

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).

Fehlen eines geeigneten Reinheitskriteriums der gewonnenen Kristallfraktionen — die Schmelzpunktsbestimmung allein erwies sich als unzureichend — stellte eine besondere Schwierigkeit dar.

Wir haben die Frage erneut bearbeitet und konnten aus dem Ätherextrakt der Wurzel nach längeren Trennungsoperationen, welche im wesentlichen im oftmaligen Ausschütteln der Benzollösung des Extrakts mit wäßriger Kaliumhydroxydlösung und langwierigem Umkristallisieren der im Benzol verbliebenen Stoffe bestanden, zwei weitere Reinstoffe isolieren. Hierbei leistete die Methode der Papierchromatographie³ zur Reinheits- und Identitätsprüfung wertvolle Dienste.

Die eine Substanz, farblose Nadeln aus Essigester, zeigte einen Schmp. von 192,5 bis 193° (korr.) und erwies sich durch die Mischschmelzpunktsprobe und das Papierchromatogramm als identisch mit *Sphondin* aus *Heracleum sphondylium*, dessen Konstitution von *E. Späth* und *H. Schmid*⁴ aufgeklärt wurde.

Die zweite Substanz, farblose Nadeln aus Essigester-Diisopropyläther, welche einen Schmp. von 160 bis 161° (korr.) aufwies, war ebenfalls in der Wurzel von *Heracleum sphondylium* von *E. Späth* und *A. F. J. Simon*⁵ aufgefunden worden. Es handelt sich um das *Sphondylin*, wie durch Mischschmelzpunktsprobe, Papierchromatogramm und die Analysenzahlen, welche die Formel $C_{12}H_8O_4$ ergaben, bewiesen werden konnte. Die letztgenannten Autoren stellten die Molekularformel, den Laktonecharakter der Verbindung, die Anwesenheit einer Methoxygruppe und die eines Furanringes im Molekül fest, konnten jedoch die Strukturauklärung aus Substanzmangel nicht durchführen.

Wir sind mit der Konstitutionsermittlung des Sphondylins beschäftigt und hoffen, auch über das Vorkommen weiterer Cumarine in der Bibernellwurzel, welches wir auf Grund der Ergebnisse der Papierchromatographie anderer Teile des Extrakts für wahrscheinlich halten, berichten zu können.

³ *K. Riedl* und *L. Neugebauer*, Mh. Chem. **83**, 1083 (1952).

⁴ *E. Späth* und *H. Schmid*, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 595 (1941).

⁵ *E. Späth* und *A. F. J. Simon*, Mh. Chem. **67**, 344 (1936).

Erratum.

In der kurzen Mitteilung „Nachtrag zu unserer Arbeit: Über das angebliche β -(2-Chinoly)äthylamin von *R. Hupe* und *A. Schrammer*“ [Mh. Chem. **83**, 1491 (1952)] von *K. Eiter* und *E. Mrazek* soll es auf S. 1491 in der dritten Textzeile anstatt „des Chinoly-2-acetaldehyds“ richtig „des Chinoly-2-acetaldehyd-oxims“ heißen.