

Es wurde gefunden, daß die Hydrolyse-Reaktion von dem p_H -Wert der Uranyl-Salzlösung abhängig und nur dann quantitativ ist, wenn der p_H -Wert zwischen 4.2 und 4.3 eingestellt wird. Jede Abweichung davon gab fehlerhafte Ergebnisse (s. Versuche Nr. 11–14, d. h. bei p_H 3.8, 4.0, 4.4 und 4.6).

Es kann somit behauptet werden, daß dieses eine neue Methode zur Bestimmung von Uran darstellt, wobei die Verwendung von As_2O_3 als Ausgangs-Normlösung das Verfahren allgemein anwendbar, genau und einfach macht, besser als das von Glasmann vorgeschlagene.

230. Hans-G. Boit: Notiz über die Alkaloide von *Haemanthus albiflos* (V. Mitteil. über Amaryllidaceen-Alkaloide*)

[Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin]

(Eingegangen am 24. Juli 1954)

Aus *Haemanthus albiflos* werden Tazettin und Lycorenin isoliert.

Nachdem wir kürzlich über die Alkaloide der *Haemanthus*-Hybride „König Albert“ (*H. Catherinae* × *H. puniceus*) berichtet haben*), sind wir in den Besitz von *Haemanthus albiflos* Jacq. gelangt, einer Art, die sich durch einen grünweißen Blütenstand auf niedrigem Schaft mit vier dicken, breiten Blättern am Grunde ausgezeichnet und gelegentlich als Zimmerpflanze angetroffen wird. Die in einer hiesigen Gärtnerei gezogenen und Anfang Juli vor der Blütezeit ausgegrabenen Pflanzen enthielten 0.05 % Alkaloide (bezogen auf das Frischgewicht), von denen sich 41 % als Tazettin und 27 % als Lycorenin erwiesen. In den restlichen 32 %, die bisher nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten, war sicher keines der aus der Hybride „König Albert“ isolierten Alkaloide Haemanthidin, Haemanthamin und Lycorin anwesend. Das Fehlen von Lycorin erscheint insofern bemerkenswert, als dieses Alkaloid in fast allen bisher untersuchten Amaryllidaceen aufgefunden worden ist¹⁾.

Beschreibung der Versuche

Die aus 3 kg frischen Pflanzen nach der in der IV. Mitteil.*) gegebenen Vorschrift isolierten Basen werden nach dem Verdampfen des Chloroforms in 5 ccm Aceton gelöst, aus dem sich im Verlaufe mehrerer Tage 0.29 g Lycorenin abscheiden. Die in der Mutterlauge verbleibenden Basen nimmt man nach dem Vertreiben des Acetons wieder in Chloroform auf und schüttelt die Lösung 6mal mit 5- bis 1-proz. Natronlauge, aus der man nach dem Neutralisieren und Ammoniakalischmachen durch Extraktion mit Chloroform 0.55 g Basen gewinnt, die beim Verreiben mit Aceton 0.50 g Tazettin liefern. Die in der Chloroform-Lösung verbliebenen nichtphenolischen Basen löst man in verd. Essigsäure, befreit sie durch Ausschütteln mit Chloroform von nichtbasischen Begleitstoffen und teilt sie in schwach und stark basische auf, indem man die wäßr. Lösung zunächst bei p_H 7–8 und danach bei stark alkalischer Reaktion mit Chloroform auszieht und jede Fraktion nach dem Verdampfen des Chloroforms in wenig Aceton löst. Im Verlaufe

*) IV. Mitteil.: H.-G. Boit, Chem. Ber. 87, 1339 [1954].

¹⁾ Das Vorkommen geringer Mengen Lycorin neben Tazettin in den Zwiebeln von *Galanthus nivalis*, über das wir mit Einschränkung berichtet haben (III. Mitteil., Chem. Ber. 87, 724 [1954]), erscheint uns nunmehr sicher, nachdem wir beide Alkaloide auch aus den Blättern dieser Pflanze isolieren konnten. Tazettin machte hier ebenfalls 90%, Lycorin 0.1% der zu 0.07% enthaltenen Gesamtalkaloide aus.

mehrerer Tage kristallisieren aus der stark basischen Fraktion nacheinander 40 mg Lycorenin und 50 mg Tazettin, aus der schwach basischen nacheinander 20 mg Tazettin, 40 mg Lycorenin sowie 5 mg einer nicht identifizierten Base vom Schmp. 265–266° (Zers.).

Tazettin: Aus Aceton oder Methanol Prismen vom Schmp. 207–208°; Misch-Schmp. mit Tazettin aus *Galanthus nivalis*²⁾ ebenso. Farbreaktionen: Mit konz. Schwefelsäure schmutziggelblich, mit konz. Salpetersäure orange, mit konz. Salzsäure keine Färbung.

Pikrat: Aus Methanol flache Prismen vom Schmp. 217–218° (Zers.).

Lycorenin: Aus Aceton derbe Prismen vom Schmp. 199–200°; Misch-Schmp. mit Lycorenin aus *Narcissus poeticus* var. *ornatus*³⁾ ebenso. Gibt mit konz. Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure gelbe Farbreaktion.

Oxim-hydrochlorid: Aus Alkohol Prismen vom Schmp. 256° (Zers.).

231. Eugen Müller, Horst Metzger und Dorla Fries: Über Nitroso-Verbindungen, II. Mittel.*): Reduktion geminaler Chlor-nitroso-Verbindungen zu Oximen

[Aus dem Institut für Angewandte Chemie der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 24. Juli 1954)

Reine geminale Chlor-nitroso-Verbindungen sowie durch Radikal-Reaktionen erzeugte Gemische dieser Stoffe werden durch katalytische Hydrierung, Lithiumaluminiumhydrid, Natriumborhydrid oder durch rotes Licht mit zum Teil sehr guten Ausbeuten zu den entsprechenden Ketoximen reduziert.

In der I. Mittel.*) über Nitroso-Verbindungen haben E. Müller und H. Metzger über die Bildung geminaler Chlor-nitroso-Verbindungen durch Einwirkung von Chlor, Stickstoffmonoxyd und UV-Licht auf gesättigte Kohlenwasserstoffe berichtet. Unsere weiteren Bemühungen gingen dahin, diese Chlor-nitroso-Verbindungen auf möglichst einfache Weise und mit guten Ausbeuten in die zugehörigen Oxime überzuführen.

Als Versuchsmaterial für die im folgenden zu beschreibenden Umwandlungsreaktionen der α -Chlor- α -nitroso-Verbindungen benutzten wir die durch Einwirkung von Chlor und Stickstoffmonoxyd auf die gesättigten Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von UV-Licht entstehenden „Blauen Flüssigkeiten“*). Da aber diese „Blauen Flüssigkeiten“ (Gemische von z. T. stellungs-isomeren α -Chlor- α -nitroso-Verbindungen und chlorierten Kohlenwasserstoffen sind, bemühten wir uns zur Sicherung unserer an den „Blauen Flüssigkeiten“ erzielten Ergebnisse auch um die Darstellung einheitlicher α -Chlor- α -nitroso-Verbindungen, um an ihnen die gleichen Reaktionen zu studieren. Das zur Darstellung geminaler Chlor-nitroso-Verbindungen übliche Rheinboldtsche Verfahren¹⁾ – Einwirkung von Nitrosylchlorid auf ätherische Lösungen der

²⁾ H.-G. Boit, Chem. Ber. 87, 724 [1954].

³⁾ II. Mittel.: H.-G. Boit, Chem. Ber. 87, 681 [1954].

*) I. Mittel.: Eugen Müller u. H. Metzger, Chem. Ber. 87, 1282 [1954].

¹⁾ H. Rheinboldt u. M. Dewald, Liebigs Ann. Chem. 451, 273 [1927]; ebenda 455, 300 [1927].