

Über die Konstitution des Lactucins*

(Kurze Mitteilung)

Von

H. Michl und G. Högenauer

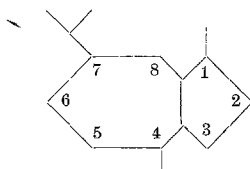
Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 19. März 1958)

Lactucin, der Bitterstoff des Giftlattichs (*Lactuca virosa* L.), wurde nach bekannten Verfahren¹ aus dem eingetrockneten Milchsafte² dieser Pflanze isoliert und durch Chromatographie an einer Cellulosesäule rein dargestellt. Seine Summenformel ist in Einklang mit früheren Veröffentlichungen³⁻⁶ $C_{15}H_{16}O_5$, der Schmelzpunkt 224° , die Drehung $[\alpha]_D = 72^\circ$ und der R_F Wert in Wasser als Verteilungsmittel 0,69.

Das Molekül enthält 2 sek. alkoholische OH-Gruppen (Acetylierbarkeit, Reaktion mit Phthalsäureanhydrid, IR-Spektren), eine Carbonylgruppe (UV- und IR-Spektren, Reaktion mit Ketonreagenzien, elektrophoretische Wanderung in bisulfithältigen Puffern), einen Lactonring (γ -Lacton: IR-Spektren, Verseifbarkeit mit Laugen) und drei C=C-Doppelbindungen. Eine dieser Doppelbindungen ist konjugiert zu der C=O-Gruppe, die übrigen sind isoliert; diese Tatsachen gehen aus den IR-Spektren hervor.

Bei der Zinkstaubdestillation des Lactucins und bei der Selendehydrierung eines hochdruckhydrierten Produktes erhält man Chamazulen. Das Lactucin gehört deshalb der Gruppe der Guaianolide an, wie es auch aus der Verwandtschaft des Giftlattichs mit anderen Korbblütlern (Compositae) zu erwarten ist.



Guaianolidskelett

* Der unmittelbare Anlaß zu dieser Veröffentlichung ist die Ankündigung einer Arbeit von *D. H. R. Barton* und *C. R. Narayanan* durch die „Current Chemical Papers“ 1958, Heft 3, S. 168.

¹ Für die freundliche Überlassung von *Lactuca*-Extrakt möchten wir der Knoll A. G., Ludwigshafen/Rh. bestens danken.

² *E. Späth*, *G. Schenk* und *W. Schreiber*, Arch. Pharmaz. **277**, 203 (1939).

³ *E. Späth*, *R. Lorenz* und *H. Kuhn*, Mh. Chem. **82**, 114 (1951).

⁴ *F. Wessely*, *R. Lorenz* und *H. Kuhn*, Mh. Chem. **82**, 322 (1951).

⁵ *A. Zinke* und *K. Holzer*, Mh. Chem. **84**, 212 (1953).

⁶ *K. Holzer* und *A. Zinke*, Mh. Chem. **84**, 901 (1953).

Bei der Dehydrierung ist dabei die Carboxylgruppe und damit ein Kohlenstoffatom der Isopropylkette abgespalten worden. Die übrigen vier Sauerstofffunktionen (2 OH, 1 C=O, und ein O aus dem Lactonring) müßten sich auf die Kohlenstoffatome 2, 3, 5, 6 oder 8 verteilen; von diesen kann also im Hexahydrolactucin nur eines als CH₂-Gruppe vorliegen. Da nun im Molekül keine benachbarten OH-Gruppen gefunden wurden und nach dem IR-Spektrum die C=O-Gruppe nicht im Fünfering sitzt, muß letzterer die CH₂- und eine OH-Gruppe enthalten. Ob nun die CH₂-Gruppe den Atomen 2 oder 3 entspricht, läßt sich durch oxydativen Abbau klären. Bei diesem erhielt man neben mittels Hochvoltelektrophorese nachgewiesener Methylmalonsäure und anderen Säuren Methylbernsteinsäure⁴. Da sonst keine CH₂-Gruppen im Molekül vorhanden sind, stammt die CH₂-Gruppe der Säure aus der des Fünferings, wobei die Methylgruppe der Säure dem Methyl am C₁ entspricht. Man muß daher am C₃ eine OH-Gruppe annehmen.

Das Dehydrierungsprodukt Chamazulen läßt ferner darauf schließen, daß der Lactonring von C₇ ausgeht, wobei die veresterte Hydroxylgruppe wahrscheinlich am C₆ sitzt. Für die Carbonyl- und die zweite Hydroxylgruppe bleiben also nur noch die C-Atome 5 und 8.

Dem Vorstand unseres Instituts, Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, möchten wir an dieser Stelle herzlichst für seine vielen Anregungen und sein förderndes Interesse danken.

Nachweis einer enzymatischen Transäthylierung

(Kurze Mitteilung)

Von

H. Tuppy und K. Dus

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 11. April 1958)

In Gegenwart eines Schweineleber-Homogenats findet eine Übertragung der Äthylgruppe des Äthionins auf Glycocyamin statt. Das entstehende N-Äthylglycocyamin wurde sowohl als solches papierchromatographisch nachgewiesen als auch nach Ringschluß in Form von N-Äthylglycocyamidin.

Die von *Dyer*¹ entdeckte und seither vielfach untersuchte toxische Wirkung des Äthionins ist nach allgemeiner Auffassung dadurch erklärlich, daß Äthionin sich gegenüber Methionin als spezifischer Antagonist verhält. Es hemmt den Einbau des Methionins in Proteine und wird selbst

¹ *H. M. Dyer*, J. Biol. Chem. **124**, 519 (1938).