

Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie

XVI. Zur Chemie milchsaftführender Pflanzen

2. Mitteilung

Gemeinsam mit jüngeren Fachgenossen

Von

Julius Zellner

(Vorgelegt in der Sitzung vom 11. November 1926)

Die bei der Untersuchung des *Sonchus arvensis*¹ gemachten Beobachtungen im Zusammenhalt mit den mannigfachen, häufig der nötigen Übereinstimmung entbehrenden, einschlägigen Literaturangaben ließ es wünschenswert erscheinen, die Milchsäfte einer Reihe miteinander verwandten Gattungen aus der Familie der Kompositen chemisch zu untersuchen, um auf dem Wege der Vergleichung zu klareren Ergebnissen zu kommen. Besonders schien es nötig, die unter verschiedenen Namen beschriebenen Sterine und Bitterstoffe möglichst rein darzustellen und auf ihre Individualität zu prüfen.

Im folgenden stellen wir zunächst die experimentellen Befunde zusammen und werden am Schluß dieser Arbeit das gesamte bisher gewonnene fremde und eigene Material einer kritischen Vergleichung unterziehen.

1. *Taraxacum officinale* Wigg.

(Bearbeitet von Edmund Huppert.)

Der analytische Gang war hier derselbe wie er früher bei *Sonchus arvensis* eingeschlagen worden war. So wie dort wurde die Untersuchung zweimal ausgeführt: erstens an der ganzen Pflanze und zweitens am Milchsaft als solchen; bei den folgenden Pflanzenarten sah man von der Analyse der ganzen Pflanze ab, da sich zeigte, daß die charakteristischen Stoffe bloß im Milchsaft vorkommen und ihre Gewinnung aus der ganzen Pflanze wegen der in weit überwiegender Menge vorhandenen Begleitstoffe sich ungünstig gestaltet. Allerdings ist die Gewinnung des Milchsaftes wegen seiner relativ geringen Menge eine sehr mühsame Operation, die auch bei Verwendung reichlichen Materials nur bescheidene Substanzmengen liefert.

¹ Monatshefte für Chemie, 46, 459 (1925).

A. Untersuchung der ganzen Pflanze.

Das Material wurde zur Blütezeit in Schönbrunn gesammelt, an der Luft getrocknet und gepulvert.

1. Der Petrolätherauszug bildete eine dunkelgrüne, zähflüssige Masse.

Kennzahlen:

0·9124 g Rohfett verbrauchten zur Neutralisation 8·41 cm³ Lauge (1 cm³ = 0·008624 g KOH), daher Säurezahl 79·5. 1·863 g Rohfett benötigten zur Verseifung 28·82 cm³ derselben Lauge, daher die Verseifungszahl 133·4. 3·048 g Rohfett lieferten 1·143 g = 37·50% unverseifbare Stoffe.

Diese wurde durch andauerndes Kochen mit alkoholischem Kali in einen unverseifbaren Anteil (*a*) und einen verseifbaren Anteil (*b*) gespalten. Den ersteren krystallisierte man zunächst aus Alkohol um, wobei sich ein reichlicher, gallertartiger Niederschlag abschied, der weiterhin aus Essigester, Ätheralkohol, Petroläther und Trichloräthylen umkrystallisiert wurde und schließlich den konstanten Fp. 79 bis 80° zeigte. Eigenschaften und Analyse ließen erkennen, daß Cerylalkohol vorlag.

Analyse:

3·628 mg Substanz gaben 10·804 mg CO₂ und 4·526 mg H₂O, daher C = 81·24%, H = 13·96%.

2·709 mg Substanz gaben 8·085 mg CO₂ und 3·416 mg H₂O, somit C = 81·41%, H = 14·11%.

Ber. f. C₂₆H₅₄O: C = 81·67%, H = 14·14%.

Die Mutterlaugen des Cerylalkohols wurden zunächst eingedampft, durch Umfällen aus Essigester von gelbgefärbten Begleitstoffen befreit und zunächst wiederholt aus Alkohol umgefällt, wobei Reste des Cerylalkohols als schwerer lösliche Anteile abgetrennt wurden; die leichter löslichen Partien zeigten nach der Beseitigung des Cerylalkohols gut krystallisierte Beschaffenheit, wiesen aber eine lange Schmelzlinie (150 bis 200°) auf; sie bestanden im wesentlichen aus den beiden Lactuceren, von denen unten ausführlicher die Rede sein wird.

Der verseifbare Anteil (*b*) enthielt Fett- und Harzsäuren; die ersteren wurden durch Auflösen in kaltem Petroläther von den letzteren getrennt; das Fettsäuregemisch bildete eine halb feste Masse, die nach dem Verfahren von Kreis¹ weiter verarbeitet wurde; die festen Fettsäuren zeigten eine Schmelzlinie von 58 bis 65° und bestanden hauptsächlich aus Stearin- und Palmitinsäure, die flüssigen Fettsäuren zeigten eine Jodzahl von 120 und dürften aus Öl- und Linolsäure bestehen.

In dem sauren Filtrat von der Abscheidung der Fettsäuren ließen sich Glycerin, Cholin und Phosphorsäure, die beiden

¹ Chem. Zeitg., 1895, p. 451.

letzteren von Lezithin herrührend, mittels der bekannten Reaktionen nachweisen.

2. Der Ätherauszug ergab bei der Verseifung Cerylalkohol und amorphe Harzsubstanzen teils neutraler, teils saurer Natur, deren Menge und Beschaffenheit eine weitere Untersuchung nicht lohnte.

3. Der alkoholische Extrakt wurde zur Abscheidung der Phlobaphene zunächst mit heißem Wasser behandelt und die Flüssigkeit nach dem Erkalten filtriert. Die Menge der ein braunes Pulver bildenden Phlobaphene war gering. Die wässrige Lösung enthielt Gerbstoffe, die durch Bleizucker nur wenig, dagegen vollständig durch Bleiessig fällbar waren. Aus dem Bleisalz in bekannter Weise gewonnen, bildeten sie eine braune, amorphe Masse, deren wässrige Lösung mit Eisenchlorid eine grüne Färbung und später eine schwarzgrüne Fällung gab und auch mit anderen Gerbstoffreagentien, wie Bromwasser, Kupferacetat, Kaliumbichromat, Brucin, Kochsalzgelatine usw. Fällungen lieferte.

Im Filtrat von der Bleifällung ließ sich nach Beseitigung des Bleies Glukose nachweisen. Fruktose scheint zu fehlen, was bei einer Komposite auffallend ist.

100 cm^3 einer Lösung, die im 2 dm-Rohr 4° Ventzke nach rechts drehte, reduzierten aus Fehling'scher Lösung 2·236 g Kupfer; daraus folgt für Glukose 1·240 g und für Fruktose — 0·038 g pro 100 cm^3 ; der geringe negative Wert für Fruktose geht auf die Ungenauigkeit der optischen Bestimmungen zurück.

Auch Cholin dürfte vorhanden sein (Fällung mit Kaliumquecksilberjodid Trimethylaminsgeruch beim Erhitzen mit festem Ätzkali).

4. Der direkt aus der Pflanze gewonnene Wasserauszug enthält durch Alkohol fällbare Polysaccharide und Salze verschiedener Säuren. Nach dem Fleischer'schen Verfahren¹ ließ sich Weinsäure nachweisen, die in Form von Weinstein isoliert wurde.

Analyse:

3·518 mg Substanz gaben 1·610 mg K_2SO_4 ; gef.: K = 20·540/10, ber.: 20·770/10.

Äpfel- und Zitronensäure ließen sich nicht mit Sicherheit nachweisen, ebensowenig Oxalate, während Sulfate und Phosphate neben wenig Chloriden konstatierbar waren.

Quantitative Bestimmungen.

1. 13·076 g Trockensubstanz ergaben 0·4115 g in Petroläther, 0·2929 g in Äther, 1·2411 g in Alkohol lösliche Stoffe. 2. 17·193 g Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Auszüge auf 1 l gebracht; 100 cm^3 dieser Lösung lieferten 0·604 g Gesamtextrakt und 0·130 g Extraktasche; 100 cm^3 verbrauchten zur Neutralisation 1·4 cm^3 Lauge (1 cm^3 = 0·0254 g KOH); 90 cm^3 derselben Lösung wurden mit Bleiessig auf 100 cm^3 gebracht; 30 cm^3 der mit trockener Soda

¹ Arch. d. Pharm., 205, 97 (1874).

entbleiten Lösung reduzierten nach Allihn $0.0289 \text{ g Cu} = 0.0154 \text{ g Glukose}$; 350 cm^3 derselben Lösung wurden auf 35 cm^3 eingengt und nach Zusatz von etwas Salzsäure mit Alkohol gefällt, Gewicht der Polysaccharide nach Abzug der Asche 0.1076 g ; 100 cm^3 derselben Lösung, nach der offiziellen Methode entgerbt, lieferten 0.5557 g Rückstand, somit 0.0483 g Gerbstoffe. 3. 2.1326 g lieferten 0.3440 g Rohfaser. 4. 1.0324 g Trockensubstanz ergaben 0.1526 g Gesamtasche. 5. 1.5587 g Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl 16.14 cm^3 $0.1 \text{ norm. H}_2\text{SO}_4$; 1.2498 g verbrauchten nach Kjeldahl 14.73 cm^3 derselben Säure.

Somit in 100 Teilen Trockensubstanz:

In Petroläther lösliche Stoffe	3.15	Durch Alkohol fällb. Kohlehydrate	1.79
» Äther » »	2.24	Freie Säure (als KOH)	2.07
» Alkohol » »	9.49	Rohfaser	16.13
» Wasser » »	35.13	Extraktasche	7.56
Gerbstoffe	2.81	Gesamtstickstoff	1.55
Glukose	3.33	Gesamtasche	14.78

B. Untersuchung des Milchsaftes.

Die Gewinnung des Milchsaftes erfolgte derart, daß die Pflanze mit der Wurzel ausgestochen, letztere knapp unter den Blättern angeschnitten und der austretende Milchsaft auf Filtrierpapier abgepreßt wurde. Der Milchsaft ist anfänglich weiß, bräunt sich aber rasch an der Luft, hat gleich jenem des *Souchus* einen eigenartigen, an unreifen Mohn erinnernden Geruch, schmeckt bitter, rötet blaues Lackmuspapier, gibt mit alkoholischer Guajac-lösung Blaufärbung, mit Jodkaliumstärkekleister aber keine Reaktion; der Wassergehalt beträgt 69.1% .

Es standen 40 g Trockensubstanz zur Verfügung. Das mit dem Milchsaft getränkte Filtrierpapier zerschnitt man nach dem Trocknen in feine Streifen und extrahierte diese im Soxhlet-apparate.

1. Der Petrolätherextrakt stellte eine bräunliche, ziemlich feste Masse dar. Man kochte diese mit Alkohol aus, wobei ein nicht unbedeutender Anteil (etwa 10%) in Form hellbrauner, knetbarer Klumpen zurückblieb, die sich durch ihre Löslichkeitsverhältnisse und sonstigen Eigenschaften unschwer als Kautschuk erkennen ließen. Die alkoholische Lösung lieferte nach dem Einengen eine reichliche, weiße, krystallinische Ausscheidung mit langer Schmelzlinie (150 bis 200°).

Diese Substanz wurde zur Abtrennung von hartnäckig anhaftenden Kautschukresten in möglichst wenig 90% igen Alkohol gelöst, von ungelösten Flocken durch Filtration befreit und auskrystallisieren gelassen. Diese Prozedur wiederholte man mit Methylalkohol und Aceton. Nun folgte eine fraktionierte Krystallisation aus Alkohol und Äther, in deren Verlauf drei Fraktionen gewonnen wurden:

1. Fraktion, Fp. 209 bis 210° .
2. » Schmelzlinie 170 bis 190° .
3. » » 150 » 165° .

Nur die Kopffraktion machte einen einheitlichen Eindruck; sie bildete glänzende Blättchen vom konstanten Fp. 210°.

Analyse:

2·325 mg Substanz gaben 6·894 mg CO₂ und 2·373 mg H₂O, somit C = 80·89%,
H = 11·42%.

Dieses Produkt ist trotz seines Verhaltens und seiner Zusammensetzung kein einheitlicher Stoff, da die Schmelzpunkte der reinen Lactucone viel höher liegen (siehe unten). Es wurde wegen seiner geringen Mengen nicht weiter untersucht.

Die beiden anderen Fraktionen mußten zur weiteren Verarbeitung mit alkoholischer Lauge verseift werden. Bei der zweiten Fraktion verfuhr man hierauf so, daß das Reaktionsprodukt vom Alkohol befreit, mit Wasser aufgenommen und mit einer relativ geringen Menge Äther ausgeschüttelt wurde. Dabei ergaben sich drei Schichten: eine ätherische Lösung, eine verhältnismäßig reichliche, feste Zwischenschicht und eine wässrige Lösung. Die erstere enthielt nur wenig einer Substanz, die sich als ein Gemisch von α - und β -Lactuceron erwies; in der wässrigeren Lösung fanden sich die Kalisalze von Essigsäure und höheren Fettsäuren, ebenfalls nur in geringer Menge. Die feste Zwischenschicht krystallisierte nach dem Lösen in siedendem Alkohol in schönen, seidenglänzenden, büschelig gruppierten Nadeln vom Fp. 205°. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol und Äther konnte der Fp. bis auf 217° gesteigert werden.

Zu demselben Resultat gelangte man auch bei jenem Gemisch, das, wie oben erwähnt, aus der ganzen Pflanze gewonnen worden war. Dort wendete man die fraktionierte Krystallisation der Acetylverbindungen aus Alkohol und die Rückverseifung (ohne besonderen Erfolg) wie auch das systematische Umlösen aus Äther an.

Der so erhaltene Stoff stellt nun das Hesse'sche α -Lactuceron¹ in annähernd reinem Zustand dar und ist zugleich identisch mit dem von Power und Browning beschriebenen Taraxasterin.² Die englischen Forscher erreichten einen noch etwas höheren Fp. (221 bis 222°).

Die Eigenschaften dieses Körpers sind folgende: er ist gut löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, sehr leicht in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aceton. Am besten krystallisiert er aus Alkohol in Büscheln langer, seidiger Nadeln, die im Exsikkator rasch den Glanz verlieren (Krystallwasser oder -alkohol), aus Äther und Petroläther in kleinen, glänzenden Nadelchen.

Analyse:

a) Des aus der ganzen Pflanze gewonnenen Produktes: 3·505 mg Substanz gaben 10·748 mg CO₂ und 3·674 mg H₂O, somit C = 83·65%, H = 11·73%.

¹ Annal. p. Chemie, 234, 243 (1886).

² Chem. Zentralbl., 1913, I, 2, 1288.

3·024 mg Substanz gaben 9·264 mg CO₂ und 3·200 mg H₂O, somit C = 83·58%,
H = 11·84%.

b) Des aus dem Milchsafft gewonnenen Produktes:

2·909 mg Substanz gaben 8·927 mg CO₂ und 3·044 mg H₂O, daher C = 83·72%,
H = 11·71%;

3·438 mg Substanz gaben 10·537 mg CO₂ und 3·561 mg H₂O, daher C = 83·61%,
H = 11·59%.

Molekulargewicht nach Rast:

0·140 mg Substanz, 2·158 mg Kampfer, Depression 6·3°, M. = 413;

0·209 mg Substanz, 2·231 mg Kampfer, Depression 9·0°, M. = 416.

Drehungsvermögen:

0·356 g in 100 cm³ Chloroform drehen im 2 dm-Rohr 2° Ventzke nach rechts
(1° Ventzke = 0·3468 Kreisgrade; daher $[\alpha] = +97·4°$).

Die Substanz zeigt die Reaktionen nach Liebermann (Rotfärbung), nach Hesse-Salkowski (Chloroform farblos, Schwefelsäure gelb), nach Tschugajew (Gelb-, dann Rotfärbung) und Mach (Violettärbung). Sie ist ungesättigt, addiert Brom in Chloroformlösung und reduziert in Aceton gelöstes Permanganat.

Das Acetylprodukt, durch mehrstündiges Erhitzen von α -Lactuceryl mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat dargestellt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, bildet glänzende Blättchen vom Fp. 250°.

Analyse:

2·986 mg Substanz gaben 8·926 mg CO₂ und 3·002 mg H₂O, somit C = 81·55%,
H = 11·25%;

3·186 mg Substanz lieferten 9·497 mg CO₂ und 3·172 mg H₂O, somit C = 81·32%,
H = 11·14%.

Das Propionylprodukt, in analoger Weise dargestellt, bildet ebenfalls silberglänzende Schuppen. Fp. 221° unter Zersetzung.¹

Analyse:

3·049 mg Substanz gaben 9·126 mg CO₂ und 3·050 mg H₂O, daher C = 81·65%,
H = 11·19%;

2·585 mg Substanz gaben 7·719 mg CO₂ und 2·569 mg H₂O, somit C = 81·46%,
H = 11·12%.

Das Benzoylprodukt, durch längeres Kochen mit Benzoylchlorid erhalten, durch Schütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Sodalösung und oftmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol unter Tierkohlezusatz gereinigt, bildet glänzende Schüppchen. Fp. 257° unter Zersetzung.¹

Analyse:

3·536 mg Substanz lieferten 10·829 mg CO₂ und 3·261 mg H₂O, daher C = 83·51%,
H = 10·32%.

¹ Vielleicht noch etwas zu tief gefunden.

3·642 mg Substanz lieferten 11·127 mg CO₂ und 3·347 mg H₂O, daher C = 83·36%,
H = 10·28%.

Die früher erwähnte dritte Fraktion (150 bis 165°) wurde ebenfalls verseift, nach Beseitigung des Alkohols mit Wasser aufgenommen und mit Äther ausgeschüttelt. Hier ergab sich nur eine geringfügige, feste Zwischenschichte, die abgetrennt wurde (Reste von α -Lactucerosol); aus der Ätherlösung erhielt man eine Substanz, die in der Weise fraktioniert wurde, daß man die aus heißem Alkohol oder Äther sich beim Erkalten abscheidenden Anteile sogleich abfiltrierte (α -Lactucerosol), während man die Mutterlaugen langsam krystallisieren ließ. So erhielt man endlich das in relativ sehr geringer Menge vorhandene β -Lactucerosol annähernd rein. Es ist in Alkohol und Äther etwas leichter löslich wie die α -Verbindung und bildet kurze Nadelchen vom Fp. 155°.

Analyse:

3·524 mg Substanz gaben 10·739 mg CO₂ und 3·681 mg H₂O, somit C = 83·13%,
H = 11·69%;

3·132 mg Substanz gaben 9·586 mg CO₂ und 3·213 mg H₂O, somit C = 83·50%,
H = 11·48%.

Das Acetylprodukt bildet silberglänzende Blättchen vom Fp. 210°. Dieser niedrige Fp. ist auffallend im Vergleich mit den Fp. der analogen Präparate aus *Tragopogon* und *Cichorium Intybus* (siehe unten).

2. Aus dem in Alkohol löslichen Anteil des Milchsaftes wurden durch Wasser reduzierende Zucker und Inosit extrahiert. Der letztere ließ sich durch den Schmelzpunkt und die Scherer'sche Reaktion identifizieren. Der in kaltem Wasser schwer lösliche Anteil des Alkoholauszuges schmeckt sehr bitter, doch gelang die Isolierung des Bitterstoffes wegen der geringen Substanzmenge nicht.

3. Die bloß in Wasser löslichen Anteile des Milchsaftes waren braungefärbt, amorph und von so geringer Menge, daß ihre Untersuchung aussichtslos erschien.

2. *Lactuca sativa* L.

(Bearbeitet von Rosalia Klapholz.)

Der Milchsaft wurde so wie bei *Taraxacum* gewonnen; er ist ihm äußerlich sehr ähnlich, schmeckt aber etwas weniger bitter. Das Material stammt aus Wiener Gemüsegegnereien.

1. Der Petrolätherauszug, eine gelbe, klebrige Masse darstellend, wurde verseift. Die unverseifbaren Anteile enthielten keine faßbaren Mengen von Kautschuk, hingegen ein Gemisch von α - und β -Lactucerosol, in dem das letztere stark überwog. Es gelang daher hier nicht den α -Körper auch nur einigermaßen rein zu erhalten, zumal auch nicht viel Substanz zur Verfügung stand; man

kam nur zu jenem Reinheitsgrade, den seinerzeit Hesse¹ bei der Darstellung des α -Lactuceros aus dem *Lactucarium Germanicum* (aus *Lactuca virosa*) erreicht hatte.

Hesse hatte den Fp. 179° und die Zusammensetzung: C = 82·47⁰/₁₀, H = 11·37⁰/₁₀ angegeben. Unser Produkt schmolz bei 179 bis 180° und gab bei der Analyse folgende Werte: 4·245 mg Substanz, 12·779 mg CO₂ und 4·306 mg H₂O, daher C = 82·100⁰/₁₀, H = 11·270⁰/₁₀.

Hingegen gelang es hier leichter, das β -Lactucerosol reinzugewinnen. Anfangs schied es sich aus den alkoholischen Mutterlauge gallertig aus, später gelang es bei sehr langsamem Verdunsten der Lösungen, kleine zu kugeligem Drusen vereinigte Krystallnadelchen zu erhalten. Auch Petroläther eignet sich als Lösungsmittel. Fp. 150°.

Analyse:

3·790 mg Substanz gaben 11·653 mg CO₂ und 4·184 mg H₂O, somit C = 83·850⁰/₁₀, H = 12·260⁰/₁₀;

3·656 mg Substanz gaben 11·231 mg CO₂ und 3·999 mg H₂O, daher C = 83·780⁰/₁₀, H = 12·150⁰/₁₀.

Drehungsvermögen:

0·25 g in 100 cm³ Alkohol drehen im 2 dm-Rohr 0·70 Ventzke nach rechts, daher $[\alpha] = +48\cdot5^\circ$.

Der Körper gibt die Liebermann'sche und Hesse-Salkowski'sche Reaktion.

2. Der Alkoholauszug schied nach dem Einengen und längerem Stehen eine krystallisierte Substanz ab, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem wässrigen Alkohol harte, farblose, süßschmeckende Krystalle bildete. Im Kapillarrohr erhitzt, verfärbt sich die Substanz bei 215° und schmilzt gegen 240°. Sie ist optisch inaktiv und reduziert nicht Fehling'sche Lösung. Der Eintritt der Scherer'schen Reaktion und die Analyse beweisen, daß Inosit vorliegt.

Analyse:

5·655 mg Substanz gaben 8·319 mg CO₂ und 3·511 mg H₂O, somit C = 40·120⁰/₁₀, H = 6·890⁰/₁₀;

3·286 mg Substanz gaben 4·816 mg CO₂ und 2·066 mg H₂O, daher C = 39·980⁰/₁₀, H = 6·980⁰/₁₀.

Ber. f. C₆H₁₂O₆: C = 40·00⁰/₁₀, H = 6·660⁰/₁₀.

In der Mutterlauge vom Inosit fand sich ein reduzierender Zucker vor und außerdem ein Bitterstoff, der in Chloroform löslich war, jedoch nicht rein gewonnen werden konnte; er scheint von Spuren eines vanillinartig riechenden Stoffes begleitet zu sein.

3. Der Wasserauszug enthält braune, amorphe, schwach sauer reagierende Stoffe, die durch Blei und Kupferacetat sowie

¹ Ann. d. Ch., 234, 243 (1886) und 244, 268 (1888).

durch Alkohol fällbar sind. Die Menge dieser Stoffe ist beträchtlich, doch konnte hinsichtlich ihrer chemischen Natur nichts Sicheres ermittelt werden.

3. *Sonchus asper* L.

(Bearbeitet von Karl Maria Knie.)

Die Pflanze steht dem früher untersuchten *Sonchus arvensis* systematisch ganz nahe; sie findet sich als häufiges Unkraut in den Weingärten der Umgebung Wiens. Der Milchsaft gleicht äußerlich den früher beschriebenen, wird nach dem Austritt rasch braun und fadenziehend und schmeckt sehr bitter.

1. Der Petrolätherauszug wurde zunächst mit Alkohol ausgekocht, wobei die Hauptmenge in Lösung geht, während Kautschuk in Form brauner Klumpen zurückbleibt. Diese löste man mit Alkohol und Äther, trocknete sie im Vakuum, löste sie in trockenem Benzol und leitete in dieses introse Gase. Das ausgeschiedene Kautschuknitrosid löste man zur Reinigung in Essigester und fällte es daraus durch Äther als einen gelben, pulverigen Niederschlag, der sich über 130° zersetzt.

Analyse:

3·291 mg Substanz lieferten $0\cdot334\text{ cm}^3$ N bei 18° und 745 mm, somit $N = 11\cdot60\%$.

Der Formel $C_9H_{12}O_6N_2$ entspricht ein N-Gehalt von $11\cdot470\%$, doch schwanken die Werte bei den verschiedenen Kautschuknitrositen zwischen $10\cdot6$ und 12% .

Die in Alkohol löslichen Stoffe wurden einer fraktionierten Krystallisation unterworfen, in der Hoffnung, die natürlichen Ester der Lactucerole als solche gewinnen zu können; da sich dies als unausführbar erwies, wurden die beiden Hauptfraktionen mit den Schmelzlinien 150 bis 220° und 70 bis 150° , jede für sich verseift; aus der höher schmelzenden Partie konnte man in der früher beschriebenen Weise das α -Lactuceryl gewinnen; doch konnte sein Fp. bloß bis 197° gebracht werden.

Analyse:

3·924 mg Substanz gaben $12\cdot050\text{ mg CO}_2$ und $4\cdot210\text{ mg H}_2\text{O}$, daher $C = 83\cdot800\%$,
 $H = 12\cdot00\%$.

Das schön krystallisierte Acetylderivat schmolz bei 220° .

Aus der niedriger schmelzenden Partie konnten zwei Stoffe isoliert werden; der eine davon ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich und scheidet sich daraus gallertig ab; durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Essigester wird er in glänzenden Blättchen erhalten. Fp. 75° .

Analyse:

3·245 mg Substanz gaben $9\cdot730\text{ mg CO}_2$ und $4\cdot330\text{ mg H}_2\text{O}$, somit $C = 81\cdot770\%$,
 $H = 14\cdot820\%$.

Der Stoff gibt keine Sterinreaktionen; wahrscheinlich handelt es sich um Cerylalkohol.

Aus den Mutterlaugen dieses Körpers gewann man durch einen langen Fraktionierungsprozeß mittels Petroläthers und Alkohols das β -Lactucerol vom Fp. 150°.

Analyse:

4·870 mg Substanz lieferten 15·030 mg CO₂ und 5·280 mg H₂O, daher C = 84·160/0,
H = 12·110/0.

Die bei der Verseifung der beiden oben erwähnten Fraktionen erhaltenen Seifenlösungen wurden hinsichtlich der vorhandenen Säuren untersucht; Essigsäure fand sich auffallenderweise nur in Spuren, während doch nach den Angaben der Literatur¹ die Lactucerole in Form ihrer Essigsäureester vorkommen sollen; dagegen wurden feste Fettsäuren beobachtet, deren Identifizierung allerdings wegen zu geringer Menge nicht möglich war.

2. Aus dem eingeengten Alkoholextrakt krystallisierte Inosit aus, der durch Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol gereinigt wurde. Der Körper beginnt bei 213° sich zu bräunen und schmilzt unter Zersetzung bei etwa 240°; er gibt die Reaktionen nach Scherer und Gallois.

Analyse:

4·377 mg Substanz gaben 6·390 mg CO₂ und 2·620 mg H₂O, somit C = 39·810/0,
H = 6·680/0.

Ber. f. C₆H₁₂O₆: C = 40·010/0, H = 6·710/0.

Aus den Mutterlaugen der Inositscheidung krystallisierte nach starkem Einengen und längerem Stehen Mannit aus, der durch den Fp. 166°, die Analyse und das Hexaacetylprodukt identifiziert wurde.

Analyse:

4·171 mg Substanz lieferten 6·050 mg CO₂ und 2·940 mg H₂O, somit C = 39·560/0,
H = 7·880/0.

Ber. f. C₆H₁₄O₆: C = 39·560/0, H = 7·690/0.

Das Hexaacetylprodukt, aus heißem Alkohol und Eisessig umkrystallisiert, schmolz bei 119°.

Analyse:

4·110 mg Substanz gaben 7·571 mg CO₂ und 2·381 mg H₂O, somit C = 50·240/0,
H = 6·480/0.

Ber. f. C₆H₈O₆(C₂H₃O)₆: C = 49·760/0, H = 5·990/0.

Die braunen, bitterschmeckenden Mutterlaugen vom Mannit konnten wegen ihrer geringen Menge nicht weiter untersucht werden.

3. Der Wasserauszug enthielt ähnliche Substanzen wie die früher beschriebenen Milchsäfte.

¹ Hesse, l. c.

4. *Tragopogon pratensis* L.

(Bearbeitet von Otto Pollatschek.)

Von dieser Pflanze gelang es eine verhältnismäßig größere Menge Michsaff zu gewinnen (etwa 120 g Trockensubstanz). Dieser Michsaff gleicht ganz den früher beschriebenen, reagiert aber auf Jodkaliumstärkekleister.

1. Der Petrolätherauszug wurde zunächst mit 80- bis 90prozentigem Alkohol in der Siedehitze behandelt, wobei der Kautschuk größtenteils ungelöst bleibt. Die Lösung wird eingedampft und neuerlich mit wässrigem Alkohol behandelt. Durch Wiederholung dieses Verfahrens wird der Kautschuk fast restlos beseitigt.

Zur Identifizierung überführte man wie in früheren Fällen den Kautschuk in sein Nitrosit, das als gelbes amorphes Pulver vom Zersetzungspunkt 135° erhalten wurde. Aus dem vom Kautschuk befreiten Substanzgemisch ließ sich zunächst ein niedrigschmelzender Stoff in der Weise gewinnen, daß man in siedendem Alkohol oder Petroläther löste und eine beim Erkalten (nach 10 bis 15 Minuten) sich abscheidende flockige Substanz abfiltrierte. Die Substanz ist zwar nur in sehr geringer Menge vorhanden, bewirkt aber doch, wenn sie nicht beseitigt wird, bei der folgenden Fraktionierung eine unerwünschte Ausdehnung der Schmelzlinien. Der schwer lösliche Stoff wurde zur Reinigung mit alkoholischem Kali behandelt, mit Äther ausgeschüttelt und aus Essigester umkrystallisiert. Er schmolz bei etwa 70°. Trotz dieses niedrigen Schmelzpunktes, der wahrscheinlich durch Spuren von Kautschuk verursacht ist, liegt offenbar Cerylalkohol vor.

Analyse:

3·708 mg Substanz gaben 11·062 mg CO₂ und 4·644 mg H₂O, somit C=81·40%,
H = 13·98%.

Ber. f. C₂₆H₅₄O: C = 81·67%, H = 14·24%.

Das so vorbehandelte Substanzgemisch unterwarf man einer systematischen Krystallisation aus 95prozentigem Alkohol, wobei vier Fraktionen erhalten wurden: *A* (130 bis 150°), *B* (170 bis 200°), *C* (200 bis 230°) und *D* (230 bis 250°), die sämtlich nur undeutlich krystallisiert, in kaltem Äthyl- und Methylalkohol schwer, in allen anderen gebräuchlichen Solventien leicht löslich waren.

Die Partie *A* zeigte bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol ein Herabsinken der Schmelzlinie auf 120 bis 125°, während gleichzeitig das Krystallisationsvermögen zunahm. Den Krystallen anhaftende, weiße Körnchen einer Begleitsubstanz (Cerylalkohol?) mußten durch mechanisches Auslesen beseitigt werden. Schließlich erhielt man glänzende Blättchen vom Fp. 118 bis 120°, die in Alkohol schwer, in Essigester und Benzin leichter löslich sind, weder die Liebermann'sche noch die Hesse-Salkowski'sche Reaktion geben und durch alkoholisches Kali nicht chemisch verändert werden.

Analyse:

3·257 mg Substanz gaben 9·796 mg CO₂ und 3·568 mg H₂O, daher C = 82·05%,
H = 12·26%.

Es scheint sich hier um einen spezifischen Milchsaftbestandteil zu handeln.

Die Partie B ließ sich durch fortgesetzte Krystallisation zu einem anscheinend einheitlichen Produkt verarbeiten, das bei 193° schmolz und aus Alkohol in breiten, fächerartig vereinigten Nadeln krystallisierte. Auch Benzin ist als Lösungsmittel geeignet.

Analyse:

4·197 mg Substanz gaben 12·564 mg CO₂ und 4·195 mg H₂O, daher C = 81·67%,
H = 11·18%;

3·746 mg Substanz gaben 11·212 mg CO₂ und 3·841 mg H₂O, daher C = 81·65%,
H = 11·47%.

Bei der Verseifung dieser Substanz wurde als saurer Bestandteil eine amorphe, braune, harzartige Substanz, welche die Cholestolreaktion gibt, erhalten, hingegen keine Essigsäure; als alkoholischer Bestandteil fand sich ein in langen Nadeln krystallisierender Stoff vom Fp. 179°, wahrscheinlich ein Gemisch von α- und β-Lactucero1.¹

Die Partie C lieferte nach vielfachem Umfällen einen Körper von geringem Krystallisationsvermögen, der sich anfänglich gallertig, bei fortschreitender Reinigung aber in kleinen, glänzenden Schüppchen abschied. Fp. 228 bis 230°; die weniger reinen Anteile der Mutterlaugen schmelzen höher. Die Cholestolreaktion ist deutlich (rot).

Analyse:

4·395 mg Substanz gaben 13·100 mg CO₂ und 4·760 mg H₂O, somit C = 81·29%,
H = 12·15%.

Bei der Verseifung dieses Anteils wurde als saure Komponente eine amorphe Säure harzartiger Natur, hingegen keine Essigsäure gefunden; der alkoholische Bestandteil war β-Lactucero1. Es bildete, aus Alkohol gewonnen, kleine, rasch verwitternde Nadeln; aus Äther, Essigester und Benzin krystallisiert es weniger gut, aus Benzol, Schwefelkohlenstoff und Trichloräthylen fällt es meist gelatinös aus. Fp. 150°; gibt die Cholestolreaktion und addiert Brom.

Analyse:

4·666 mg Substanz gaben 14·430 mg CO₂ und 4·797 mg H₂O, daher C = 84·36%,
H = 11·51%;

3·529 mg Substanz gaben 10·900 mg CO₂ und 3·760 mg H₂O, daher C = 84·24%,
H = 11·82%.

Kocht man β-Lactucero1 mehrere Stunden lang mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat, so erhält man ein Acetyl-

¹ Vgl. bei *Lactuca sativa*.

produkt, das aus Alkohol umgefällt, in prächtigen, glänzenden Blättchen krystallisiert und bei etwa 285° unter beginnender Sublimation schmilzt.

Analyse:

3·081 mg Substanz gaben 9·245 mg CO₂ und 3·114 H₂O, somit C = 81·830%,
H = 11·320%.

Die letzte Fraktion *D* lieferte nach vielen Krystallisationen aus Alkohol einen einheitlich aussehenden, in farblosen Blättchen krystallisierenden Stoff vom Fp. 280°, der die Farbenreaktionen nach Liebermann und Hesse-Salkowski zeigt.

Analyse:

3·871 mg Substanz lieferten 11·607 mg CO₂ und 4·079 mg H₂O, daher C = 81·770%,
H = 11·790%;

3·775 mg Substanz lieferten 11·296 mg CO₂ und 3·932 mg H₂O, daher C = 81·630%,
H = 11·650%.

Die Verseifung dieses Produktes ergab als saure Komponente eine harzsäureartige Substanz, ähnlich jener der Fraktion C. Essigsäure wurde nicht gefunden. Der alkoholische Bestandteil war α -Lactuceryl, das zwar schön krystallisiert erhalten wurde, aber nicht rein war, da der Fp. bei 197° lag; das Acetat schmolz schon bei 220°.

Analyse des Acetates:

2·336 mg Substanz gaben 6·986 mg CO₂ und 2·269 mg H₂O, daher C = 81·550%,
H = 10·870%.

2. Im Alkoholauszug fand sich *i*-Inosit, der beim Einengen der Lösung auskrystallisierte.

Analyse:

3·395 mg Substanz gaben 5·084 mg CO₂ und 2·112 mg H₂O, daher C = 40·850%,
H = 6·910%.

Die Mutterlauge wurde völlig eingedampft und mit heißem Wasser behandelt; aus der wässrigen Lösung krystallisierte nach längerem Stehen ein Körper in nadelförmigen Krystallen aus, die den Fp. 165° zeigten. Es lag Mannit vor.

Analyse:

3·863 mg Substanz gaben 5·647 mg CO₂ und 2·814 mg H₂O, daher C = 39·880%,
H = 8·150%;

4·309 mg Substanz gaben 6·286 mg CO₂ und 3·116 mg H₂O, daher C = 39·800%,
H = 8·090%.

Außerdem enthielt die wässrige Lösung gerbstoffartige Körper, die mit Eisenchlorid eine grüne Färbung und Fällung gaben, auch durch Kupferacetat und Bleizucker fällbar waren; außerdem ließ sich dieser wässrigen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Chloroform

ein krystallinischer Stoff entziehen, der bei 120° schmolz; er besaß aber nicht, wie zu vermuten war, die Eigenschaften des von älteren Autoren beschriebenen Bitterstoffes; der letztere konnte nicht isoliert werden.

3. Der Wasserauszug bot nicht viel Bemerkenswertes: braune, amorphe, nicht näher qualifizierbare Substanzen und geringe Mengen organischsaurer Kalisalze.

5. Cichorium Endivia L.

(Bearbeitet von Amalie Spitzer.)

Das Material stammte aus größeren Gemüsegärten Wiens. Infolge der schlechten Ausbeute konnte nur eine geringe Menge Milchsaft gewonnen werden, so daß die folgende Untersuchung nur als eine vorläufige zu betrachten ist.

Der frische Michsaft gleicht ganz den früher beschriebenen; er gibt Oxydasenreaktionen (mit Guajacharzölösung und Jodkaliumstärkekleister); unter dem Mikroskop erweist er sich als eine Emulsion, deren Tröpfchen meist so klein sind, daß sie die Brownsche Bewegung zeigen; daneben finden sich größere Tröpfchen und hie und da kugelige Krystallaggregate.

1. Der Petrolätherauszug wurde wie in den früheren Fällen zunächst mit heißem Alkohol behandelt, um den Kautschuk abzutrennen. Dann folgte eine Fraktionierung aus Alkohol, welche drei Anteile lieferte: *A* (70 bis 120°), *B* (140 bis 160°) und *C* (160 bis 200°). Die in Alkohol am schwersten lösliche Partie *A* gab bei weiterer Krystallisation aus Alkohol und Petroläther einen undeutlich krystallisierenden Stoff vom Fp. 80° , der keine Phytosterinreaktionen zeigte und wahrscheinlich Cerylalkohol darstellt.

Analyse:

$3 \cdot 025$ mg Substanz lieferten $8 \cdot 962$ mg CO_2 und $3 \cdot 812$ mg H_2O , daher $\text{C} = 80 \cdot 79\%$,
 $\text{H} = 14 \cdot 11\%$.

Die Werte stimmen nicht gut, wahrscheinlich war die Substanz noch nicht ganz rein.

Aus den Mutterlaugen ließ sich ein Stoff isolieren, der silberglänzende Blättchen bildete und bei 120 bis 122° schmolz. Wahrscheinlich ist dies derselbe Körper, der bei Tragopogon aus der dortigen Fraktion *A* dargestellt worden war.

Die Partie *B* ergab nach der Verseifung als alkoholischen Bestandteil ein Produkt, das nach oftmaligem Umfällen aus Alkohol den Fp. 155° zeigte und jedenfalls β -Lactuceryl darstellte; doch konnte der Körper nicht analysenrein erhalten werden.

Aus der Partie *C* gewann man durch Verseifung ein Produkt, das seinem Aussehen und Verhalten nach als α -Lactuceryl zu betrachten war. Fp. 199° .

Die bei der Verseifung der Fraktionen *B* und *C* erhaltenen verseiften Anteile enthielten keine nachweisbaren Mengen Essigsäure, wohl aber fettsäureartige Stoffe.

2. Aus dem Alkoholauszug schied sich nach dem Einengen Inosit ab, der durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol leicht rein erhalten werden konnte.

Analyse:

4·674 mg Substanz gaben 6·941 mg CO₂ und 2·866 mg H₂O, daher C=40·51%,
H = 6·86%.

Außerdem fand sich ein Bitterstoff vor, der aber nicht näher untersucht werden konnte.

3. Der Wasserauszug bot nichts Bemerkenswertes.

4. Der mit 2prozentiger Lauge bereitete Auszug lieferte bei der Zersetzung mit verdünnter Salzsäure eine bräunliche Fällung, die eiweißartiger Natur sein dürfte (Millon'sche und Xanthoproteinreaktion).

6. Cichorium Intybus L.

(Bearbeitet von Josef Richling.)

Das Einsammeln des Milchsaftes erfolgte zur Zeit der Zichorien-ernte im Oktober zu Engelhartstetten im Marchfeld, wo die Pflanze zur Kaffeesurrogaterzeugung in größerem Umfang gebaut wird. Bei der Ernte werden die Wurzeln ausgegraben und die Blätter am Grunde abgeschnitten; der aus den verletzten Wurzelstellen austretende Milchsaft wurde mittels eines Porzellanspatels in ein Stöpselglas gebracht und dieses sorgfältig verschlossen; dieses Verfahren erwies sich, da die Pflanze milchsaftreich ist, vorteilhafter als das Aufsaugen in Filtrierpapier.

Der Milchsaft gleicht äußerlich ganz den früher beschriebenen: er ist weiß, klebrig, bitter, reagiert schwach sauer und enthält 64% Wasser. Nach einigem Stehen scheidet sich ein breiiger Niederschlag aus, die darüber befindliche wässrige Flüssigkeit dunkelt bei einigem Stehen nach; zur Konservierung wurde die ganze Masse mit Alkohol gemischt und dieser später samt der Hauptmenge des Wassers im starken Vakuum abgetrieben; den Rückstand trocknete man vor der weiteren Verarbeitung vollends im Vakuumexsikkator; er bildete eine graubraune feste Masse.

1. Der Petrolätherauszug lieferte nach wiederholtem Auskochen mit 80prozentigem Alkohol einen nicht unbedeutenden Rückstand in Gestalt zäher, brauner Klumpen, die sich als Kautschuk erwiesen; der Nachweis erfolgte durch die Darstellung des Nitrosits, das nach der Reinigung als gelbes, bei 135° sich zersetzendes Pulver erhalten wurde; von einer Analyse konnte abgesehen werden.

Aus dem in Alkohol löslichen Anteil erhielt man durch eine weitläufige Fraktionierung aus Alkohol auf Grund der zunehmenden

Löslichkeit in diesem Solvens folgende fünf Fraktionen: *A* (60 bis 85°), *B* (117 bis 120°), *C* (145 bis 155°), *D* (172 bis 175°) und *E* (190 bis 194°).

Aus der Partie *A* konnte wegen ihrer geringen Menge keine einheitliche Substanz isoliert werden; möglicherweise enthält sie Cerylalkohol.

Die Partie *B* lieferte nach weiterer Krystallisation aus Methylalkohol eine krystallinische Substanz, die bei 118 bis 120° schmolz und wahrscheinlich mit den analogen Körpern aus *Tragopogon* und *Cichorium Endivia* identisch ist.

Die Fraktion *C* erwies sich als ein in seine Komponenten nicht auflösbares Gemisch und wurde daher nicht weiter behandelt.

Während die drei ersten Fraktionen als undeutlich krystallinische Pulver erschienen, zeigten die beiden folgenden gut krystallisierte Beschaffenheit.

Aus der Fraktion *D* erhielt man durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol lange Nadeln vom Fp. 175°.

Analyse:

3·057 mg Substanz gaben 9·025 mg CO₂ und 3·201 mg H₂O, daher C=80·540/10, H=11·720/10.

Ein ganz ähnliches Produkt gewann man auf gleiche Weise aus der Fraktion *E*. Es bildete fächerförmig gruppierte Nadeln vom Fp. 194° und zeigte dieselbe Zusammensetzung.

Analyse:

3·935 mg Substanz gaben 11·683 mg CO₂ und 4·095 mg H₂O, somit C=80·970/10, H=11·640/10.

Dieser Stoff zeigt die größte Ähnlichkeit mit dem analogen Körper aus *Tragopogon* (Fraktion *B*).

Im ganzen befriedigte die Fraktionierung der nativen Stoffe ebensowenig wie bei *Tragopogon*; daher griff man bei der Hauptpartie des Petrolätherauszuges doch wieder zur Verseifung; die hierbei erhaltene wässrige Seifenlösung lieferte bei der Zerlegung mit Mineralsäure eine amorphe, braune Ausscheidung, die keine Harzsäuren, hingegen Fettsäuren enthielt. Von diesen konnte Stearinsäure in reinem Zustand isoliert werden (Fp. 68 bis 69°).

Analyse:

2·823 mg Substanz gaben 7·826 mg CO₂ und 3·189 mg H₂O, somit C=75·630/10, H=12·640/10.

Ber. f. C₁₈H₃₆O₂: C=75·980/10, H=12·760/10.

Die übrigen Fettsäuren waren in so geringer Menge vorhanden, daß sich ihre Identifizierung als unmöglich erwies; hingegen gelang hier der Nachweis der Essigsäure mit voller Bestimmtheit.

Der bei der Verseifung mit alkoholischem Kali erhaltene unverseifbare Anteil war von krystallinischer Beschaffenheit und schmolz

bei 179 bis 182°; das Gemisch hielt sich hartnäckig auf dieser Schmelzlinie; ähnliches war auch in früheren Fällen beobachtet worden.¹ Nur durch eine langwierige Fraktionierung aus Petroäther und Äther, deren Erfolg von dem Vorhandensein ausreichender Substanzmengen abhängig ist, gelang es zwei Anteile zu trennen, deren einer (A) bei 155 bis 162°, der andere (B) über 180° schmolz. Die Partie (B) konnte durch oftmaliges Umkrystallisieren auf den Fp. 197° gebracht werden; da aber dieser nach den früheren Erfahrungen noch nicht befriedigte, acetylierte man das Produkt, fraktionierte die Acetylverbindung aus Alkohol und stellte aus dieser durch Rückverseifung die Stammsubstanz wieder her, die nunmehr bei 206° schmolz. Zur weiteren Reinigung versuchte man das von Windaus und Hauth² bei den Phytosterinen angewandte Verfahren, die bromierten Acetylprodukte darzustellen und zu fraktionieren. Da die letzteren aber im vorliegenden Falle nicht krystallisierten, unscharfe Schmelzpunkte zeigten und sich der Fraktionierung nicht günstig erwiesen, wurde von diesen Verfahren weiterhin abgesehen.

Das obige Produkt vom Fp. 206° ist offenbar das α -Lactucol.

Analyse:

3·311 mg Substanz gaben 10·130 mg CO₂ und 3·460 mg H₂O, daher C = 83·460%,
H = 11·680%.

Drehungsvermögen:

0·266 g Substanz in 100 cm³ Chloroform drehen in 2 dm-Rohr 1·45° Ventzke nach rechts; da 1° Ventzke gleich 0·3468 Kreisgraden ist, so beträgt $[\alpha] = +94·5°$.

Die Liebermann'sche und Hesse'sche Reaktionen sind positiv, Brom wird in Chloroformlösung addiert. Das Acetylprodukt krystallisiert aus Alkohol in seidenglänzenden Blättchen vom Fp. 220°.

Analyse:

1·102 mg Substanz gaben 3·253 mg CO₂ und 1·150 mg H₂O, daher C = 80·580%,
H = 11·580%.

Aus diesen Daten geht hervor, daß das Produkt trotz aller Bemühungen noch nicht ganz rein war.

Aus der Partie (A) ließ sich durch oftmaliges Umkrystallisieren daß β -Lactucol in annähernd reinem Zustand gewinnen. Es bildete kleine, glänzende, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln, die an der Luft oder im Exsikkator bald ihren Glanz verlieren und bei 152° schmolzen.

Analyse:

3·198 mg Substanz gaben 9·820 mg CO₂ und 3·640 mg H₂O, daher C = 83·770%,
H = 12·760%.

¹ Siehe bei *Lactuca sativa*.

² Berl. Ber., 39, 4378 (1906) und 40, 3681 (1907).

Drehungsvermögen:

1·1861 g in 100 cm³ Chloroform gelöst, drehen im 2 dm-Rohr 3·3° Ventzke nach rechts, daher $[\alpha] = +48\cdot2^\circ$.

0·8404 g in 100 cm³ Chloroform gelöst, drehen im 2 dm-Rohr 2·4° Ventzke nach rechts, somit $[\alpha] = +49\cdot5^\circ$.

Der Körper gibt die Reaktionen nach Liebermann und Hesse-Salkowski und addiert Brom in Chloroformlösung.

Das Acetylprodukt bildet glänzende Blättchen, die bei 282° schmelzen.

Analyse:

4·816 mg Substanz gaben 14·564 mg CO₂ und 4·835 mg H₂O, somit C = 82·50%,
H = 11·24%.

2. Der Alkoholauszug schied nach dem Einengen einen hellbraunen Niederschlag (C) aus, der durch Absaugen von der syrupösen Mutterlauge (D) getrennt wurde.

Der Anteil (C) erwies sich als in Chloroform größtenteils löslich; die geringe Menge darin unlöslicher Substanzen zeigte das gleiche Verhalten wie die Partie (D) und wurde mit dieser vereinigt. Den Rückstand der Chloroformlösung behandelte man wiederholt mit warmem Wasser und zerlegte ihn dadurch in einen in Wasser löslichen Anteil (E) und einen darin unlöslichen (F).

Der Anteil (E) ließ sich aus heißem Wasser und aus Alkohol umfällen; wurde zur wässrigen Lösung Alkohol zugefügt, so fiel bei einer bestimmten Konzentration die Substanz ölig aus; aus 95prozentigem Alkohol konnte sie in perlmutterglänzenden Schuppen, aus heißem Wasser in oktaedrischen, durchsichtigen Körnchen erhalten werden. Sie schmilzt bei 215° und schmeckt sehr bitter.

Analyse:

4·200 mg Substanz gaben 10·00 mg CO₂ und 2·080 mg H₂O, daher C = 64·96%,
H = 5·54%.

4·069 mg Substanz lieferten 9·700 mg CO₂ und 2·180 mg H₂O, daher C = 65·03%,
H = 5·99%.

Molgewichtsbestimmung nach Barger-Rast:

0·834 mg Substanz in 59·57 mg Alkohol; Lösung osmotisch gleich 0·04 molarer, alkoholischer Azobenzollösung, daher M = 350.

Diesen Werten entspricht die Formel C₁₈H₂₀O₆ mit den Zahlen: C = 65·04%,
H = 6·06%, M = 332·3.

Drehungsvermögen:

1·6522 g Substanz in 100 cm³ Alkohol drehen im 2 dm-Rohr 5·35° Ventzke nach rechts, daher $[\alpha] = +56\cdot2^\circ$.

Der Körper ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich, in Alkohol leicht, in Äther nicht löslich; er reagiert neutral, reduziert Fehling'sche Reagens und ammoniakalisches Silbernitrat. Er ist stickstofffrei. Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat wirkt in der Kälte nicht ein, beim Erwärmen verkohlt die Substanz. Die Reaktion von Molisch (mit α -Naphtho

und Schwefelsäure) gab eine olivgrüne Färbung; bei der Hydrolyse mit 3prozentiger Schwefelsäure konnte die Abspaltung eines Zuckers nicht konstatiert werden (keine Reaktion mit Phenylhydrazin, Reaktion nach Molisch: keine Violett-, sondern Grünfärbung).

Auf Grund der Eigenschaften und der Zusammensetzung des Körpers kann kein Zweifel bestehen, daß er identisch ist mit dem von Kromayer¹ aus der *Lactuca virosa* isolierten Lactucin, das nach der Angabe dieses Autors die Zusammensetzung: $C = 65 \cdot 23\%$, $H = 6 \cdot 68\%$ zeigt. Auch einigen anderen Bitterstoffen, wie dem Columbin, Limonin, Quassiin und Pikrasmin steht er in der Zusammensetzung und teilweise auch hinsichtlich seiner Eigenschaften nahe. Hingegen ist er gänzlich verschieden von dem Bitterstoff, den Grafe² in der Zichorienwurzel gefunden und als ein amorphes, zersetzliches Fruktosid eines Körpers vom Protokatechutypus beschrieben hat. Vielleicht handelt es sich hier um einen zweiten Bitterstoff, dessen auch die ältere Literatur³ unter dem Namen Lactucapikrin Erwähnung tut.

In der Mutterlauge des Lactucins fand sich noch in geringer Menge ein anderer Stoff vor, der aus Alkohol in langen, durchsichtigen Nadeln vom Fp. 104° krystallisierte.

Analyse:

4·720 mg Substanz gaben 7·990 mg CO₂ und 2·520 mg H₂O, daher $C = 46 \cdot 16\%$,
 $H = 5 \cdot 97\%$.

Molgewichtsbestimmung nach Barger-Rast:

3·754 mg Substanz in 474·493 mg Chloroform; Lösung osmotisch schwächer als 0·015 molare, stärker als 0·0125 molare Azobenzollösung; daher $525 < M < 630$.

Diesen Werten würde die Formel C₂₀H₃₂O₁₆ entsprechen, bei welcher das Verhältnis von H und O dasselbe ist wie bei Wasser und vielen Kohlehydraten.

Zur näheren Charakterisierung dieses Stoffes reichte die vorhandene Menge nicht aus.

Aus dem früher erwähnten Anteil (F) des Chloroformauszuges ließ sich ein Körper isolieren, der aus Alkohol in Form kleiner Körnchen vom Fp. 205° ausfiel. Man hielt ihn anfangs für einen Rest des α -Lactuceros, doch erwies er sich bei näherer Untersuchung doch als verschieden. Da nur sehr wenig Substanz zur Verfügung stand, sind die vorläufig ermittelten Daten nicht als feststehende zu betrachten.

Analyse:

1·303 mg Substanz gaben 3·645 mg CO₂ und 1·120 mg H₂O, daher $C = 76 \cdot 30\%$,
 $H = 9 \cdot 61\%$.

¹ Arch. d. Pharm., 155, 6 (1861).

² Biochem. Zeitschr., 68, 1 (1915).

³ Husemann-Hilger, Die Pflanzenstoffe. 1881.

Drehungsvermögen:

0·1868 g in 100 cm^3 Alkohol drehen im 2 dm-Rohr 0·94° Ventzke nach rechts; daher $[\alpha] = +87\cdot3^\circ$.

Die oben erwähnte syropöse Partie (D) wurde mit heißem Wasser behandelt, wobei ein Teil ungelöst blieb; diese Partie nahm nach öfterem Umfällen aus Alkohol (unter Tierkohlezusatz) die Gestalt eines schwach gelblichen Pulvers von nicht deutlich kristallinischer Struktur an; der saure Geschmack und die Löslichkeit in wässriger Lauge weisen darauf hin, daß die Substanz, deren Einheitlichkeit noch nicht feststeht, wenigstens der Hauptsache nach aus einer organischen Säure besteht.

Das Produkt schmilzt bei 195 bis 200° unter Zersetzung, ist unlöslich in Wasser und Chloroform, löslich in heißem Alkohol und gibt keine Cholestolreaktion. Aus alkalischer Lösung wird die Substanz in Flocken gefällt. Es scheint sich um einen spezifischen Stoff zu handeln.

Der in Wasser lösliche Anteil der Partie (D) schied nach dem Einengen und längerem Stehen zweierlei Krystalle aus: Nadeln und Körnchen; sie wurden mechanisch voneinander getrennt. Die Nadeln erwiesen sich durch die Reaktionen und die Analyse als saures Kaliumoxalat.

1·701 mg scharf getrocknete Substanz gaben 1·138 mg K_2SO_4 , daher $K = 30\cdot02$.
2·217 mg Substanz gaben 1·508 mg K_2SO_4 , daher $K = 30\cdot520/0$.

Ber. f. KHC_2O_4 : $K = 30\cdot520/0$.

Die in größerer Menge vorhandenen körnchenartigen Krystalle erwiesen sich als Kaliumtetraoxalat.

2·192 mg gut getrocknete Substanz lieferten 0·899 mg K_2SO_4 , daher $K = 18\cdot41$.
Ber. f. $KHC_2O_4\cdot H_2C_2O_4$: $17\cdot880/0$.

Die aus dem Kalisalz dargestellte Säure zeigte den für Oxal-säure charakteristischen Sublimationspunkt 189°.

Aus der Mutterlauge der Kaliumoxalate krystallisierte eine sehr kleine Menge von Mannit aus, der nach dem Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol den Fp. 165 bis 166° zeigte.

Ein Teil der nach Ausscheidung des Mannits verbleibenden Mutterlauge wurde auf Zucker geprüft; es ergab sich, daß Invertzucker mit stark überwiegender Fruktose vorlag.

Nachweis:

Darstellung des Osazons (Fp. 204 bis 205°); eine Lösung, von der 100 cm^3 1·1485 g Kupfer aus Fehling'scher Lösung abschieden, drehte im 2 dm-Rohr 2·6° Ventzke nach links; daraus folgt Glukose = 0·116 g und Fruktose = 0·5431 g in 100 cm^3 .

Ein anderer Teil der obigen Flüssigkeit gab mit Kaliumquecksilberjodid eine gelbe Fällung, die bei der Lasseigne'schen Probe sich als stickstoffhaltig erwies; welcher Art die stickstoffhaltigen Substanzen sind, konnte nicht ermittelt werden.

3. Der Wasserauszug ergab nichts Bemerkenswertes; er enthielt eine geringe Menge durch Alkohol fällbarer Kohlehydrate und Salze von Säuren, die nach der Fleischer'schen Methode getrennt wurden; Weinsäure und Oxalsäure ließen sich mit Sicherheit nachweisen, hingegen keine Äpfel- und Zitronensäure; ferner fanden sich Chloride und Sulfate in geringer Menge.

4. In dem mit 2prozentiger Lauge bereiteten Auszug konnten keine definierbaren Stoffe festgestellt werden.

7. *Scorzonera hispanica* L.

(Bearbeitet von Minna Stein.)

Die zur Untersuchung dienenden Schwarzwurzeln waren in Wiener Gemüsegärtnereien im Monat Oktober geerntet worden. Der gewonnene Milchsaft glich völlig den früher beschriebenen und lieferte bei der Analyse auch ganz ähnliche Ergebnisse.

1. Der Petrolätherauszug enthielt Kautschuk, der so wie in den früheren Fällen abgetrennt und durch die Darstellung des Nitrosits identifiziert wurde.

Analyse:

5·687 mg Substanz gaben 0·576 cm³ N (bei 737 mm und 19°), daher N = 11·500/0.

Der übrige Teil des Petrolätherextraktes wurde verseift. Die Fraktionierung des unverseifbaren Anteils verlief wenig befriedigend, was zum Teil durch die beschränkte Substanzmenge verursacht war. Ohne besondere Schwierigkeit gelang die Isolierung des β -Lactucerols, das in kleinen Nadelchen vom Fp. 154° erhalten wurde.

Analyse:

2·150 mg Substanz gaben 6·644 mg CO₂ und 2·235 mg H₂O, daher C = 84·300/0,
H = 11·630/0.

2·217 mg Substanz gaben 6·847 mg CO₂ und 2·267 mg H₂O, daher C = 84·250/0,
H = 11·440/0.

Hingegen gelang es nicht, das α -Lactucerol in einigermaßen reinem Zustand zu gewinnen; man kam durch fortgesetztes Umkrystallisieren zu einem gut krystallisierenden Produkt vom Fp. 179°, das bei weiterem Umkrystallisieren aus Alkohol und Äther seinen Schmelzpunkt nicht merklich änderte; auch die Fraktionierung des zunächst bei 210° schmelzenden Acetylproduktes aus Alkohol führte nicht zum Ziele; da nur wenig Substanz vorhanden war, mußte auf die Reindarstellung des α -Lactucerols verzichtet werden; die Analyse des Produktes zeigt, daß es sich tatsächlich um das Gemisch der beiden Lactucerole handelt.

3·411 mg Substanz gaben 10·510 mg CO₂ und 3·641 mg H₂O, somit C = 84·080/0,
H = 11·950/0.

In den bei der oben erwähnten Verseifung erhaltenen verseiften Anteilen ließen sich weder höher molekulare Fett- noch Harzsäuren, wohl aber Essigsäure nachweisen.

2. Aus dem Alkoholauszug konnte Inosit in kristallisiertem Zustand gewonnen werden. Farblose Krystallkörner, die bei 214° sich dunkel färben und gegen 240° sich zersetzen; Scherer'sche Reaktion positiv.

Analyse:

4·356 mg Substanz lieferten 6·431 mg CO₂ und 2·598 mg H₂O, daher C = 40·280/0,
H = 6·670/0.

Ber. f. C₆H₁₂O₆: C = 40·010/0, H = 6·710/0.

Der Bitterstoff (Lactucin) ist vorhanden, konnte aber nicht in reinem Zustand erhalten werden.

3. Der Wasserauszug ergab nichts Erwähnenswertes.

Es sind nunmehr, wenn man die Arbeiten früherer Forscher mit einbezieht, in der Familie der Kompositen die Milchsäfte von neun Arten aus sechs Gattungen, die sämtlich der Untergruppe der Cichoriaceen angehören, mehr oder weniger eingehend untersucht worden. Diese chemischen Untersuchungen haben zumindest in qualitativer Beziehung eine weitgehende Übereinstimmung in der Zusammensetzung dieser Milchsäfte ergeben und höchstwahrscheinlich gilt dies auch für eine Reihe weiterer Gattungen wie *Leontodon*, *Crepis*, *Hieracium*, *Mulgedium*, *Prenanthes* u. a.

Die wesentlichen Ergebnisse dieser vergleichenden Analysen sind folgende:

1. Sämtliche Milchsäfte enthalten mit einer einzigen fraglichen Ausnahme (*Lactuca sativa*), die auf die Unzulänglichkeit der Materialmenge zurückzuführen sein dürfte, Kautschuk.

2. Sie enthalten ferner zwei sterinartige Alkohole in Esterbindung, die im Laufe der Zeit verschiedene Namen erhalten haben (Lactucerylalkohol und LactuceroI nach Hesse¹ und Kassner,² Lactucol nach Pomeranz und Sperling,³ Taraxasterin und Homotaraxasterin nach Power und Browning⁴). Sie sind nur schwer voneinander zu trennen, woraus sich die differierenden Angaben der früheren Autoren erklären. Die bisher gewonnenen reinsten Produkte haben folgende Eigenschaften (wir verwenden wie im früheren die Hesse'sche Nomenklatur):

α-LactuceroI, Fp. 221°, schöne, lange Nadeln mit Krystallwasser, das leicht abgegeben wird (nach Power und Browning 2¹/₂ Moleküle); [α] = + 96 bis 97°; Zusammensetzung: C = 84·450/0, H = 11·700/0; Molgewicht: 414·5.

¹ Ann. d. Chemie, 234, 243 (1886) u. 244, 268 (1888).

² Ebenda, 238, 220 (1887).

³ Monatshefte der Chemie, 25, 785 (1904).

⁴ Chem. Zentralbl., 1913, I, 2, 1288.

Power und Browning, die das bisher reinste Präparat gewonnen haben, geben dem Körper die Formel $C_{29}H_{48}O$, die mit unserer Molekulargewichtsbestimmung in Einklang steht. Er ist bisher nur aus *Taraxacum* mit dem hohen Fp. 221° gewonnen worden, u. zw. deshalb, weil hier die α -Verbindung der Menge nach stark überwiegt. Die Annahme, daß bei *Taraxacum* ein singulärer Stoff (*Taraxasterin*) vorliege, der bei den Milchsäften der verwandten Gattungen durch eine niedriger schmelzende, homologe oder isomere Verbindung ersetzt sei, erscheint überflüssig und auf Grund des gesamten Beobachtungsmaterials unwahrscheinlich. Man braucht nur die folgende Reihe von Angaben zu betrachten:

Autor	Pflanzenart	Kohlenstoffgehalt %	Wasserstoffgehalt %	Schmelzpunkt	Drehungsvermögen
Hesse (1886)	<i>Lactuca scariola</i>	82·37	11·38	179°	?
Stern und Zellner (1925)	<i>Sonchus arvensis</i>	83·15	11·96	194°	52°
Richling (1926)	<i>Cichorium Intybus</i>	83·46	11·68	206°	$+94\cdot5^{\circ}$
Huppert (1926)	<i>Taraxacum officinale</i>	83·72	11·71	217°	$+97\cdot4^{\circ}$
Power und Browning (1913)	<i>Taraxacum officinale</i>	84·45	11·70	221°	$+96\cdot3^{\circ}$

um zu erkennen, daß augenscheinlich mit zunehmender Reinheit des Körpers sich der Schmelzpunkt, der Kohlenstoffgehalt und das Drehungsvermögen erhöhen.

β -Lactuceryl, Fp. 150° , kurze Prismen oder Nadeln mit Krystallwasser, das leicht abgegeben wird; $[\alpha] = +48^{\circ}$; Zusammensetzung: C = $84\cdot25\%$, H = $11\cdot86\%$. Power und Browning geben dem Körper die Formel $C_{25}H_{40}O$, die mit den von uns gefundenen höchsten Werten ziemlich übereinstimmt, doch liegen die Werte für den α - und β -Körper so nahe, daß es sich wohl auch um isomere Körper handeln könnte.

Die β -Verbindung überwiegt häufig der Menge nach; unsere Befunde bezüglich der Konstanten weichen erheblich von denen Powers und Browning ab; da wir die β -Verbindung mehrfach mit ganz gleichen Eigenschaften gewonnen haben, möchten wir unsere Werte für die wahrscheinlicheren halten.

3. Noch nicht völlig geklärt ist die Frage, welche Zusammensetzung und welche Konstanten den esterartigen Muttersubstanzen der Lactuceryle, wie sie nativ in den Milchsäften vorkommen, zuzuschreiben sind. Diese Körper sind in der Literatur als Lactucerin,¹

¹ Hesse, l. c.; Thieme und Ruickhold, zitiert bei Ludwig, Arch. der Pharm., 100, 1 (1847).

Lactucon¹ und Taraxacerin² bezeichnet worden. Schon Lenoir (l. c.) hatte angegeben, daß diese Stoffe beim Erhitzen Essigsäure abspalten und Hesse (l. c.) behauptete, daß das natürliche Lactucerin »in der Hauptsache und in der Regel die Monoacetylverbindung des α -Lactucerols enthält,« daß es aber kein einheitlicher Stoff, sondern ein Gemisch zweier Acetylverbindungen sei. Die α -Verbindung soll bei 210°, die β -Verbindung bei 230° schmelzen. Der Umstand, daß das native α -Lactucon tiefer schmilzt als das aus dem α -Lactucerol durch Acetylierung rekonstruierte, veranlaßte Hesse die Existenz einer Mono- und einer Diacetylverbindung anzunehmen, von denen die erstere mit dem nativen Produkt identisch ist. Die Mono-Verbindung soll durch kurzes Erwärmen des α -Lactucerols mit Essigsäureanhydrid, die Diverbindung durch zweistündiges Kochen mit demselben Reagens erhalten werden. Ähnliches soll auch für die β -Verbindung gelten. Auch Pomeranz und Sperling haben ein Lactucon und aus diesem durch Verseifung ein Lactucol (= Lactucerol) erhalten, das bei der Acetylierung wieder die ursprüngliche Substanz ergab.

Aus unseren Erfahrungen ergibt sich folgendes: Das reine α -Lactucerolacetat schmilzt bei 250°, das β -Acetat über 280°. Hesse hatte also darin recht, daß die β -Verbindung höher schmilzt wie die α -Verbindung, nur waren die Körper, mit denen er arbeitete, nicht nur Gemische von α - und β -Lactucerol, sondern, wie aus den Analysenwerten hervorgeht, auch noch mit anderen kohlenstoffärmeren Substanzen verunreinigt. Daher seine niedrigen Schmelzwertwerte. Das Präparat von Pomeranz und Sperling war offenbar ein ziemlich unreines β -Lactucerol.

Die Trennung der esterartigen Muttersubstanzen, die wir ohne Rücksicht auf ihre saure Komponente als Lactucone bezeichnen wollen, ist nach unseren Beobachtungen noch weit schwieriger als die der Lactucerole und hat, wie unsere Versuche bei *Taraxacum*, *Tragopogon* und *Cichorium Intybus* zeigen, bisher zu keinen befriedigenden Ergebnissen geführt; auch wir sind zu ähnlichen Substanzen gekommen, wie sie in der Literatur beschrieben sind (insbesondere auch zu einem scheinbar einheitlichen Produkt vom Fp. 210°), aber diese Körper können unseres Erachtens kaum als einheitliche Stoffe angesehen werden; selbst das aus *Tragopogon* gewonnene Lactucon vom Fp. 250°, das seinem Fp. nach als reines α -Lactucerolacetat hätte betrachtet werden können, gab bei der Verseifung ein Lactucerol vom Fp. 197°, dessen Acetylprodukt bei 220° schmolz, also offenbar ein unreines Produkt war und außerdem fanden sich in dem verseiften Anteil harzsäureartige Stoffe vor. Dieser Umstand, wie auch die bei *Cichorium Intybus* beobachtete Anwesenheit relativ erheblicher Mengen von Stearinsäure

¹ Lenoir, Ann. d. Chemie, 60, 83 (1846); Ludwig, Arch. d. Pharm., 100, 1 (1847); Pomeranz u. Sperling, l. c.

² Kromayer, Arch. d. Pharm., 155, 6 (1861).

wie auch schließlich die Erscheinung, daß mehrfach der allerdings nicht sehr scharfe Nachweis der Essigsäure nicht gelang, lassen es als ganz wohl möglich erscheinen, daß in den Lactuconen nicht immer und nicht ausschließlich Ester der Essigsäure, sondern auch solche höherer Fettsäuren oder Harzsäuren vorliegen. Die zahlreichen, voneinander nur wenig abweichenden Analysen der Lactucone¹ besagen nicht viel, da bei dem hohen Molekulargewicht der Lactucerole selbst ein beträchtlicher Prozentsatz anderer als der Acetylexer in den Analysendaten nur wenig oder gar nicht zum Ausdruck kommt.

Die früher erwähnte Hesse'sche Annahme zweier Acetester, deren einer ein Mono-, der andere ein Diester sein soll, erscheint unhaltbar, da die Molekulargewichtsbestimmung (siehe bei *Taraxacum*) ergibt, daß wenigstens die α -Verbindung nur eine OH-Gruppe enthalten kann.

Auffallend bleibt aber folgender Umstand: Power und Browning (l. c.) gaben für das β -Lactucerolacetat den Fp. 220° und auch wir erhielten mitunter niedrige Schmelzpunkte (so bei *Lactuca sativa* 225° und bei *Taraxacum* 210°; Hesse (l. c.) hatte 230°, Pomeranz und Sperling (l. c.) gar nur 185° gefunden; wenn auch diese stark differierenden Zahlen zunächst nur zeigen, daß diese Produkte keine einheitlichen Substanzen waren, so bleibt doch die ungeheure Differenz zwischen den obigen und den von uns bei *Tragopogon* und *Cichorium Intybus* gefundenen Werten (über 280°) auffallend. Nur das sogenannte Gallactucan von Franchimont und Wigmann hat einen ähnlichen Schmelzpunkt (296°); sonst fand man unter den natürlichen und synthetischen Lactuconen bisher kein so hoch schmelzendes Produkt. Entweder sind also die Präparate mit den niedrigen Schmelzpunkten Gemische (vielleicht auch solche von acetylierter und nichtacetylierter Substanz) oder es findet bei länger dauernder Acetylierung eine chemische Veränderung (Umlagerung) statt. Ein auffallender Unterschied in der Zusammensetzung der niedrig und der hoch schmelzenden Acetylprodukte ist nicht bemerkbar.

Im übrigen erklären sich die bisherigen, verschiedenen Angaben über die Schmelzpunkte der Lactucerole und Lactucone ohne Schwierigkeit, wenn man berücksichtigt, daß die Schmelzpunkte der Lactucerole zwischen denen der Komponenten liegen, während die Schmelzpunkte der Acetestergemische zumeist tiefer liegen wie der Schmelzpunkt des niedriger schmelzenden α -Acetats. Stellt man die bisher angegebenen Werte graphisch dar, so sieht man, daß die Schmelzpunktskurve der Lactucerolgemische nahezu eine Gerade, diejenige der zugehörigen Acetester(Lactucon)gemische eine stark gekrümmte Kettenlinie darstellt, deren tiefster Punkt bei 210° liegt, also jenem Wert, der öfters in der Literatur als Schmelzpunkt des einen Lactucons angegeben wird. Dieses Produkt vom Fp. 210° verhält sich den bisher angewandten Lösungsmitteln gegenüber nahezu eutektisch. Sein Verseifungsprodukt schmilzt bei 179 bis 180°, es ist ebenfalls mehrfach (auch von uns) gefunden worden und verhält sich ebenfalls den bisher gebrauchten Lösungsmitteln gegenüber nahezu eutektisch. Diese beiden Produkte entsprechen

¹ Siehe bei Stern u. Zellner, Monatshefte für Chemie, 46, 459 (1925) und im Vorausgehenden bei *Taraxacum*, *Tragopogon* und *Cichorium Intybus*.

einem Mischungsverhältnis von etwa 45% α -Lactucerosol und 55% β -Lactucerosol.

Damit erscheinen die bisherigen Differenzen und Widersprüche hinreichend aufgeklärt.

4. Außer den Lactuconen finden sich in dem in Petroläther löslichen Anteil des Milchsaftees auch noch öfters niedriger schmelzende Stoffe vor; bei *Tragopogon*, *Cichorium Endivia* und *C. Intybus* wurde ein krystallisierbarer Körper vom Fp. 120° gefunden, der nur in relativ geringer Menge vorkommt und dessen Natur und Einheitlichkeit vorläufig noch zweifelhaft bleiben muß; weiters ist in mehreren Fällen Cerylalkohol nachgewiesen worden (*Sonchus asper*, *Tragopogon*, *Cichorium Endivia*, wahrscheinlich auch *Cichorium Intybus*).

5. Ein charakteristischer Bestandteil der in Rede stehenden Milchsäfte ist ein Bitterstoff, der besonders reichlich in *Lactuca scariola* und *Cichorium Intybus* vorzukommen scheint, aber auch in den anderen Milchsäften nicht fehlt. Dieser Körper wurde schon 1839 von Poley¹ als Taraxacin, gleichzeitig von Walz² als Lactucin bezeichnet, auch von Aubergier³ beobachtet und besonders von Ludwig und Kromayer⁴ genauer untersucht. Auch Schmiedeberts⁵ Intybin dürfte identisch sein. Wir haben den Namen Lactucin beibehalten. Unsere Befunde haben die früheren Angaben Kromayers⁶ bestätigt. Zweifelhaft bleibt ein zweiter Bitterstoff, der vor längerer Zeit als Lactuapikrin⁷ bezeichnet und neuerdings von Grafe⁸ näher charakterisiert worden ist (siehe oben bei *Cichorium Intybus*).

6. Inosit wurde in der Mehrzahl der untersuchten Fälle gefunden, meist nur in sehr geringer Menge; *Sonchus arvensis* enthält die linksdrehende Modifikation.

7. Auch Mannit ist in fünf Fällen konstatiert worden (*Lactuca scariola*, *Sonchus arvensis* und *asper*, *Tragopogon* und *Cichorium Endivia*); seine Menge ist meist noch wesentlich kleiner als die des Inosits.

8. Reduzierende Zucker (Invertzucker) sind ebenfalls mehrfach gefunden worden.

9. Die alte Lactucasäure hat schon Walz als Oxalsäure erkannt; saure Kaliumoxalate finden sich bei der Cichorie und im Lactuarius und dürften wohl auch bei den verwandten Gattungen

¹ Arch. der Pharm., 19, 50 (1839).

² Annal. der Pharm., 32, 85 (1839).

³ Compt. rend., 15, 923 (1842).

⁴ Arch. d. Pharm., 101, 1 (1861).

⁵ Arch. d. Hygiene, 76 (1912).

⁶ Arch. d. Pharm., 105, 3 (1862).

⁷ Beckurts-Hirsch, Prakt. Pharmazie, II, 183.

⁸ Biochem. Zeitschr., 68, 1 (1915); siehe auch Jahresber. d. Pharm., 1904, 60.

zu finden sein; auch weinsaure Salze sind einige Male (bei *Sonchus asper*, *Taraxacum* und *Cichorium Intybus*) allerdings nur durch qualitative Reaktionen konstatiert worden. Das von Aubergier (l. c.) für *Lactucarium* angegebene Asparagin haben wir in keinem Falle finden können.

10. Unaufgeklärt bleibt vorläufig die Natur der amorphen, braunen, anscheinend durch Autoxydation an der Luft entstehenden Substanzen sowie die Beschaffenheit des eigentümlich mohnartig riechenden Stoffes der untersuchten Milchsäfte.

Den Herren Dr. A. Friedrich (Wien), Prof. Dr. K. Oettinger (Wien), Dr. J. Pollak (Wien) und Dr. A. Schöller (Tübingen) sagen wir für die Durchführung der Mikroanalysen besten Dank.
