

IV. *Croceocurin*. Die zusammengefassten Fraktionen 36—47 der ersten Trennung lieferten nach erneuter Chromatographie an Papierpulver (Lösungsmittel D³) ein stark rotgelb gefärbtes Alkaloid, das in Form seines gut kristallisierenden Pikrates isoliert werden konnte. Leider betrug dessen Gesamtmenge nur 1,5 mg, so dass man sich damit begnügen musste, ein Absorptionsspektrum des Chlorids aufzunehmen (Fig. 1). Dieses zeigt bei Alkalizusatz eine deutliche bathochrome Verschiebung, die bei Säurezusatz wieder zurückgeht.

Zusammenfassung.

Aus der Rinde einer brasilianischen Pflanze, die nicht genau bestimmt werden konnte, liessen sich die als Calebassen-Alkaloide bekannten Verbindungen C-Xanthocurin und C-Alkaloid P isolieren. Daneben wurde in sehr kleiner Menge ein rotgelbes Alkaloid gefunden, welchem der Name *Croceocurin* zugeteilt werden soll. Als Hauptalkaloid enthält die Rinde eine neue Verbindung vom Charakter eines quartären Ammoniumsalzes, die *Kryptocurin* genannt werden soll. Dieses neue Alkaloid wird vorläufig durch einige Eigenschaften charakterisiert und ist zurzeit in genauerer Bearbeitung.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

145. Über das Verhalten von komplexen Ionen bei der Papierchromatographie III.

Retentionschromatographie mit Komplexbildner in der mobilen Phase

von B. Erdem und B. Prijs.

(23. V. 56.)

In einer vorangegangenen Mitteilung¹⁾ berichteten wir über das Verhalten von verschiedenen Aminosäure-Kupfer-Komplexen bei der *Wieland'schen* Retentionschromatographie unter Anwendung verschiedener Lösungsmittelgemische. Um nun weitere Einblicke in die Auswirkung von Komplexbildungsreaktionen auf die Ausbildung von Chromatogrammen zu erhalten, wurden Versuche unternommen, bei denen ein zu diesen Retentionschromatogrammen „reziprokes“ System untersucht wurde.

Es wurden Metallsalze auf die Startlinie aufgetragen und durch Eintauchen in eine aminosäurehaltige Lösung ein Chromatogramm entwickelt. Wir benützten das leicht lösliche Leucin als Komplexbildner, da sich die anderen von uns untersuchten Aminosäuren als in den verwendeten Lösungsmittelgemischen schwer löslich erwiesen.

¹⁾ B. Erdem, B. Prijs & H. Erlenmeyer, *Helv.* **38**, 267 (1955).

Bei Verwendung von Tetrahydro-furan/Wasser 90:10 als Lösungsmittel, 0,1% Leucin als Komplexbildner und Cu^{++} als Metallion ergab sich nach Sichtbarmachen der Aminosäurefront mit Ninhydrin das in Fig. 1 wiedergegebene Bild. Man sieht direkt unterhalb der Aminosäurefront fleckige Aussparungen. Sprüht man nun noch mit Rubeanwasserstoff, so zeigt es sich, dass das vorhandene Cu^{++} sich in diesen Aussparungen befindet. Am Start ist keine Spur von Cu^{++} sichtbar zu machen.

Bei entsprechenden Versuchen mit Dioxan/Wasser 70:30 als Lösungsmittel zeigen sich ebenfalls Aussparungen an der Aminosäurefront, jedoch von kreisrunder Form (Fig. 2). Auch in diesem Fall befindet sich das Cu^{++} innerhalb der Aussparungen.

Wir verwendeten nun ein Gemisch von Tetrahydro-furan/Isopropylalkohol/Wasser²⁾ 10:70:20 + etwas Eisessig als Lösungsmittel und erhielten so gut ausgebildete Lücken in der Aminosäurefront (Fig. 3). Unmittelbar über diesen, also über der Aminosäurefront, werden beim Sprühen mit Ninhydrin Flecken sichtbar, die im Gegensatz zur violett erscheinenden Aminosäure rosa gefärbt sind. Beim nachträglichen Sprühen mit Rubeanwasserstoff werden diese Flecken dunkelviolett, während in der Lücke selbst das Cu^{++} eine dunkelgrüne Färbung verursacht. Bei einem quantitativen Versuch, bei welchem nebeneinander 6 bzw. 12 γ Cu-Acetat aufgetragen wurden, hatten die entsprechenden Lücken in der Aminosäurefront eine Fläche³⁾ von 2,0 bzw. 4,0 cm^2 .

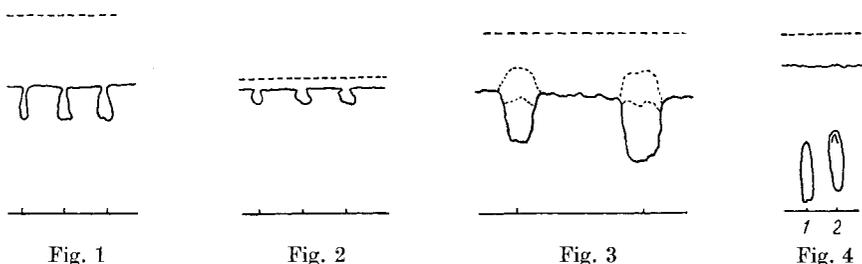


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 4

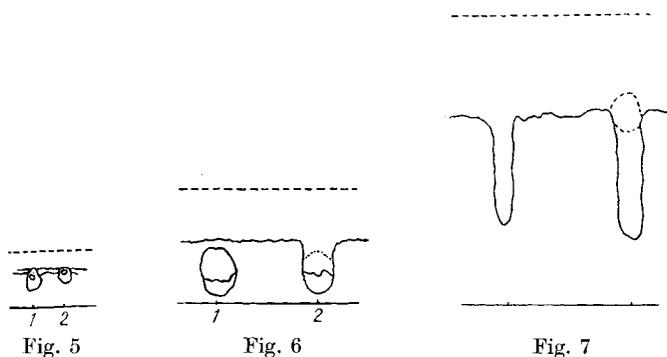


Fig. 5

Fig. 6

Fig. 7

----- Lösungsmittelfront ~~~~~ Leucinfront ——— Startlinie

Das Lösungsmittelgemisch (vgl. Text) enthielt jeweils 0,1% Leucin.
 Laufzeit: Fig. 1 und 2: 6 Std.; Fig. 3: 1 Std.; Fig. 4: 14 Std.; Fig. 5 und 6: 30 Min.;
 Fig. 7: 3 Std.

In Fig. 4—6: 1 Ni^{++} 2 Co^{++} .

Aufgetragen wurden jeweils die Acetate.

²⁾ Vgl. *Th. Wieland, Angew. Chem.* **60**, 313 (1948).

³⁾ Gemessen mit einem Planimeter der Firma *J. Amsler*, Schaffhausen.

Bei der Überprüfung des Verhaltens von Ni^{2+} und Co^{2+} bei ähnlichen Versuchsanordnungen wurde zuerst Alkohol-5-n. HCl 90:10 als Lösungsmittel verwendet. Beim Sprühen mit Ninhydrin traten diese Ionen als langgezogene, ovale rote Flecken (Rf-Werte der Spitzen für Ni 0,39, für Co 0,44) unterhalb der Leucinfront (Rf = 0,82), die keine charakteristischen Lücken aufwies, in Erscheinung (Fig. 4). Mit Dioxan-Wasser 70:30 erhält man hingegen kreisrunde rote Flecken unmittelbar unterhalb der Aminosäurefront. Im Inneren dieser roten Flecken ist eine gelbe Zone sichtbar (Fig. 5).

Beim Besprühen mit Rubeanwasserstoff wird die gelbe, innere Zone sofort schwarz, während die äussere, rote Zone erst nach einiger Zeit eine blauschwarze Farbe annimmt. Bei längerer Laufzeit der Chromatogramme (14 Std.) erhält man mit Ninhydrin einheitliche rote Flecken.

Ähnliche Resultate ergab Ni^{2+} auch bei Verwendung von Tetrahydro-furan/Iso-propylalkohol-Wasser 10:70:20 unter Zusatz von etwas Eisessig. Die auch in diesem Fall 2 Zonen aufweisenden Flecken befanden sich unterhalb der Leucinfront, die keine Lücke aufwies. Co^{2+} ergab hingegen bei dieser Versuchsanordnung Lücken in der Aminosäurefront (Fig. 6). Eine deutliche qualitative Unterscheidung sehr kleiner Mengen dieser beiden Ionen dürfte auf diesem Wege möglich sein. Ob eine quantitative Mikrobestimmung von Co^{2+} nach diesem Verfahren möglich ist, werden weitere Versuche zeigen.

Pb-Acetat ergab in der gleichen Versuchsanordnung keine Frontlücken, während mit Uranylacetat deutliche Lücken erhalten wurden (Fig. 7).

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer für sein Interesse und seine zahlreichen Ratschläge.

SUMMARY.

The behaviour of Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} and UO_2^{2+} ions in paper chromatography with solvents containing leucine as a complexing agent has been studied. Ninhydrine was used as a spraying reagent. Retention on the amino acid front was found in some cases.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.

146. Ionengleichgewichte an Kationenaustauschern mit Kupfer und Zink¹⁾.

6. Mitteilung über Ionenaustauscher²⁾

von J.-P. Cornaz und H. Deuel.

(24. V. 56.)

Trotz der weitverbreiteten Anwendung des Schwermetallionenaustausches gibt es nur wenige Gleichgewichtsmessungen mit Schwermetallionen an organischen Kationenaustauschern. Eindeutige Erklärungen für die Ergebnisse von Messungen an sulfonierter Kohle (Zeokarb H-1)³⁾ sind wegen ihrer inhomogenen und polyfunktionellen Struktur schwer möglich. Kressman & Kitchener⁴⁾ berichten über Gleichgewichtsmessungen für Zn^{2+} und Cu^{2+} gegen NH_4^+ . Die gefundenen Selektivitätskoeffizienten sind kleiner als die

¹⁾ Vgl. J.-P. Cornaz, Diss., ETH., Zürich 1956.

²⁾ 5. Mitteilung: K. Hutschneker & H. Deuel, Helv. **39**, 1038 (1956).

³⁾ R. H. Beaton & C. C. Furnas, Ind. Eng. Chemistry **33**, 1500 (1941); E. Glueckauf, J. chem. Soc. **1947**, 1302.

⁴⁾ T. R. E. Kressman & J. A. Kitchener, J. chem. Soc. **1949**, 1201.