Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie

XI. Über *Sonchus arvensis* L.

Von

Franz Stern und Julius Zellner

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. April 1925)

Mehrere Gattungen der großen Ordnung der Kompositen sind als milchsaftführend bekannt; von diesen wurde das *Genus Sonchus* zur Untersuchung gewählt, weil einerseits diese Gattung chemisch fast gar nicht untersucht worden ist[1], andrerseits die nahe systematische Stellung zu *Lactuca* und *Leontodon* erwarten ließ, daß eine chemische Analyse der Gattung *Sonchus* auch Licht werfen könnte auf die chemischen Bestandteile der beiden verwandten Gattungen, deren Milchsäfte früher unter den Namen *Lactucarium* und *Leontodonium* als Heilmittel verwendet und des öfteren — wenn auch mit häufig recht abweichenden Resultaten — untersucht worden sind.[2] Die vorliegende Arbeit zerfällt in zwei Teile: in die Analyse der ganzen Pflanze und in die Analyse des Milchsaftes. Die letztere war veranlaßt worden durch die Beobachtung, daß infolge des geringen Milchsaftgehaltes manche Bestandteile des letzteren bei der Analyse der ganzen Pflanze nicht gefaßt werden konnten.

I. Untersuchung der ganzen Pflanze.

Das Material (blühende Pflanzen samt der Wurzel) war im Hochsommer bei Mürzzuschlag gesammelt worden; die Menge der lufttrockenen, feingemahlenen Substanz betrug 3 *kg*. Der Analysengang war der gleiche wie bei früheren Untersuchungen.

1. Der Petrolätherauszug bildet eine zähe, schwarzgrüne Masse.

Kennzahlen:

0·5494 *g* Substanz verbrauchten Neutralisation 13·4 cm^3 $\frac{n}{2}$ Lauge ($f = 0·7240$), Säurezahl 49·5.

0·5770 *g* verbrauchten Verseifung 2·8 cm^3 $\frac{n}{2}$ Lauge ($f = 1·0036$), Verseifungszahl 136·6.

0·1877 *g* verbrauchten 9·4 cm^3 Hübl'scher Jodlösung (1 cm^3 = 0·01251 *g* J od) Jodzahl 62·6.

0·5770 *g* Rohfett ergaben 0·1674 *g* unverseifbare Stoffe, somit 29·0% (nach Allen und Thomsen).

---

[1] Prantl, das Inulin, München, 1870.

[2] Die Literatur folgt unten.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Der große Chlorophyllgehalt machte eine Verarbeitung des Rohfettes mit indifferenten Lösungsmitteln unmöglich, weshalb zur Verseifung gegriffen wurde. Dabei wurde die Masse in einen nicht verseifbaren Anteil *A* und einen verseiften Anteil *B* zerlegt.

Der Anteil *A* bildet zunächst eine orangerot gefärbte, krystallinische Masse; die gefärbten amorphen Substanzen, die keine Karotinreaktion zeigen und Zersetzungsprodukte des Chlorphylls sind, werden am besten durch wiederholtes Umfällen aus Essigester beseitigt. Bei diesen Krystallisationen beobachtet man stets, daß sich an den Gefäßwandungen ein gut krystallisierender Stoff *C* abscheidet, während den Boden ein pulveriger Körper *D* bedeckt, der durch Abgießen mit der Mutterlauge von dem krystallisierenden Anteil getrennt werden kann. Die Substanz *D* ließ sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Trichloräthylen leicht rein erhalten (Fp. 80°). Es handelt sich um Cerylalkohol. Größere Mengen dieses Stoffes wurden aus dem Ätherextrakt gewonnen (siehe unten).

Analyse.

0·1364 *g* Substanz, 0·4051 *g* CO_2, 0·1701 *g* H_2O.
3·540 *mg* Substanz, 10·505 *mg* CO_2, 4·39 *mg* H_2O.

Gef.: (= 81·02, 80·96%, H = 13·96, 13·88%.
Ber.: (= 81·67%, H = 14·13%.

Der Anteil (*C*) wird zunächst durch Umkrystallisieren aus Essigester, dem man einige Tropfen Alkohol zufügt, von den Resten des Cerylalkohols befreit, da dieser beim Abkühlen der Lösungen zuerst ausfällt; dann folgt eine fraktionierte Krystallisation aus einem Gemisch von Essigester und Petroläther, die zu zwei Produkten führt: das eine (α) schmilzt bei 183 bis 188° und bildet lange, büschelig vereinigte Nadeln, das andere (β) schmilzt bei 152 bis 156° und erscheint in kurzen Nadeln oder Körnchen. Eine scharfe Trennung der beiden Stoffe ist sehr schwierig. Der Körper (α) wurde weiterhin aus Alkohol und endlich aus Petroläther (Siedelinie 75 bis 90°) umkrystallisiert und zeigte schließlich den scharfen Fp. 193 bis 194° Um dieses Resultat zu erreichen, waren ungefähr 50 Krystallisationen nötig.

Analyse:

3·650 *mg* Substanz, 11·125 *mg* CO_2, 3·90 *mg* H_2O.
3·157 *mg* Substanz, 9·610 *mg* CO_2, 3·35 *mg* H_2O.

Get.: C = 83·15, 83·04%; H = 11·96, 11·88%.

Der Körper (β) konnte, da er in weit geringerer Menge vorkommt, nicht völlig rein erhalten werden. Doch gelang seine Isolierung bei der Analyse des Milchsaftes. Da beide Stoffe wesentliche Bestandteile des Milchsaftes sind, wird ihre genauere Beschreibung dort erfolgen.

Die obenerwähnte Seifenlösung *B* liefert bei der Zerlegung mit verdünnter Schwefelsäure eine schwarzgrüne fettige Masse; zur

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Abtrennung von Fremdstoffen behandelte man sie mit Petroläther, wobei die Fettsäuren in Lösung gehen, die nach der Varrentrappschen Methode über die Bleisalze getrennt wurden. Die gesättigten Fettsäuren ließen sich durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol unter Tierkohlezusatz weiß erhalten und zeigten dann die Schmelzlinie 53 bis 68° und den Neutralisationswert 206·9. Durch die Fraktionierung der Magnesiumsalze ließ sich aus den Kopffraktionen Stearinsäure (Fp. 68 bis 69°, Neutralisationswert 196), aus den Endfraktionen Palmitinsäure (Fp. 61 bis 62°, Neutralisationswert 216) isolieren. Die erstere überwiegt. Die flüssigen Fettsäuren konnten infolge ihrer geringen Menge nicht weiter untersucht werden.

2. Der Ätherauszug bildet eine grünliche pulverige Masse, die sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Tierkohlezusatz leicht reinigen ließ. Der Fp. war konstant 80°, der Mischschmelzpunkt mit dem im Petrolätherauszug gefundenen Stoff vom Fp. 80° war nicht herabgedrückt, die Analysen stimmten besser als dort auf die Formel des Cerylalkohols ($C_{26}H_{54}O$).

Analyse:

0·1277 *g* Substanz, 0·3820 *g* CO_2, 0·1607 *g* H_2O.
3·912 *mg* Substanz, 11·70 *mg* CO_2, 4·96 *mg* H_2O.
3·833 *mg* Substanz, 11·460 *mg* CO_2, 4·82 *mg* H_2O.
Gef.: 81·61, 81·59, 81·56% C, 14·08, 14·19, 14·07% H.
Ber.: 81·67% C, 14·13% H.

Durch Umkrystallisieren aus Trichloräthylen und Petroläther (Siedelinie 75—80°) gelang es, den sonst melst pulverig ausfallenden Cerylalkohol in Form glänzender Blättchen zu erhalten.

Dr. C. Hlawatsch untersuchte diese Blättchen krystallographisch und teilte darüber folgendes mit: »Der Umriß ist rhombisch oder sechsseitig, der spitze Rhombuswinkel beträgt 54° Die Doppelbrechung ist sehr schwach, die rhombischen Blättchen zeigen im konvergenten Licht eine spitze, positive Bisektrix mit wechselndem, ziemlich großem Achsenwinkel; die Achsenbalken liegen meist außerhalb des Gesichtsfeldes. Die Achsenebene halbiert den stumpfen Winkel des Rhombus. Durch Zwillingsbildung kommen mitunter scheinbar optisch einachsige Interferenzbilder vor. Die Substanz dürfte also wohl dem rhombischen oder monoklinen System zuzurechnen sein. Im letzteren Falle liegt die Blättchenebene in der Orthodomenzone. Die Begrenzung der Rhomben ist fast stets etwas ausgefranzt, so daß die Messungen des Winkels ziemlich ungenau sind.«

Der Cerylalkohol läßt sich auch aus Essigester krystallisiert erhalten, aus Alkohol fällt er gallertig oder flockig, ebenso aus Äther und Aceton, worin er sehr schwer löslich ist, Chloroform nimmt ihn sehr leicht auf und scheidet ihn pulverig ab.

Das Azetylprodukt schmilzt bei 63 bis 64° und krystallisiert aus einem Gemisch von Alkohol mit wenig Trichloräthylen in glänzenden, anscheinend monoklinen Nadeln.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Analyse:

0·1506 *g* Substanz, 0·4389 *g* CO_2, 0·1803 *g* H_2O.
Gef.: C = 79·51%, H = 13·40%.
Ber. für: $C_{28}H_{56}O_2$ C = 79·24%, H = 13·20%.

Die Substanz läßt sich im Vakuum unzersetzt destillieren. Siedepunkt 292° bei 24 *mm* Druck.

3. Der in Wasser unlösliche Anteil des Alkoholauszuges besteht aus Phlobaphenen, die durch Auflösen in siedendem wässrigem Alkohol und Fällen mit viel salzsäurehaltigem Wasser gereinigt werden können. Ihre Reaktionen sind ähnlich denen der Gerbstoffe (siehe unten).

4. Die in Wasser löslichen Anteile des Alkoholauszuges sind reich an Gerbstoffen, die nach der Rochleder'schen Bleimethode abgesondert wurden. Auffallenderweise gab Bleizucker nur eine schwache Fällung, während basisches Bleiacetat einen reichlichen, gelben Niederschlag lieferte. Die aus dem letzteren gewonnenen Gerbstoffe bilden eine amorphe, braune Masse, die in der Kalischmelze Brenzkatechin lieferte. Jedoch gelang die Abscheidung des Brenzkatechins in reinem Zustande nicht, es konnte bloß durch die qualitativen Reaktionen nachgewiesen werden. Eine wässrige Lösung der Gerbstoffe gab folgende Reaktionen:

Eisenchlorid: grüne Färbung und Fällung; Kupferazetat: grüne Fällung; Kalk- und Barytwasser: braune Niederschläge; Kochsalz-Gelatine: hellbraune Fällung; Brucin: gelbbrauner Niederschlag; Bromwasser: gelbe Fällung; Alkalien oder Ammonsulfid: Braunfärbung, die sich nach Säurezusatz aufhellt.

Das Filtrat von den Bleifällungen der Gerbstoffe war nach der Entbleiung noch immer sehr dunkel gefärbt und mußte durch Behandlung mit Tierkohle, Aluminium- und Bleihydroxyd entfärbt werden. Die schließlich erhaltene Lösung enthielt Invertzucker mit überwiegender Glukose, was bei Kompositen auffallend ist, da diese Inulin führen und meist vorwaltend Fruktose enthalten.

Nachweis:

Darstellung des Glukosazons (Fp. 205°); eine Lösung, die im 2-*dm*-Rohr 2·8° Ventzke nach rechts drehte, reduzierte pro 100 cm^3 aus Fehling'scher Lösung 4·892 *g* Kupfer, enthielt daher in 100 cm^3 2·046 *g* Glukose und 0·636 *g* Fruktose.

Außerdem enthält die Lösung Cholin, das mit Kaliumquecksilberjodid gefällt und in bekannter Weise in das Golddoppelsalz übergeführt wurde. Dieses zeigte den Fp. 249°

Analyse:

0·1072 *g* des Golddoppelsalzes lieferten 0·0485 *g* Gold, somit 45·2%.
Ber. für: $C_5H_{14}NOCl$. An Cl_3 44·5%.
Die Analyse stimmt zwar nicht scharf, doch besteht mit Rücksicht auf Fp. und Eigenschaften kein Zweifel, daß das Cholindoppelsalz vorliegt.

Aminosäuren ließen sich durch Fällung mit Quecksilbernitrat nicht nachweisen.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

5. Das mit Alkohol erschöpfte Pflanzenmaterial gab an Wasser neben Salzen auch Kohlehydrate ab, die durch Fällen mit Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure abgeschieden wurden. Die Hydrolyse dieser Polysaccharide ergab nicht viel Positives; es konnte keine der gewöhnlichen Hexosen nachgewiesen werden, nicht einmal die so häufig in pektinartigen Stoffen auftretende Galaktose (Galakturonsäure), hingegen fanden sich reichlich Pentosen (Furolreaktionen). Ein Teil des Pflanzenpulvers wurde direkt mit heißem Wasser ausgezogen und nach dem Fleischer'schen Verfahren auf Säuren geprüft. Hiebei wurde Weinsäure in Form von Weinstein abgeschieden, der anfangs recht unrein ausfiel, durch öfteres Umfällen aber schließlich rein erhalten werden konnte. Die Reaktionen mit ammoniakalischem Silbernitrat und mit Resorzin-Schwefelsäure waren positiv.

Analyse:

0·0445 *g* Weinstein lieferten 0·0209 *g* Kaliumsulfat, entsprechend 21·08% K. Ber.: 20·77%.

Zitronen- und Apfelsäure konnten nicht mit Sicherheit festgestellt werden, ebensowenig Oxalsäure.

Quantitative Bestimmungen:

1. 8·003 *g* Trockensubstanz gaben an Petroläther 0·1933 *g*, an Äther 0·0835 *g*, an Alkohol 1·350 *g* Substanz ab; aus dem Alkoholauszug wurden 0·3912 *g* Phlobaphene abgeschieden.

2. 17·054 *g* Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Auszüge auf 1000 cm^3 gebracht; in 100 cm^3 0·5668 *g* Gesamtextrakt und 0·1216 *g* Extraktasche; 100 cm^3 benötigten zur Neutralisation 1·1 cm^3 Lauge (1 cm^3 = 0·02390 *g* KOH); 90 cm^3 wurden mit Bleiessig auf 100 cm^3 gebracht und nach der Klärung 25 cm^3 zur Reduktion der Fehling'schen Lösung verwendet, erhalten 0·0347 *g* Cu = = 0·0184 *g* Dextrose; 300 cm^3 zur Bestimmung der löslichen Polysaccharide verwendet, gewogen 0·1106 *g* (abzüglich der Asche).

3. 1·6112 *g* Trockensubstanz lieferten 0·6393 *g* Rohfaser.

4. 4·021 *g* Trockensubstanz ergaben 0·4686 *g* Phloroglucid des Furols (nach Korrektur) entsprechend 0·4377 *g* Pentosanen.

1·752 *g* verbrauchten nach Kjeldahl 10·615 cm^3 $\frac{n}{5}$ H_2SO_4. 1·6762 *g* nach Kjeldahl 9·85 cm^3 derselben Säure.

6. 1·2191 *g* Trockensubstanz gaben 0·1193 *g* Asche.

7. 13·860 *g* Trockensubstanz, zur Gerbstoffbestimmung nach der offiziellen Methode mit Wasser extrahiert, Extrakt auf 500 cm^3 gebracht, davon ergaben 50 cm^3 0·4574 *g*, nach der Entgerbung 0·4204 *g* Rückstand, somit (mit Korrektur) 0·0370 *g* Gerbstoff.

In 100 Teilen Trockensubstanz:

Petrolätherextrakt	2·41	Wasserlösliche Stoffe	33·24
Ätherextrakt	1·04	Extraktasche	7·13
Alkoholextrakt	16·87	Freie Säure (als KOH)	1·54
Dextrose	4·78	Rohfaser	39·68
Gerbstoffe	2·67	Pentosane	10·88
Phlobophene	4·89	Gesamtstickstoff	1·66
Gesamtasche	9·78	Lösliche Polysaccharide	2·16

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

II. Untersuchung des Milchsaftes.

Die Gewinnung des Milchsaftes gestaltete sich recht mühsam, da jedes Individuum nur 5 bis 10 Tropfen liefert.

Die Menge des Milchsaftes ist sehr schwankend, am größten bei Pflanzen in geringer Meereshöhe und unmittelbar vor der Blüte; am reichsten sind die Stengel unmittelbar unter den Blüten oder Knospen und der oberste Teil der Wurzel. Die austretenden Tropfen wurden auf reines Filtrierpapier gebracht, wo sie rasch eintrocknen. Im ganzen standen schließlich 60 *g* des eingetrockneten Milchsaftes zur Verfügung.

Der frische Saft schmeckt bitter, reagiert schwach sauer und gibt Oxydasenreaktionen (Bläuung des Jodkaliumstärkekleisters und der alkoholischen Guajacharzlösung); er ist anfangs weiß und dünnflüssig, wird aber rasch bräunlich und fadenziehend.

1. Das mit dem Milchsaft getränkte Filtrierpapier wurde fein zerschnitten und mit leichtflüchtigem Petroläther bei 30 bis 35° im Perkolator extrahiert. Der nur wenig gefärbte, bräunliche Auszug ergab nach Entfernung des Lösungsmittels eine braune amorphe Masse. Mit Rücksicht auf den Umstand, daß in den Milchsäften von *Lactuca* und *Leontodon* gewisse Bestandteile als Ester der Essigsäure vorliegen, versuchte man auf verschiedene Weise eine Aufarbeitung mit indifferenten Lösungsmitteln. Erst als sich dies als unausführbar erwies, wurde zur Verseifung gegriffen. Die letztere führte man mittels 10%iger Kalilauge durch, entfernte den Alkohol, nahm mit Wasser auf und schüttelte mit Äther aus. Dabei ergaben sich vier Anteile:

α) ein fast weißer, schuppig krystallinischer Körper, der sich an der Trennungsfläche der beiden Flüssigkeiten abschied,

β) eine ätherische Lösung,

γ) ein Stoff, der in Gestalt gelbbrauner, amorpher Klumpen sich in der wässrigen Schicht zu Boden setzte,

δ) eine wässrige Lösung, die durch eine feine gelbliche Emulsion getrübt war.

Zunächst wurde der Anteil γ näher untersucht, der schon seiner äußerlichen Beschaffenheit nach als Kautschuk erkannt werden konnte und in relativ reichlicher Menge vorhanden ist. Die Rohabscheidung wurde mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, dann getrocknet und in siedendem Benzol gelöst. Nach dem Filtrieren leitete man nach der kombinierten Methode von Harries, Fendler und Alexander[1] einen Strom nitroser Gase durch die Lösung, wobei sich diese erst gelb, dann grün und schließlich orange färbt. Das entstandene Nitrosat zeigt die normalen Eigenschaften: es ist ein gelber, amorpher Körper, löslich in Essigester, durch Äther daraus fällbar; auch löslich in Aceton und in verdünnten Alkalien, aus letzteren Lösungen durch Säure fällbar. Zersetzungspunkt 133 bis 134°

---

[1] Gummizeitung XVIII. Nr. 42, p. 849. Berl. Ber., *36*, 1937 (1903); ebenda *40*, 1070 (1907). Z. f. angew. Chemie, *20*, 1355 (1907).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Analyse:

2·55 *mg* Substanz, 0·258 *cm*³ N, $t = 22·5°$, $p = 746$ *mm*; nach Pregl's Vorschrift berechnet N = 11·26%.

3·05 *mg* Substanz, 0·306 *cm*³ N, $t = 22·5$. $p = 750$ *mm*; N = 11·28%.

Ber. für: $C_9H_{12}O_6N_2$ 11·42%.

Das Vorhandensein des Kautschuks verhindert die Aufarbeitung des Rohfettes mit indifferenten Lösungsmitteln.

Der mit α bezeichnete Anteil enthält hauptsächlich den oben p. 460 beschriebenen, dort ebenfalls mit α bezeichneten Stoff, der zugleich den Hauptbestandteil des Milchsaftes vorstellt. Seine Reinigung gestaltete sich recht schwierig. Zunächst wird die Substanz zur Beseitigung von Kautschukresten mit kleinen Mengen von Benzol und Chloroform in der Kälte behandelt; dann folgt eine fraktionierte Krystallisation aus Petroläther (Sdp. etwa 80°), wobei ein leichter löslicher Stoff abgetrennt wird, der sich mit dem unten zu erwähnenden Körper β als identisch erwies. Durch diese Prozeduren wurde die Schmelzlinie von 160 bis 170° auf 183 bis 188° hinaufgerückt. Versuche, die noch immer vorhandenen Kautschukspuren durch Nitrosierung zu entfernen, blieben erfolglos, da die Stickoxyde nicht nur den Kautschuk, sondern auch den Körper selbst verändern. Daher wurde die Fraktionierung in der Weise fortgesetzt, daß die beim Kochen mit Petroläther leichter lösliche Partie sofort abgegossen und dann der Krystallisation überlassen, der ungelöst gebliebene Anteil in viel Petroläther unter Zusatz einiger Tropfen Aceton aufgelöst und dann auskrystallisieren gelassen wurde. Endlich fand noch ein mehrfaches Umlösen des in Petroläther schwerer löslichen Stoffes α aus Alkohol, Holzgeist und Aceton statt, bis ein anscheinend sich nicht mehr ändernder Fp. 193 bis 194° erreicht wurde.

Der Stoff ist in Alkohol gut löslich und krystallisiert daraus in seidenglänzenden Nadeln, die im Exsikkator den Glanz verlieren (Krystallalkohol?). Die aus Petroläther ausfallenden Nadeln werden nicht matt. Auch aus Äther-Benzol-Gemisch und Schwefelkohlenstoff krystallisiert der Körper gut in kugeligen, glänzenden Krystallaggregaten, weniger schön aus Aceton, worin er sehr leicht löslich ist.

Analyse:

3·559 *mg* Substanz. 10·826 *mg* CO_2, 3·67 *mg* H_2O.

3·276 *mg* Substanz, 9·957 *mg* CO_2, 3·373 *mg* H_2O.

Gef.: C = 82·99, 82·92%, H = 11·54, 11·52%.

Die Analysen stimmen mit den früher angegebenen befriedigend überein.

Der Körper ist optisch aktiv.

1·33 *g* in 100 *cm*³ Alkohol drehen im 1-*dm*-Rohr die Polarisationsebene um 2° Ventzke nach rechts (1° Ventzke = 0·3468 Kreisgrade, daher [α]$_D$ für weißes Licht + 52·1°.

1·13 *g* in 100 *cm*³ Alkohol drehen um 1·7 V. nach rechts, daher [α] = + 52·1°.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Liebermann'sche Reaktion ist schwach (Rosafärbung), die Hesse-Salkowski'sche Reaktion deutlich. Der Stoff ist ungesättigter Natur, da er in Chloroformlösung Brom addiert. Das Additionsprodukt krystallisiert in kurzen Nadeln, die unter Zersetzung schmelzen; es konnte nicht völlig rein erhalten werden. Das Acetylprodukt, durch zehnstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumazetat erhalten, krystallisiert aus Alkohol in seidenglänzenden Blättchen vom Fp. 215°

Analyse:

3·437 *mg* Substanz, 10·150 *mg* CO_2, 3·40 *mg* H_2O.
3·173 *mg* Substanz, 9·36 *mg* CO_2, 3·15 *mg* H_2O.
Gef.: C = 80·56, 80·48%; H = 11·07, 11·11%.

Der obenerwähnte Anteil β lieferte einen Stoff, der mit dem bei der Reinigung des Körpers α sich ergebenden Nebenprodukt von ähnlichem Fp. (s. oben) vereinigt und durch eine umständliche Fraktionierung gereinigt wurde. Der Körper β ist in Äther und Petroläther etwas leichter löslich als α. Er ist in Chloroform sehr leicht, schwerer in Alkohol, Benzin und Aceton, am schwersten in Essigester löslich. Aus Alkohol und Aceton kann er in gut krystallisiertem Zustande erhalten werden. Der Fp. ist 149 bis 150° Seine Menge ist weit geringer als die des Körpers α.

Analyse:

3·522 *mg* Substanz, 10·765 *mg* CO_2, 3·80 *mg* H_2O.
2·364 *mg* Substanz, 7·230 *mg* CO_2, 2·55 *mg* H_2O.
Gef.: C = 83·37, 83·44%; H = 12·06, 12·06%.

Das Azetylprodukt krystallisiert; der Fp. des wegen zu geringer Menge nicht völlig gereinigten Körpers lag bei 228°, der reine Stoff dürfte einige Grade höher schmelzen.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die beiden Stoffe α und β indentisch sind mit den von Hesse[1] aus dem *Lactucarium* dargestellten beiden isomeren Körpern, die er als α- und β-Lactucerylalkohol bezeichnet hat. Auch Pomeranz und Sperling[2] haben diese Körper in Händen gehabt. Die abweichenden Schmelzpunktsangaben sind durch die Schwierigkeiten der Trennung erklärlich.

Hesse, α-Lactucerylalkohol	Fp. 179° u. höher	C = 82·37%,	H = 11·39%
β-	Fp. 162	C = 82·60	H = 11·75
Pomeranz u. Sperling, Lactucol	Fp. 154	C = 83·44	H = 11·29
Stern u. Zellner, α-Körper	Fp. 193	C = 83·02	H = 11·72
β-Körper	Fp. 150	C = 83·41	H = 12·06

Kassner's[3] Lactucerol (Fp. 162°) war ein weitergehend verändertes Produkt.

---

[1] Liebigs Ann., *234*, 243 (1886) und *244*, 268 (1888).
[2] Monatshefte *25*, 785 (1904).
[3] Liebigs Ann., *238*, 220 (1887).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die obigen Stoffe sind Verseifungsprodukte; die Muttersubstanzen sind, wie mehrfach gezeigt wurde, die Acetylprodukte dieser Körper und wurden unter den Bezeichnungen Lactucon und Lactucerin mehrfach analysiert. Es ist nun allerdings möglich, daß das ursprünglich einheitliche Lactucon (Lactucerin) durch die Einwirkung der alkoholischen Lauge zwei verschiedene Spaltprodukte liefert, wahrscheinlicher ist aber, daß auch das Lactucon kein einheitlicher Körper, sondern das Gemisch zweier isomerer oder doch in ihrer prozentuellen Zusammensetzung sehr ähnlicher Acetylprodukte ist.

Es wurde gefunden:

Lenoir[1] Lactucon,
$C_{40}H_{64}O_3$....C = 80·56 bis 81·25% ....H = 10·91 bis 11·33%
Ludwig[2], Lactucon
$C_{15}H_{24}O$ ....C = 77·30%. H = 10·80%
Rinckholdt[3], Lactucerin
$C_{40}H_{66}O_4$....C = 80·16% .H = 11·59%
Franchimont[3], Lactucon
$C_{14}H_{24}O$ ..C = 80·83% .H = 11·63%
Hesse (l. c.) Lactucerin
$C_{40}H_{64}O_4$....C = 80·0 bis 81·20%.....H = 10·8 bis 11·40%
Hesse, rekonstruiertes Lactucerin
C = 79·14% .....H = 10·85%
Kassner[5], Lactucerin
$C_{28}H_{44}O_2$....C = 80·58% .....H = 11·07%
Pomeranz-Sperling (l. c.), Lactucon
$C_{23}H_{26}O_2$....C = 80·27% .....H = 10·54%
Acetylprodukt des α-Körpers
aus Sonchus .....C = 80·52% .. ...H = 11·09%

Nimmt man (mit Ausschluß der stark abweichenden Analyse von Ludwig) aus sämtlichen Zahlen das Mittel, so erhält man für C = 80·45% und für H = 11·12%, Werte, die den von uns gefundenen sehr nahestehen.

Es kann somit als höchst wahrscheinlich angesehen werden, daß in den Milchsäften von Sonchus und Lactuca (vielleicht auch von Leontodon) zwei isomere oder ihrer prozentuellen Zusammensetzung nach sehr ähnliche Essigsäureester vorhanden sind, die (nach Lenoir) als Lactucone zu bezeichnen wären (80·45% C und 11·12% H) und bei der Verseifung außer Essigsäure zwei isomere oder doch sehr ähnlich zusammengesetzte Alkohole von sterin- oder resinolartigem Habitus liefern, denen die von Hesse zuerst verwendeten Namen α- und β-Lactucerol zukämen (Fp. 194, beziehungsweise 150°; C = 83·0%, H = 11·6%) und die den Amyrinen sehr ähnlich sind.

---

[1] Liebigs Ann., *60*, 83 (1846).
Archiv d. Pharm., *100*, 1 (1847).
cit. bei Wehmer, Pflanzenstoffe, 1911 ohne Literaturangabe.
[4] Berl. Ber., *10*, 12 (1879).
[5] Liebigs Ann., *238*, 220 (1887).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Es bleibt noch die obenerwähnte Partie δ zu besprechen. Diese schied allmählich eine Emulsionsschichte ab, welche man abtrennte, während die klare, wässrige Seifenlösung eingeengt und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt wurde. Die nur in sehr kleiner Quantität sich abscheidenden Fettsäuren konnten nicht näher untersucht werden, da ihre Menge zu gering war. Aus der Emulsionsschichte konnte ein Körper schwach saurer Natur vom Fp. 139 bis 140° gewonnen werden, der nach Aussehen und Löslichkeit möglicherweise eine Dioxystearinsäure[1] sein könnte; eine Analyse war nicht ausführbar.

2. Ein Teil des mit Petroläther extrahierten Produktes wurde mit 95%igem Alkohol ausgekocht. Die stark eingeengte Lösung gab keine deutlichen Zuckerreaktionen, hingegen schied sich ein in Nadeln krystallisierender Stoff aus, der aus heißem, wässrigem Holzgeist gereinigt bei 166° schmolz, kein merkliches Drehungsvermögen besaß und schwach süß schmeckte. Es handelt sich um Mannit. Ein Mischschmelzpunkt mit einem aus dem Pilze *Armillaria mellea* gewonnenen Präparat gab keine Depression.

Aus den Mutterlaugen des Mannits krystallisierte nach längerem Stehen ein Körper in harten, körnigen Krystallaggregaten aus. Aus heißem wässrigem Alkohol scheidet er sich in wasserhellen, glitzernden Krystallen ab, die häufig oktaedrischen Habitus zeigen, aber nicht gut ausgebildet sind. Der Körper beginnt, im Kapillarrohr erhitzt, sich bei 213° zu bräunen und schmilzt ober 240° unter Zersetzung; er enthält keinen Stickstoff, schmeckt deutlich süß, reduziert Fehling'sche Lösung nicht, auch ammoniakalisches Silbernitrat nicht als solches, wohl aber nach Zusatz von Kalilauge.

Analy

3·626 *mg* Substanz, 5·340 *mg* CO_2, 2·21 *mg* H_2O.
Gef.: 40·17% C, 6·82% H.
Ber. für $C_6H_{12}O_6$: C = 40·00%, H = 6·66%.

Durch gründliche Azetylierung erhält man ein amorphes, in Wasser unlösliches, in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform äußerst leicht lösliches Produkt; das schon bei 52° schmilzt.

Zusammensetzung und Eigenschaften der nativen Substanz deuten auf Inosit hin, nur die Scherer'sche Reaktion konnte nicht deutlich erhalten werden. Keinesfalls liegt der gewöhnliche *i*-Inosit vor, denn die Substanz ist stark links drehend.

0·600 *g* Substanz in 100 cm^3 Wasser drehen im 2-*dm*-Rohr 2·0 Ventzke (= 0·6936 Kreisgrade) nach links, daher $[\alpha] = -57·8°$ für weißes Licht.

Die Übereinstimmung in der Größe des Drehungsvermögens und in den meisten andern Eigenschaften macht es fast sicher, daß man es hier mit dem in der Natur bisher noch nicht beobachteten *l*-Inosit zu tun hat.

---

1) Vgl. Trier, die Pflanzenstoffe 1924, p. 125.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

3. Ein Teil des lufttrockenen Milchsaftes wurde mit lauwarmem Wasser zur Prüfung auf Proteine ausgezogen, doch gingen keine derartigen Stoffe in Lösung. Die heiß bereitete wässrige Lösung dunkelt rasch nach infolge der Anwesenheit oxydabler Körper. Polysaccharide konnten durch Fällung der konzentrierten Lösung mit Alkohol nicht nachgewiesen werden. Auch Pflanzensäuren ließen sich nicht mit Sicherheit konstatieren. Blei- und Kupferacetat geben starke braune Fällungen; die daraus gewonnenen Produkte zeigen zwar einige Gerbstoffreaktionen, z. B. Grünfärbung mit Eisenchlorid, sind aber durch Kochsalzgelatine nicht fällbar und somit keine typischen Gerbstoffe. Auch phlobaphenartige, in kaltem Wasser schwer lösliche, braune Körper von tannoidem Habitus sind vorhanden. Solche finden sich auch im Lactucarium und sind von älteren Autoren (z. B. Walz[1]) als humusartige Stoffe bezeichnet worden. Über ihre wahre Natur läßt sich nichts Bestimmtes sagen.

Der in Wasser lösliche Anteil des Alkoholauszuges, der Wasserextrakt selbst wie auch der ursprüngliche Milchsaft haben einen stark bitteren Geschmack. Die Prüfung auf Alkaloide mit den gebräuchlichen Reagentien war völlig ergebnislos. Der fragliche Stoff dürfte also zur Gruppe der sogenannten indifferenten Bitterstoffe gehören, die in der Regel Glukoside sind.

Im Milchsaft von Lactuca und Leontodon kommt derselbe oder ein höchst ähnlicher Bitterstoff vor, der Taraxacin[2] und Lactucin[3] benannt und als krystallisierbarer, durch Bleizucker fällbarer Körper beschrieben wird; daneben soll ein amorpher Bitterstoff (Lactucopikrin) vorhanden sein. Doch gehen die Ansichten über diese Stoffe auseinander[4]. Da der systematisch nicht fernstehende Huflattich (Tussilago) einen anscheinend ähnlichen Bitterstoff enthält, wurde die bei diesem verwendete Isolierungsmethode[5] auch im vorliegenden Falle versucht, doch ohne befriedigendes Ergebnis.

4. Schließlich wurde der mit Wasser erschöpfte Rückstand mit kalter 2%iger Lauge zur Gewinnung von Proteinen ausgelaugt und die Lösung mit verdünnter Säure zerlegt. Dabei ergab sich eine Fällung, die zwar Eiweißreaktionen gab, aber wegen ihrer dunklen Färbung und geringen Menge nicht weiter untersucht werden konnte.

Zusammenfassend kann man sagen, daß der Milchsaft von *Sonchus arvensis* folgende Stoffe enthält: die Essigsäureester des α- und β-Lactucerols, und zwar den ersteren als Hauptbestandteil, Kautschuk (reichlich), Mannit, *l*-Inosit, einen Bitterstoff, Eiweißkörper, geringe Mengen Fettsäuren, nicht näher definierbare, tannoide, leicht oxydierbare Stoffe und eine Oxydase.

---

[1] Ann. d. Pharm., *32*, 85 (1839).

[2] Polex, Arch. d. Pharm., *69*, 50 (1839), Kromeyer, ebenda *155*, 6 (1861).

[3] Buchner, Repert. d. Pharm., *43*, 1 (1833). Walz (l. c.), Ludwig und Kromayer, Archiv d. Pharm., *161*, 1 (1862), Beckurts-Hirsch, prakt. Pharm., II., 183.

[4] Jahresber. d. Pharm., 1904, 60.

[5] Arch. d. Pharm., 1924, Heft 4.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1925

Band/Volume: 134_2b

Autor(en)/Author(s): Stern Franz, Zellner Julius

Artikel/Article: Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. XI. Über Sonchus arvensis L. 459-469