

Zelle besitzt, mit: $a = 4,67_8 k X \cdot E.$, $c = 2,90_7 k X \cdot E.$, $c/a = 0,62_1$ und 1 Formelgewicht enthält. Ihre sehr einfache Struktur wird ermittelt. Sie steht bezüglich des Aufbaues zwischen dem C 1-Typ einerseits und dem C 16-Gitter andererseits, was kristallchemisch sehr plausibel ist³. Schließlich wurde noch eine Hg-reiche Kristallart beobachtet, deren Zusammensetzung nahe $PtHg_4$ liegen dürfte. Sie hat eine kubisch-raumzentrierte Elementarzelle mit: $a_w = 6,17_4 k X \cdot E.$ Unter Annahme von $Z = 2$ läßt sich bei befriedigender Intensitätsrechnung ihre Struktur ermitteln (O^6 ; 2 Pt in $2a$; 8 Hg in $8c$). Eine teilweise Besetzung der Lücken ist jedoch möglich. — (Weitere Mitteilungen folgen.)

Über die Bitterstoffe der Zichorie (*Cichorium intybus* L.).

I. Kurze Mitteilung: Lactucin und Lactucopikrin.

Von

A. Zinke und K. Holzer.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz.

(Eingelangt am 13. Jan. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 29. Jan. 1953.)

Obwohl über die Bitterstoffe des Milchsaftes der Zichorie schon einige Arbeiten vorliegen, ist die Natur und Struktur der aufgefundenen Verbindungen dieser Art bisher unbekannt geblieben.

Aus der Zichorienwurzel isolierte *O. Schmiedeberg*¹ einen von ihm Intybin benannten, amorphen Bitterstoff, den *V. Grafe*² später eingehender bearbeitete. *Grafe* hält ihn für ein wenig stabiles Fruktosid einer Verbindung vom Protokatechutypus und gibt als einfachste Molekularformel $C_{24}H_{32}O_{16}$ an.

Aus dem Milchsaft der Zichorie gelang es *J. Zellner* und *J. Röchling*³, neben anderen Stoffen einen kristallisierten Bitterstoff zu isolieren, den sie für identisch ansehen mit dem von *H. Ludwig* und *A. Kromayer*⁴ aus *Lactuca virosa* isolierten Lactucin. Nach *Zellner* und *Röchling* soll er gänzlich verschieden sein von der von *Grafe* aus der Zichorienwurzel erhaltenen Substanz. In dieser soll nach *Zellner* und *Röchling* möglicherweise der in der älteren Literatur als Lactucopikrin beschriebene Bitterstoff vorliegen.

Den erstmaligen Nachweis des Vorkommens des Lactucopikrins in der Zichorie scheint *A. Schmitt*⁵ erbracht zu haben; er gibt an, daß er diesen Stoff auch aus dem Milchsaft der Zichorie isoliert habe und hält ihn für identisch mit dem Intybin.

Da uns die *Laevosan-Gesellschaft*, Linz, eine größere Menge von Milchsaft der Zichorie zur Verfügung stellte, konnten wir eine eingehendere Untersuchung dieses Rohstoffes vornehmen. Es gelang uns, neben reichlichen Mengen Oxalsäure, kautschukartigen Stoffen und dem eben-

³ *K. Schubert*, Z. Metallkunde **42**, 395 (1951).

¹ *O. Schmiedeberg*, Arch. Hyg. **76**, 210 (1912).

² *V. Grafe*, Biochem. Z. **68**, 1 (1915); Beitr. Biol. Pflanzen **24**, 138 (1936).

³ *J. Zellner* und *J. Röchling*, Mh. Chem. **47**, 695 (1926).

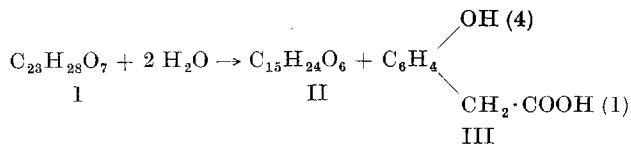
⁴ *H. Ludwig* und *A. Kromayer*, Arch. Pharmaz. **100**, 1 (1847); **161**, 1 (1862).

⁵ *A. Schmitt*, Botan. Arch. **40**, 516 (1940).

falls schon von *Zellner* und *Richling*³ angeführten Sterin α -Lactucerosol zwei Bitterstoffe zu isolieren. Der höher schmelzende kristallisiert aus Alkohol in weißen, glänzenden, rhombischen Plättchen, deren Zersetzungspunkt bei 213 bis 217° liegt. Diese Verbindung konnte einwandfrei mit dem schon aus *Lactuca virosa* isolierten und mehrfach untersuchten^{6, 10} Lactucin identifiziert werden. Der tiefer schmelzende kristallisiert aus Wasser in weißen schuppigen Blättern mit einem Mol Wasser (Zersp. 148 bis 151°) und erwies sich identisch mit dem oben erwähnten Lactucopikrin, das schon von *H. Ludwig* und *A. Kromayer*⁷ beschrieben und später von *G. Schenck* und *H. Graf*⁸ sowie von *K. H. Bauer* und *K. Brunner*⁹ bearbeitet wurde.

Die Ergebnisse der von uns durchgeführten Untersuchungen dieses Stoffes und einer Reihe seiner Derivate führte zur Aufstellung der Bruttoformel $C_{23}H_{22}O_7$, die der von *Bauer* und *Brunner*⁹ angegebenen Formel $C_{23}H_{25}O_7$ nahekommt. Letztere widerspricht jedoch — worauf schon *E. Späth* und Mitarbeiter⁶ hinwiesen — dem Gesetz der paaren Atomzahlen. Unsere Bruttoformel ist das Resultat einer Reihe von Elementaranalysen, Äquivalent- und Molekulargewichtsbestimmungen des Lactucopikrins bzw. von Abkömmlingen dieser Verbindung. Seine Acylierung führt zu Diacylderivaten, bei der katalytischen Hydrierung nimmt es 3 Mole Wasserstoff auf, von der hydrierten Verbindung läßt sich ein Monophenylhydrazon gewinnen.

Besonders aufschlußreich erwies sich aber unsere Feststellung, daß das Lactucopikrin pyrogen unter Bildung von p-Oxyphenylessigsäure gespalten wird. Auch beim Behandeln mit verdünnten wäßrigen Alkalien tritt eine Spaltung unter Bildung von p-Oxyphenylessigsäure ein. Bei der hydrolytischen Spaltung des Hexahydro-lactucopikrins (I) konnte als Spaltprodukt nicht nur die p-Oxyphenylessigsäure (III) isoliert werden, sondern auch eine zweite Säure, die sich mit der von *F. Wessely* und Mitarbeitern¹⁰ aus Hexahydro-lactucin dargestellten Hexahydro-lactucinsäure (II) identisch erwies. Demnach wird nicht nur p-Oxyphenylessigsäure (III) abgespalten, sondern auch ein Lactonring¹⁰ geöffnet:



⁶ *E. Späth*, *R. Lorenz* und *H. Kuhn*, Mh. Chem. **82**, 114 (1951); darin auch ausführliche Angaben über die ältere Literatur.

⁷ *H. Ludwig* und *A. Kromayer*, Arch. Pharmaz. **161**, 1 (1862).

⁸ *G. Schenck* und *H. Graf*, Arch. Pharmaz. **275**, 36 (1937).

⁹ *K. H. Bauer* und *K. Brunner*, Ber. **70**, 261 (1937). — Siehe dazu *G. Schenck*, Arch. Pharmaz. **277**, 132 (1939).

¹⁰ *F. Wessely*, *R. Lorenz* und *H. Kuhn*, Mh. Chem. **82**, 325 (1951).

Aus diesen Befunden ist zu schließen, daß das Lactucopikrin der p-Oxyphenylelessigsäuremonoester des Lactucins ist. Diese Feststellung bestätigt die schon von *Bauer* und *Brunner*⁹ und von *Schmitt*⁵ ausgesprochene Vermutung, daß zwischen dem Lactucopikrin (Neolactucin von *Bauer* und *Brunner*) und dem Lactucin ein enger Zusammenhang besteht. Da im Lactucin, wie *Wessely* und Mitarbeiter¹⁰ nachgewiesen haben, eine Lactongruppe vorliegt, sind die Funktionen der sieben Sauerstoffatome des Lactucopikrins geklärt: zwei gehören Hydroxylgruppen (davon eine phenolisch), eines einer Carbonylgruppe, zwei einer intermolekularen Ester- und zwei einer Lactongruppe an.

Eine eingehende Darstellung und Diskussion unserer Versuchsergebnisse mit dem experimentellen Material werden wir demnächst bringen.

Der *Laevosan-Gesellschaft* (Chemisch-pharmazeutische Industrie, *Franck* & Dr. *Freudl*), Linz, haben wir nicht nur für das zur Verfügung gestellte Ausgangsmaterial, sondern auch für die in jeder Weise großzügige Förderung unserer Untersuchungen besonders zu danken.

Herrn Prof. Dr. *Wessely* danken wir herzlichst für eine Probe seiner Hexahydro-lactucinsäure, die uns die einwandfreie Identifizierung dieser Verbindung mit dem Spaltprodukt des Hexahydro-lactucopikrins ermöglichte.

Das Uviol-Absorptionsspektrum von Natriumchlorit in Wasser.

(Kurze Mitteilung.)

Von

N. Konopik, J. Derkosch und E. Berger.

Aus dem I. und II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 14. Jan. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Jan. 1953.)

Die Absorption wäßriger Lösungen von Natriumchlorit, Bleichlorit, Chlordioxyd und Natriumchlorat wird zwischen 2300 und 5000 Å untersucht. Mit Ausnahme von NaClO_3 zeigen alle untersuchten Verbindungen in diesem Bereich charakteristische Absorptionsgebiete, die zur Identifizierung von Chloriten bzw. ClO_2 dienen können.

1. Natriumchlorit.

Das polarographische Verhalten des Chloritons in *alkalischer* Lösung¹ legt es nahe, eine für die Reduktion begünstigte Ionenart in diesem Medium anzunehmen, die in neutraler Lösung (Alkalisalz als Grund-

¹ N. Konopik, Mh. Chem. 83, 255 (1952).