

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).

elektrolyt), wo normalerweise keine Stufe auftritt, nicht existiert. Durch Aufnahme der Ultraviolett-Absorptionsspektren von Chloritlösungen sollten Anhaltspunkte für diese Hypothese erhalten werden.

K. Schaefer² hat sich auf Grund optischer Untersuchungen mit der Konstitution einiger Halogensauerstoffsäuren sowie deren Salzen und Estern befaßt. Auf Grund des Verschwindens der ClO_2 -Bande (siehe Punkt 3) bei Neutralisation einer wäßrigen ClO_2 -Lösung mit NaOH , die beim Ansäuern der Lösung mit H_2SO_4 allmählich wieder auftritt, nimmt Schaefer wäßrige Alkalichloritlösungen als „optisch durchlässig“ an und ordnet daraufhin den Chloriten eine den Chloraten analoge Formel zu, da auch das Chloration keine Absorption zeigt. Es war somit festzustellen, ob das Chlorition in alkalischer Lösung eine Uviol-Absorption aufweist.

Verwendet wurde zunächst ein Präparat der Degussa (zirka 80% NaClO_2 ; Verunreinigungen: NaCl , NaOH , Wasser). Schon dessen wäßrige Lösung zeigte ein ganz charakteristisches Spektrum³, das sich auch bei höherem pH nicht wesentlich veränderte. Die Vermutung, die Absorption sei einer Verunreinigung zuzuschreiben, konnte dadurch praktisch ausgeschlossen werden, daß mit einem aus Wasser-Äthanol 5mal umkristallisierten zweiten Präparat (EWM; zirka

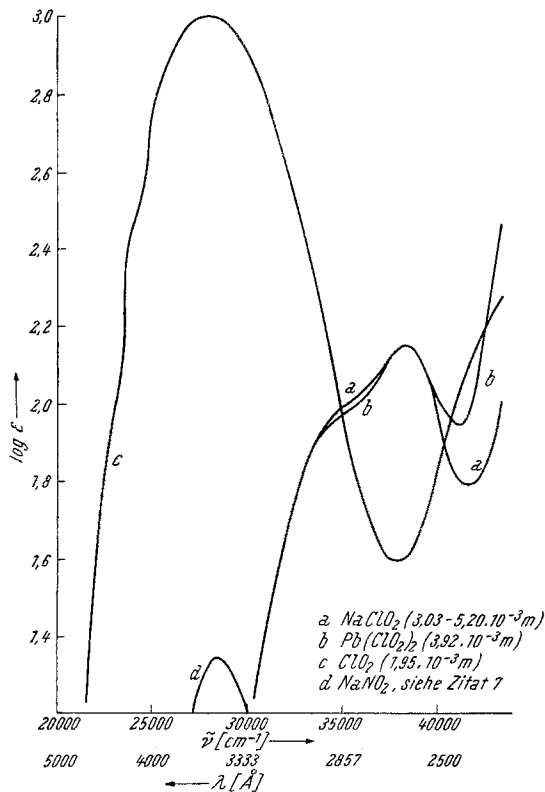


Abb. 1. $\log \epsilon$ in Abhängigkeit von der Wellenzahl $\tilde{\nu}$. [Das der Abbildung zugrunde liegende Zahlenmaterial ist in E. Berger, Dissertation Universität Wien (1953), zu finden.]

² K. Schaefer, Z. physik. Chem. **93**, 319f. (1919).

³ Die Uviol-Spektren wurden mit einem Beckman-Spektrophotometer DU aufgenommen. Herrn Prof. Dr. F. Wessely, dem Vorstand d. II. Chem. Univ.-Labor., sei für diese Möglichkeit bestens gedankt.

80%ig⁴) dasselbe Spektrum und auch der gleiche molare Extinktionskoeffizient erhalten wurde. Die Bande hat ein Maximum bei 2600 Å ($\log \epsilon = 2,15$), ein Minimum bei 2400 Å (mit starkem Endabsorptionsanstieg gegen kürzere Wellen) und zeigt bei 2800 Å eine stark ausgeprägte Inflexionsstelle (Abb. 1a). Aus apparativen Gründen (konstante Schichtdicke 1 cm) konnte die Gültigkeit des *Lambert-Beerschen* Gesetzes nur innerhalb eines verhältnismäßig kleinen Konzentrationsbereiches (3,03 bis $5,20 \cdot 10^{-3}$ m) nachgewiesen werden.

Eine Erklärung, wieso *Schaefer*, dessen Aufnahmen bis 2300 Å reichen, die Bande nicht gefunden hat, kann nicht gegeben werden; allerdings hat er die Spektren noch nach der Methode von *Hartley-Baly* aufgenommen und gibt für das äußerste Uviol eine gewisse Unsicherheit zu.

2. Bleichlorit.

Im Gegensatz zu den seiner Meinung nach im Uviol nicht absorbierenden Alkalichloriten nimmt *Schaefer* für die gelben Bleichloritkristalle ein ausgeprägtes Spektrum an, das sich bis nach Blau erstreckt. Die Konstitution der Schwermetallechlorite sollte sich demnach *wesentlich* von der der Alkalichlorite unterscheiden.

Bleichlorit wurde durch 3maliges Umkristallisieren aus heißem Wasser eines aus Bleinitrat und Natriumchlorit unter Zusatz von Äthanol hergestellten Präparates erhalten. Das Spektrum zeigt dieselben charakteristischen Merkmale wie das des NaClO_2 . Der Einfluß des Schwermetallions macht sich nur in einer steileren Endabsorption im fernen Uviol bemerkbar. Die Lage des Maximums (mit auf ClO_2^- bezogenem ϵ) bleibt unverändert (Abb. 1b). Obwohl festes $\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$ gelb gefärbt ist — wegen der geringen Löslichkeit in Wasser ist eine Färbung der Lösung visuell nicht wahrnehmbar —, konnte im Sichtbaren *keine* Absorption der Lösung festgestellt werden. Damit dürfte die Farbe des festen Salzes auf Ionendeformation im Kristallgitter zurückzuführen sein.

3. Chlordioxyd.

Schaefer hat einerseits das Uviol-Spektrum von gasförmigem ClO_2 , andererseits die Spektren der Lösungen von ClO_2 in Petroläther und in Wasser aufgenommen. Im Spektrum der wäßrigen Lösung hat er ein einziges breites Band ohne Feinstruktur beobachtet, dessen Lage sowohl dem Absorptionsgebiet des gasförmigen ClO_2 als auch dem des in Petroläther gelösten ClO_2 entspricht; mit anderen Worten: ClO_2 liegt in wäßriger

⁴ Den Elektrochemischen Werken München sind wir für die Überlassung von NaClO_2 zu Dank verpflichtet.

Lösung physikalisch gelöst vor⁵. Die Bande hat ein Maximum bei etwa 3450 und ein Minimum bei 2630 Å.

ClO_2 wurde von uns aus NaClO_2 durch einen Überschuß an H_2SO_4 entwickelt und mit gereinigtem N_2 in Wasser übergetrieben. Abb. 1c zeigt das für ClO_2 in Wasser erhaltene Spektrum. Das Maximum liegt bei 3570 Å, das Minimum bei 2630 Å; die Bande deckt sich somit hinsichtlich ihrer Lage im wesentlichen mit der von *Schaefer* gefundenen.

Natriumchlorat in wäßriger Lösung zeigt in Übereinstimmung mit dem Befund von *Schaefer* erst bei 2200 Å eine beginnende Absorption.

Zusammenfassend wird festgestellt: Wäßrige NaClO_2 -Lösungen sind nicht „optisch durchlässig“, sondern weisen ein ganz charakteristisches Uviol-Absorptionsspektrum auf; das Chloritium kann demnach nicht chlorationähnlich gebaut sein. Wäßrige $\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$ -Lösungen haben praktisch dasselbe Spektrum wie NaClO_2 -Lösungen; die Farbe im festen Bleichlorit dürfte auf Ionendeformation im Kristallgitter zurückzuführen sein. Schließlich sei zum Vergleich analoger Cl- und N-Verbindungen darauf verwiesen, daß gasförmiges ClO_2 und NO_2 ähnlich gebaut sind und ein ähnliches Spektrum besitzen⁶, während der Vergleich der Spektren wäßriger Alkalichlorit- und -nitritlösungen⁷ zeigt, daß das Chloritium wesentlich kurzwelliger und stärker absorbiert als das Nitritium.

Über die Inhaltsstoffe der Wurzel von *Pimpinella saxifraga*. III.

(Kurze Mitteilung.)

Von

F. Wessely und L. Neugebauer.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 23. Jan. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 29. Jan. 1953.)

Die beiden früheren Mitteilungen über den gleichen Gegenstand¹ behandelten die Isolierung und Strukturaufklärung der Inhaltsstoffe Pimpinellin, Isopimpinellin und Isobergapten. Weitere Versuche, aus dem Wurzelextrakt neue Stoffe zu isolieren, scheiterten damals an den außerordentlich ähnlichen Löslichkeitseigenschaften seiner vermutlich aus isomeren Furocumarinen bestehenden Bestandteile². Auch das

⁵ *W. Bray*, Z. anorg. Chem. **48**, 217 (1906). — *H. Dodgen* und *H. Taube*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2501, 3330 (1949).

⁶ *C. F. Goodeve* und *B. A. M. Windsor*, Trans. Faraday Soc. **32**, 1518 (1936).

⁷ *G. Kortüm*, Z. physik. Chem., Abt. B **43**, 418 (1939).

¹ *F. Wessely* und *F. Kallab*, Mh. Chem. **59**, 161 (1932). — *F. Wessely* und *E. Nadler*, ibid. **60**, 141 (1932).

² *E. Nadler*, Dissertation Univ. Wien (1933).