Die geringen Abweichungen dürften durch die sehr verschiedene Teilchengröße zu erklären sein. Das „Aluminiumoxyd alkalifrei Woelm" entspricht mit seiner Alkali- und Säurefreiheit durchaus den reinsten Aluminiumoxyd-Präparaten.

Wurden 10 cm³ einer 2proz. Kupfersulfat-Lösung auf eine 16 cm lange Säule aus „Aluminiumoxyd alkalifrei Woelm" (10 g) gegeben, so entstand eine Zone von 4 cm Länge, die sich durch Waschen mit 25 cm³ Wasser auf 6 cm verlängerte. Genau dasselbe Verhalten zeigte „Aluminiumoxyd basisch Woelm"; bei Aluminiumoxyd nach *Brockmann* war die Zone etwas länger.

Beim Aufgießen von 2 cm³ eines Gemisches molarer Lösungen von Nickelsulfat, Kupfersulfat und Eisenchlorid im Verhältnis 1:1:1 auf eine Säule von 10 g Aluminiumoxyd und Entwickeln mit 2 cm³ Wasser wurde ebenfalls kein Unterschied zwischen dem alkalifreien und dem alkalihaltigen Präparat beobachtet.

Das Verhalten der anorganischen Ionen steht im Gegensatz zu dem Verhalten der Farbstoffionen: Farbstoffkationen (Methylenblau) werden aus Wasser nur von alkali-haltigem, Farbstoffanionen (Orange) nur von saurem Aluminiumoxyd festgehalten[8]). Eine Parallele zu den anorganischen Salzen finden wir aber bei den Alkaloidsalzen[9]). Durch alkalifreies Aluminiumoxyd, dessen Eigenalkalität bei den schwächer basischen Alkaloiden genügt, um die Alkaloidbase in Freiheit zu setzen, werden die Anionen z. T. festgehalten[10]) und die Base erscheint im Filtrat. Das basische Oxyd verhält sich ähnlich, nur tritt das Anion als Natriumsalz auch im Filtrat auf. Dieselben Verhältnisse haben wir auch bei der chemischen Adsorption der anorganischen Kationen. Im Gegensatz zu den Alkaloiden bilden die Kationen jedoch Hydroxyde und werden so auf der Säule fixiert.

Tabelle 2 enthält einen Vergleich zwischen „Aluminiumoxyd sauer Woelm" und dem nach *Schwab* und *Jockers*[1]) durch Fällung von Aluminiumchlorid mittels Ammoniak dargestellten alkalifreien Aluminiumoxyd; letzteres wurde so lange gewaschen, bis das Waschwasser mit Silbernitrat keine Trübung mehr gab.

	p_H[6]) Wasserstoffelektrode	Adsorb. Farbstoff pro 1 g Oxyd[7]) 10^{-5} Mol Orange	10^{-6} Mol Methylenblau
Al_2O_3 sauer Woelm ...	4	10	0
Al_2O_3 nach *Schwab* u. *Jockers*	6	14	0

Tabelle 2

Bei dem durch Fällung mit Ammoniak gewonnenen Aluminiumhydroxyd handelt es sich also um ein saures Präparat, was aus dem p_H nicht so recht hervorgeht. Es werden offenbar vom ausgefällten Aluminiumhydroxyd durch Spaltung der Ammoniumchlorid-Lösung Chlor-Ionen aufgenommen, genau wie bei den Alkaloidsalzen. Bei der Prüfung in der Säule mit der 2proz. Kupfersulfat-Lösung wie oben verhielt das saure Aluminiumoxyd sich anders: Die Zonenlänge betrug 10 cm, beim Waschen mit 25 cm³ Wasser ging ein Teil des Kupfers ins Filtrat.

Aus den Ausführungen ergibt sich, daß *Schwab* und *Jockers* deshalb annehmen mußten, für die Adsorption anorganischer Ionen sei ein Alkaligehalt des Aluminiumoxydes notwendig, weil das sich anders als basisches Aluminiumoxyd verhaltende Präparat, das sie für neutral hielten, in Wirklichkeit sauer war.

Eingeg. am 14. Dezember 1950 [A 322]

[8]) *G. Hesse* u. *O. Sauter*, Naturwiss. *34*, 251 [1947].
[9]) *K. W. Merz* u. *R. Franck*, Arch. Pharmaz. *275*, 345 [1937]; *F. Reimers*, *K. R. Gottlieb* u. *V. A. Christensen*, Quart. J. Pharm. Pharmacol. *20*, 99 [1947].
[10]) *G. Siewert* u. *H. Jungnickel*, Z. anorg. Chem. *257*, 219 [1948].

Versammlungsberichte

Münchener Chemische Gesellschaft

575. Sitzung am 30. November 1950

R. NAST, München: *Beiträge zur Chemie des Nitroxyls.*

Kürzlich konnte gezeigt werden[1]), daß Hydroxylamin in alkalischem Medium bei Gegenwart von $K_2[Ni(CN)_4]$ quantitativ gemäß der Gleichung

$$2\,NH_2OH \longrightarrow H_2O + NH_3 + HNO \qquad (1a)$$

in Ammoniak und Nitroxyl zu disproportionieren vermag. Letzteres bildet mit dem Tetracyanoniccolat(II)-Anion nach dem Schema

$$HNO + OH \longrightarrow NO^- + H_2O \qquad (1b)$$

$$[Ni(CN)_4]^{2-} + NO \longrightarrow [Ni(CN)_3NO]^{2-} + CN \qquad (1c)$$

das intensiv violettrote Nitrosyl-tricyanoniccolat-(0)-Anion. Inzwischen wurde festgestellt[2]), daß die Disproportionierung (1a) auch in Abwesenheit von $K_2[Ni(CN)_4]$ abläuft, wobei durch die Dimerisierung des Nitroxyl-Anions gemäß

$$2\left[\langle N=O\rangle\right] \longrightarrow \left[\,O-N=N-O\,\right]^{2} \qquad (1d)$$

Hyponitrit gebildet wird. Auch andere, schon früher beobachtete Disproportionierungsprodukte des Hydroxylamins (N_2, N_2O) lassen sich zwanglos als Sekundärprodukte des primär gebildeten Nitroxyls deuten.

Die Bildung des intensiv gefärbten Stickoxydkomplexes gemäß (1b—c) läßt sich als Nachweisreaktion für intermediär gebildetes Nitroxyl verwenden und übertrifft an Empfindlichkeit bei weitem die früher benutzte *Angeli-Rimini*-Reaktion. Auf diese Weise läßt sich mit alkalischen Lösungen von $K_2[Ni(CN)_4]$ das kurzlebige Auftreten von HNO als Oxydationsprodukt von Hydroxylamin bei einer ganzen Reihe von Reaktionen nachweisen, z. B.

$$NH_2OH + [S_2O_8]^{2-} + 2\,OH \longrightarrow 2[SO_4]^{2-} + 2\,H_2O + HNO \qquad (2a)$$

In Abwesenheit des Cyano-Komplexes findet an Stelle der Reaktionen (1b—c) quantitative Oxydation von weiterem Hydroxylamin durch Nitroxyl statt:

$$NH_2OH + HNO \longrightarrow 2\,H_2O + N_2 \qquad (2b)$$

Mittels $K_2[Ni(CN)_4]$ als Reagens auf Nitroxyl läßt sich ferner zeigen, daß der Zerfall alkalischer Hyponitrit-Lösungen sowie Nitramid-Lösungen in N_2O nicht über das Nitroxyl verläuft. Dagegen bildet sich dieses bei der alkalischen Hydrolyse einiger Hydroxylaminsulfonate, nämlich aus Hydroxylaminmonosulfonat, Hydroxylamin-iso-monosulfonat und Hydroxylamin-iso-disulfonat. Der Verlauf dieser Reaktionen konnte völlig geklärt werden[3]).

Schließlich wurde noch das *Zintl*sche „Nitrosyl-Natrium" in diesem Zusammenhang untersucht. Diese Verbindung, die mit Wasser überwiegend nach der Gleichung

$$2\,NaNO + H_2O \longrightarrow 2\,NaOH + N_2O \qquad (3)$$

reagiert, wird im allgemeinen als Natriumsalz Na^+NO^- des Nitroxyls formuliert und sollte demnach glatt gemäß (1c) eine positive Nitroxyl-Reaktion zeigen. Tatsächlich ist aber keine Spur Nitroxyl nachweisbar, *so daß das NaNO im Gitter sicher keine* NO^--Ionen enthält. Versuche zur Konstitutionsermittlung des $[NaNO]_x$ sind im Gange. *N.* [VB 250]

[1]) *R. Nast* u. *E. Proeschel*, Z. anorg. Chem. *256*, 159 [1948].
[2]) *R. Nast* u. *Irmgard Föppl*, ebenda, *263*, 310 [1950].
[3]) *R. Nast*, *E. Grziwok* u. *Katalin Nyul*, noch unveröffentlicht.

GDCh-Ortsverband Erlangen

5. Dezember 1950

G. HESSE, Freiburg: *Uscharin, ein nordafrikanisches Pfeilgift*[1]).

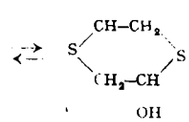
Im Milchsaft der *Calotropis procera*, der in weiten Teilen Nordafrikas zur Bereitung eines Pfeilgifts benutzt wird, kommen zahlreiche Herzgifte vor; von diesen ist das Uscharin $C_{31}H_{41}O_8NS$ mengenmäßig das bedeutendste (0,4%) und chemisch das merkwürdigste. Es zerfällt beim Erwärmen mit 2 n Schwefelsäure hydrolytisch nach

$$C_{31}H_{41}O_8NS + 2\,H_2O \longrightarrow \underset{\text{Uscharidin}}{C_{29}H_{38}O_9} + NH_3 + C_2H_3OSH$$

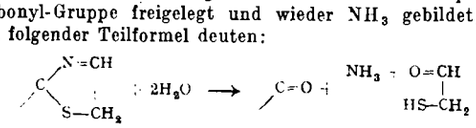
Das Uscharidin ist durch vorsichtige Alkalibehandlung zum Isoanhydro-calotropagenin $C_{23}H_{32}O_6$ abgebaut worden, das auch aus allen anderen Calotropis-Giften erhalten werden kann. Dabei wird eine sehr unbeständige Reduktinsäure $C_6H_6O_3$ abgespalten. Das Mercaptan C_2H_3OSH verharzt; setzt man aber von Anfang an $HgCl_2$ zu, so fällt ein Quecksilbersalz $(C_2H_3OSHg)_2SO_4$ in der erwarteten Menge aus. Seine Zerlegung mit H_2S gibt eine Lösung, in der sich —SH und Aldehyd-Gruppen nachweisen lassen. Daraus wird auf Mercapto-acetaldehyd geschlossen. Die Synthese dieses noch unbekannten Aldehyds gelang nach der Methode von *V. de Vigneaud* auf folgendem Weg:

$$C_6H_5{-}CH_2{-}SNa + Br{-}CH_2{-}CH(OR)_2 \longrightarrow C_6H_5{-}CH_2{-}S{-}CH_2{-}CH(OR)_2$$

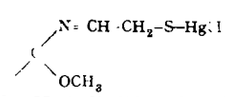
$$\xrightarrow[\text{Na in } NH_3]{} HS{-}CH_2{-}CH(OR)_2 \xrightarrow[20^0]{0{,}01\text{ n HCl}} HS{-}CH_2{-}CHO$$



Seine dimere Form, das Dioxydithian, konnte in zwei vermutlich stereoisomeren Formen erhalten werden, die sich in Kristallform und Löslichkeit unterscheiden. Bereits kalte 0,1 n HCl oder kochendes kohlensäuregesättigtes Wasser verharzen ihn. Die Spaltung des Uscharins gelingt aber schon mit $HgCl_2$ allein in Gegenwart von $CaCO_3$ bei Zimmertemperatur; in diesem Fall läßt sich das Dioxydithian auch aus dem Herzgift in fast theoretischer Ausbeute erhalten. Es wurde weiterhin durch seine Diacetyl-Verbindung identifiziert. Bei der Abspaltung wird eine Carbonyl-Gruppe freigelegt und wieder NH_3 gebildet; sie läßt sich nach folgender Teilformel deuten:



$HgCl_2$ in abs. Methanol spaltet den Thiazolin-Ring einseitig auf, wahrscheinlich zu



Auch Hydroxylamin oder Methyljodid spalten ihn schon unter sehr milden Bedingungen ohne Mitwirkung von Mineralsäure. *H.* [VB 252]

[1]) S. a. diese Ztschr. *61*, 339 [1949].