte benutzt, ferner sind die chemischen Atomgewichte von ^{15}N und ^{14}N zugrunde gelegt. Die Übereinstimmung mit dem aus der Gasdichte erhaltenen Wert ist vorzüglich, da nur eine Abweichung von 0,05% zwischen gefundenem und berechnetem Wert besteht.

Man kommt also zu einer sehr befriedigenden inneren Übereinstimmung aller Ergebnisse hinsichtlich des ^{15}N -Gehalts. Die Frage, welche Korrekturen an den Dampfdruckmessungen anzubringen sind, um sie auf reines $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ umzurechnen, lässt sich folgendermassen beantworten. Gewöhnliches N_2O enthält die in Tab. 2 angegebenen Molekelsorten.

Tabelle 2. Isotope Molekelsorten des gewöhnlichen N_2O

Massenzahl	44	45	45	45	46
Häufigkeit	99,030%	0,363%	0,363%	0,039%	0,202%
Zuordnung	$^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	$^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	$^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$	$^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{17}\text{O}$	$^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$

Dabei sind alle anderen Kombinationen vernachlässigt, da sie zusammen seltener als 0,003% sind. Beachtet man ferner, dass das markierte Messgas fast reines $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, das unmarkierte Vergleichsgas fast reines $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ ist, so ist es statthaft, für die Zwecke der Korrektur die spezifischen Effekte der N- und O-Isotope sowie etwaige Effekte der Stellungsisomerie der N-Atome zu vernachlässigen und den Dampfdruckunterschied einfach proportional der Massendifferenz anzusetzen. Ist $\Delta\pi$ der Unterschied der Dampfdrucke zwischen reinem $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ und reinem $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, so folgt unter diesen Voraussetzungen für eine bestimmte Temperatur

$$\text{für } \text{N}_2\text{O}: \quad p_L = p(^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}) - \Delta\pi(2 \cdot 0,00363 + 0,00039 + 2 \cdot 0,00202), \quad (3)$$

$$\text{für das markierte Messgas: } p_S = p(^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}) - \Delta\pi(0,9840 + 2 \cdot 0,0044 + 3 \cdot 0,0020). \quad (4)$$

Daraus folgt für die gemessene Dampfdruckdifferenz

$$p_L - p_S = 0,9891 \Delta\pi. \tag{5}$$

Die wahre Dampfdruckdifferenz ergibt sich also durch Erhöhung des Messwertes um den Faktor 1,011. An sich ist diese Korrektur temperaturabhängig; jedoch stellte sich heraus, wie sofort erörtert werden wird, dass in dem speziell vorliegenden Fall diese Abhängigkeit unberücksichtigt bleiben kann.

4. *Ergebnisse.* Die Messungen wurden in der früher beschriebenen Anordnung ausgeführt⁵⁾, wobei das rektifizierte N₂O als Thermometergas und der Vor- und Nachlauf als «Deckelgas» dienen. Die Tripelpunkte stellten sich scharf ein und waren über Zeiten von etwa 15' völlig konstant.

Folgende Tripelpunktstrucke wurden

beobachtet $\left\{ \begin{array}{l} 658,95 \text{ mm Hg } (0^\circ) \text{ für gewöhnliches Distickstoffoxyd} \\ 660,17 \text{ mm Hg } (0^\circ) \text{ für } ^{15}\text{N}^{14}\text{NO mit } 49,74\% \text{ } ^{15}\text{N, d. h.} \end{array} \right.$
 korrigiert 660,18 mm Hg (0°) für reines ¹⁵N¹⁴NO (50% ¹⁵N).

Der Tripelpunktstruck für gewöhnliches N₂O stimmt mit dem von BLUE & GIAUQUE angegebenen Wert genau überein⁶⁾; gelegentlich einer anderen Darstellung des Gases haben wir kürzlich den praktisch gleichen Wert 658,94 mm Hg beobachtet⁷⁾.

Legt man die Dampfdruckformel⁶⁾

$$\begin{array}{l} 184,58^\circ \text{K} \\ 182,26^\circ \text{K} \end{array} \log p \text{ (mm Hg)} = - \frac{893,56}{T} + 7,72158 \tag{6}$$

für gewöhnliches flüssiges Distickstoffoxyd zugrunde, so fällt bei dem oben vermerkten Tripelpunktstruck sein Schmelzpunkt auf 182,26° K. Wie weiter unten begründet wird, ist im Gültigkeitsbereich der Formel (6) der Dampfdruck von N₂O um den Faktor 1,00198 grösser als der von ¹⁵N¹⁴NO, würde also bei der Tripelpunkttemperatur von ¹⁵N¹⁴NO 660,18 · 1,00198 = 661,49 mm Hg betragen. Dem Unterschied von 661,49 – 658,95 = 2,54 mm Hg entspricht nach Gl. (2) eine Temperaturdifferenz von 0,062° K. Um diesen Betrag liegt der Schmelzpunkt des ¹⁵N¹⁴NO höher als der des N₂O.

Entsprechend wird der Siedepunkt des ¹⁵N¹⁴NO erst erreicht, wenn der Dampfdruck des N₂O auf 760 · 1,00198 = 761,51 mm Hg gestiegen ist; er liegt also bei der schweren Verbindung um 0,033° höher. Für die Tripelpunktstruckdaten ergeben sich damit die in der Zusammenfassung angegebenen Werte.

Tabelle 3. *Beobachtete Dampfdrucke p_L von N₂O (Standard) und Dampfdruckdifferenzen (p_L – p_S) für die Molekelsorte ¹⁵NNO*

T °K. . . .	182,57	182,59	183,03	183,38	183,41	183,77	184,15	184,30
p _L (mm Hg) .	671,76	672,46	690,94	706,16	707,24	723,27	740,13	746,94
p _L – p _S (mm Hg)	1,29 ₃	1,31 ₂	1,33 ₃	1,40 ₆	1,41 ₃	1,37 ₈	1,53 ₄	1,48 ₇
p _L /p _S	1,00193	1,00195	1,00194	1,00200	1,00200	1,00191	1,00207	1,00195
	Mittel: 1,00196 ± 0,00007							

⁵⁾ K. CLUSIUS & K. SCHLEICH, *Helv.* 41, 1342 (1958).

⁶⁾ R. W. BLUE & W. F. GIAUQUE, *J. Amer. chem. Soc.* 57, 991 (1935).

⁷⁾ K. CLUSIUS, U. PIESBERGEN & E. VARDE, *Helv.* 43, 1292 (1960).

Der Unterschied zwischen Siedepunkt und Schmelzpunkt des Distickstoffoxyds beträgt $2,32^\circ$, so dass für den Dampfdruckvergleich nur eine äusserst bescheidene Temperaturspanne verbleibt, die aus experimentellen Gründen nicht einmal voll ausgenutzt werden kann. Wir beobachteten die in Tab. 3 angegebenen Dampfdruckwerte innerhalb eines Temperaturbereiches von $1,73^\circ$, der noch nicht 1% des Absolutwertes der Temperatur beträgt. Mit steigender Temperatur sollte das Verhältnis der Dampfdrucke für die leichte und schwere Molekel p_L/p_S abnehmen, doch ist an den Ergebnissen wegen der Kleinheit des Temperaturintervalls und der Geringfügigkeit des Effektes ein Gang nicht erkennbar. Unter diesen Umständen erscheint es gerechtfertigt, die Temperaturabhängigkeit von p_L/p_S zwischen Schmelz- und Siedepunkt zu vernachlässigen und den Mittelwert aller Ergebnisse zu bilden. Er beträgt $1,00196 \pm 0,00007$ und bezieht sich auf die Dampfdruckdifferenz gegen gewöhnliches N_2O . Wie oben erwähnt wurde, ist die Dampfdruckdifferenz zwischen reinem $^{14}N^{14}NO$ und reinem $^{15}N^{14}NO$ um den Faktor 1,011 grösser, so dass das korrigierte Verhältnis $p_L/p_S = 1,00198 \pm 0,00010$ wird, wenn wir den Fehlermöglichkeiten Rechnung tragen. Für praktische Anwendungen ist der relative Dampfdruckunterschied $(p_L - p_S)/p_S = (p_L/p_S) - 1 = \delta$ nützlich. Wir erhalten also $\delta_{^{14}N/^{15}N} = (1,98 \pm 0,10) \cdot 10^{-3}$.

Von anderer Seite scheinen keine direkten Dampfdruckmessungen an isotopen Distickstoffoxyden vorzuliegen. Indirekt ergab sich aus 3 RAYLEIGH-Destillationen⁸⁾ bei $183,9^\circ K$ $(p_L/p_S)_R$ im Mittel zu 1,00116. In der Arbeit wird bei der Angabe des Analysenverfahrens die Formel $^{14}N^{15}NO$, bei den Ergebnissen dagegen die Formel $^{15}N^{14}NO$ benutzt. Aus dem Text geht jedoch hervor, dass es sich um eine Mischung beider Molekelsorten gehandelt haben muss, weil die Häufigkeit der N-Isotope aus dem Intensitätsverhältnis der Massen 45/44 unter Abzug des Anteils von $^{14}N^{14}N^{17}O$ ermittelt wurde. Der gefundene Wert $(\delta_{^{14}N/^{15}N})_R = (1,16 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$ beträgt nur 58% des von uns beobachteten. Die Diskrepanz lässt sich auf zwei Ursachen zurückführen, die einzeln oder vielleicht auch zugleich wirksam sind. Einmal ist es denkbar, dass die RAYLEIGH-Destillation in der von den Autoren verwendeten Ausführung beim Distickstoffoxyd ebenso wie beim Stickoxyd systematisch zu niedrige Werte liefert. Ausserdem muss aber der Umstand diskutiert werden, dass gewöhnliches N_2O gleiche Mengen der Isotop-isobaren $^{15}N^{14}N^{16}O$ und $^{14}N^{15}N^{16}O$ enthält. Die Dampfdrucke dieser beiden Molekelsorten brauchen nicht exakt übereinzustimmen, wie wir es oben für die anspruchslosen Zwecke einer Korrekturrechnung angenommen haben. Eine solche Möglichkeit lässt sich zwar nicht ausschliessen, ist aber doch unwahrscheinlich, weil bei gleicher Masse das Trägheitsmoment des $^{15}N^{14}NO$ 3,5% grösser als das des $^{14}N^{15}NO$ ist. Wir beabsichtigen, der Ursache der aufgetretenen Diskrepanz weiter nachzugehen.

Im Augenblick, da wir diese Arbeit der Redaktion einsenden, teilt uns Herr Dr. J. BIGEL-EISEN (Brookhaven) mit, dass er ebenfalls die Dampfdrucke der isotopen Distickstoffoxyde untersucht hat.

Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS und der STIFTUNG FÜR WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNG AN DER UNIVERSITÄT ZÜRICH sind wir für die Mittel zur Durchführung der Versuche zu grossem Dank verpflichtet.

⁸⁾ W. KUHN, A. NARTEN & M. THÜRKAUF, *Helv.* 42, 1433 (1959).

ZUSAMMENFASSUNG

Ein Dampfdruckvergleich der Isotopen Distickstoffoxyde $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ und $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ ist von besonderem Interesse, weil die beiden ^{15}N -haltigen Isotopisobaren sich nur durch das Trägheitsmoment, aber nicht durch die Masse unterscheiden. Es wurde zunächst zwischen Schmelz- und Siedepunkt hochprozentiges $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ gemessen, dessen Dampfdruck um den Faktor $(1,00198 \pm 0,00010)$ grösser ist als der des gewöhnlichen N_2O . Folgende Werte wurden für die thermischen Zustandsgrössen der beiden Gase ermittelt:

	N_2O	$^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$	Δp bzw. ΔT
Tripelpunktspannung in mm Hg	658,95	660,18	1,23
Schmelztemperatur T_0 °K	182,26	182,32	0,06 ₂ °
Siedetemperatur T_8 °K	184,58	184,61	0,03 ₃ °

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

142. Über Muscarin

12. Mitteilung¹⁾

**Synthese des DL-2-Methyl-muscarons, des DL-2-Methyl-muscarins
und des DL-2-Methyl-epimuscarins**

von H. Corrodi, K. Steiner, N. Halder und E. Hardegger

(13. V. 61)

Im Zusammenhang mit der Strukturspezifität der physiologischen Wirkung des Muscarins, seiner Stereoisomeren und nahestehender Verbindungen, die von WASER²⁾ eingehend untersucht werden, erschien die Herstellung der in der Überschrift genannten Verbindungen IX, XI, XII wünschenswert. Aus denselben Gründen haben vor kurzem G. ZWICKY, P. G. WASER & C. H. EUGSTER³⁾ sowie T. MATSUMOTO & A. ICHIBARA⁴⁾ die racemischen Stereoisomeren der 2-Desmethylmuscarin-Reihe synthetisiert, wobei die erstgenannten Autoren die von uns ausgearbeiteten Umsetzungen und Reaktionsfolgen mit Erfolg entliehen haben⁵⁾.

Die schon von M. DAVIS & W. BRADLEY⁶⁾ beschriebene Umsetzung von α -Hydroxyisobuttersäure-äthylester (I) mit Maleinsäure-diäthylester (II) zum 2,2-Dimethyl-4,5-dicarboxy-tetrahydrofuran-3-on (III) wurde entsprechend unserer früheren Vorschrift⁵⁾ für die analoge Umsetzung des Milchsäure-äthylesters mit

¹⁾ 11. Mitt.: Helv. 44, 141 (1961).

²⁾ Eine zusammenfassende Arbeit über alle von P. G. WASER geprüften Verbindungen wird demnächst erscheinen.

³⁾ Helv. 42, 1177 (1959).

⁴⁾ Bull. chem. Soc. Japan 33, 1015 (1960).

⁵⁾ H. CORRODI, E. HARDEGGER & F. KÖGL, Helv. 40, 2454 (1957), und mehrere Kolloquiumsvorträge im Organisch-chemischen Institut der ETH.

⁶⁾ Brit. Pat. 568402 (3. 4. 1945).