

CCA - 78

547.913.5:582.998

Über Terpene. LXXXIV.*
Über die Struktur des Arctiopikrin — des Sesquiterpenlactons aus
Arctium minus Bernh.

M. Suchý, M. Horák, V. Herout und F. Šorm

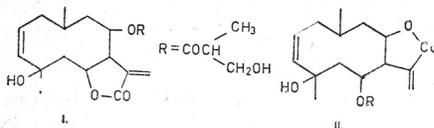
Abteilung für Naturstoffe, Chemisches Institut der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag, Tschechoslowakei

Eingegangen am 1. Juni 1957.

Es wurde die Struktur des früher beschriebenen Lactons aus *Arctium minus* Bernh. studiert und bewiesen, dass dieser Stoff, welchem die Autoren die Bezeichnung Arctiopikrin gaben, die sumare Formel $C_{19}H_{28}O_6$ hat. Weiter stellten sie fest, dass Arctiopikrin der Ester der β -Hydroxyisobuttersäure und des monocyclischen Dihydroxylactons $C_{15}H_{22}O_4$ (Arctiolid) ist, der einen zehngliedrigen Kohlenstoffcyklus mit zwei Doppelbindungen enthält. Für Arctiopikrin wurden zwei alternative Formeln I oder II vorgeschlagen.

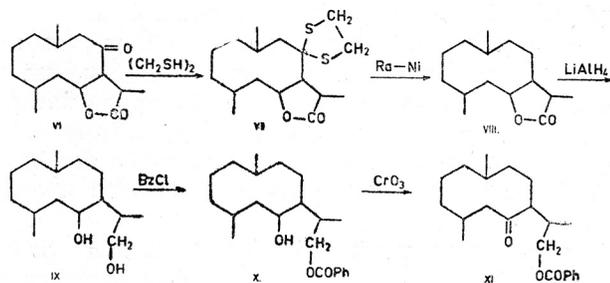
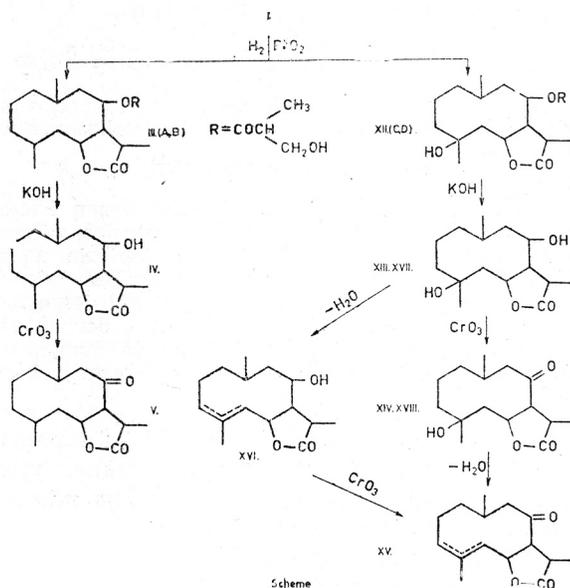
Im Rahmen des ausgiebigen Studiums der Sesquiterpenlactone aus der Familie der Compositae, befasten¹ wir uns schon früher mit dem Lacton welches Cavallito, Bailey und Kirchner^{2, 3} aus *Arctium minus* Bernh. isolierte und das Abraham und Mitarbeiter⁴ weiter studierten. Das isolierte Sesquiterpenlacton haben wir Arctiopikrin benannt und bewiesen, dass seine wirkliche sumare Zusammensetzung $C_{19}H_{28}O_6$ ist. Es ist der Monoester der β -Hydroxyisobuttersäure und des Arctiolid $C_{15}H_{22}O_4$, das heisst der monocyclischen Sesquiterpenverbindung welche eine γ -Lactongruppe, zwei Hydroxylgruppen und zwei Doppelbindungen im Molekül enthält. Da die leichte Polymerisation des Arctiopikrins das weitere Studium des nativen Stoffes unmöglich machte, widmeten wir uns anfangs dem Studium seiner Hydrierungsprodukte. Durch ihre chromatographische Trennung haben wir einerseits kristallisierte hydrogenolysierte Produkte $C_{19}H_{32}O_5$ (Stoffe A und B), andererseits krystallisierte Produkte einfacher Hydrierung von der Zusammensetzung $C_{19}H_{32}O_6$ (Stoffe C und D) gewonnen. Ausser dem haben wir nichtkristallisierende Stoffgemische gewonnen.

Auf Grund der neuen experimentellen Ergebnisse, die wir in dieser Arbeit in voller Breite anführen, haben wir schon in der vorgehenden Mitteilung⁵ für Arctiopikrin zwei alternative Formeln I und II mit dem zehngliedrigen Ring in dem Molekül des Arctiolids vorgeschlagen.



* Vorhergehende Mitteilung dieser Reihe: *Chem. Listy* 51 (1957) 1711.

Durch die Verseifung des Stoffes B vom Smp. 108° (III B) haben wir neben der β -Hydroxyisobuttersäure ein freies Hydroxylacton IV von der Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O_3$, vom Smp. 123° und $[\alpha]_D^{20} +4^\circ$ gewonnen, das durch Chromtrioxyd zum Ketolacton V $C_{15}H_{24}O_3$ vom Smp. 90° oxydiert wurde, welches im IR Gebiet bei 1770 cm^{-1} (γ -Lactoncarbonyl) und 1703 cm^{-1} (Ketocarbonyl) Maxima aufweist. Daraus ist ersichtlich, dass im Arctiopicrin das sekundäre Hydroxyl durch die β -Hydroxyisobuttersäure esterifiziert ist.



Die nicht kristallisierende hydrogenolysierte Mischung von Stereoisomeren, welche in ihrer Zusammensetzung dem Hydroxylacton $C_{15}H_{26}O_3$ entspricht, haben wir verseift und durch ihre Oxydation das stereoisomere Ketolacton VI $C_{15}H_{24}O_3$, vom Smp. 135° und $[\alpha]_D^{20} -2,3^\circ$ (vom Smp. des Semicarbazon 220°) gewonnen, das im IR Gebiet bei 1775 cm^{-1} (γ -Lactoncarbonyl) und 1700 cm^{-1} (Ketocarbonyl) Maxima aufweist. Das daraus hergestellte Thioketal

VII $C_{17}H_{28}O_2S_2$ vom Smp. 146° (γ -Lactoncarbonyl 1762 cm^{-1}) haben wir durch Desulfurierung mit Raney-Nickel zum Lacton VIII $C_{15}H_{26}O_2$ $[\alpha]_D^{20} +26^{\circ}$ überführt, das im IR Spectrum ein zum γ -Lactoncarbonyl gehörendes Band, bei 1762 cm^{-1} aufweist.

Durch Reduktion dieser Verbindung VIII mit Lithiumaluminiumhydrid erhielten wir Diol IX $C_{15}H_{30}O_2$ vom Smp. 117° und $[\alpha]_D^{20} +4^{\circ}$, das zum Monobenzoat X $C_{22}H_{34}O_3$ vom Smp. 89° überführt wurde und durch weitere Oxydation mit Chromtrioxyd das zuständige flüssige Ketobenzoat $C_{22}H_{32}O_3$ XI, ergab. Dieses hat Maxima im IR Gebiet bei 1700 cm^{-1} (Ketoncarbonyl), und bei 1723 cm^{-1} (Estercarbonyl). Die Lage der Ketoncarbonylbänder deutet an, dass das Kohlenstoffskelet des Arctiopikrin aus einem mittelgrossen Ring gebildet ist.

Die Verseifung des Tetrahydroarctiopikrin XII C (Stoff C, angeführt in der ersten Mitteilung¹) vom Smp. 134° führt zum Tetrahydroarctiolid XIII $C_{15}H_{26}O_4$ vom Smp. 143° und $[\alpha]_D^{20} +60^{\circ}$, das im IR Gebiet bei 1767 cm^{-1} (γ -Lactoncarbonyl) sein Maximum aufweist, während der Ausgangsstoff dieses Maximum bei 1777 cm^{-1} hat. Dieselben Verschiebungen der IR Spektren können auch bei dem isomeren Tetrahydroarctiolid XVII $C_{15}H_{26}O_4$ vom Smp. 145° $[\alpha]_D^{20} +52^{\circ}$, das aus Tetrahydroarctiopikrin¹ D vom Smp. 118° gewonnen wurde, beobachtet werden, sowie auch bei dem Oxydationsprodukt des Ketohydroxylacton XVIII $C_{15}H_{24}O_4$ vom Smp. 157° , dessen Maxima im IR Gebiet bei 1774 cm^{-1} (γ -Lactoncarbonyl) und 1699 cm^{-1} (Ketoncarbonyl) liegen.

Die angeführten Verschiebungen der Maxima des γ -Lactoncarbonyl führen wir übersichtlichshalber in der Tabelle I an. Ähnliche Verschiebungen haben wir auch bei Matricin⁶ beobachtet. Diese charakteristische Verschiebungen zum höheren Wellenbereich erklären wir durch den Einfluss der Ester- oder Lactongruppe die in der engen Nachbarschaft des Lactonringes liegt. Die zu dem γ -Lactoncarbonyl gehörigen Maxima steigen durchschnittlich von $1763\text{--}1766\text{ cm}^{-1}$ auf $1774\text{--}1777\text{ cm}^{-1}$.

TABELLE I.

Stoff	Smp.	Das Maximum des Carbonylbandes		
		Lacton	Ester	Keton
$C_{15}H_{26}O_3$, IV	123°	1763	—	—
$C_{15}H_{26}O_4$, XVII	145°	1766	—	—
$C_{19}H_{32}O_6$, XII, C	133°	1777	1730	—
$C_{19}H_{32}O_6$, XII, D	118°	1774	1730	—
$C_{15}H_{24}O_3$, VI	135°	1777	—	1698
$C_{15}H_{24}O_4$, XVIII	157°	1774	—	1699

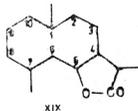
Das Dihydroxylacton XII ergab durch Oxydation mit Chromtrioxyd das Hydroxyketolacton XIV $C_{15}H_{24}O_4$ vom Smp. 138° , das wir dehydriert mit Ameisensäure leicht zum ungesättigten Ketolacton XV $C_{15}H_{22}O_3$ vom Smp. 119° $[\alpha]_D^{20} +86^{\circ}$ überführten, mit Maxima im IR Gebiet von 1706 cm^{-1} (Ketoncarbonyl) und von 1779 cm^{-1} (γ -Lactoncarbonyl). Dasselbe Ketolacton XV haben

wir auch aus dem ungesättigten Monohydroxylacton XVI $C_{15}H_{24}O_3$ vom Smp. 157° und $[\alpha]_D^{20} + 77^\circ$ gewonnen, das wahrscheinlich mittels Dehydratation einer der beiden Hydroxylgruppen des Tetrahydroarctiolid XI vom Smp. 143° während der Chromatographie auf aktiven Aluminiumoxyd entstanden ist. Die Tatsache, dass die freie Hydroxylgruppe des Arctiopikrin mit Chromtrioxyd nicht oxydierbar ist, und dass sie sich leicht abspaltet, zeugt auf ihre tertiäre Beschaffenheit. Diese tertiäre Gruppe unterliegt bei der Hydrogenierung teilweise der Hydrogenolyse und befindet sich offensichtlich in Allyl-Lage zu einer von den Doppelbindungen.

Bei der Ozonisierung des Arctiopikrin haben wir in den flüchtigen Anteilen Formaldehyd ausfindig gemacht und als sein Dinitrophenylhydrazon identifiziert. Diese Tatsache zeugt von der Anwesenheit der Doppelmethylbindung, was im Einklang mit dem Angaben Cavallitos und Mitarbeiter ist³, der die Anwesenheit der Methylendoppelbindung in Conjugation mit dem Carbonyllactonkreis belegt.

Durch Dehydrogenierung des Tetrahydroarctiopikrin XII C vom Smp. 134° mit Selen haben wir in den Reaktionsprodukten mit Hilfe der Papierchromatographie laut Knessl und Vlastiborová⁷ S- und Se-Chamazulen und S- und Se-Guajazulen nachgewiesen; bei der Destillation des Arctiopikrin mit Zinkstaub haben wir neben dem Gemisch bisher nicht identifizierter Alkylnaftalene in niedrigen Ausbeuten auch Chamazulen gewonnen, das wir als Trinitrobenzenat vom Smp. 132°, welches keine Schmelzpunktserniedrigung mit dem authentischen Muster ergab, identifiziert.

Die Zusammenfassung der angeführten Resultate ermöglicht uns auf die wahrscheinliche Struktur des Arctiopikrin zu schliessen. Gleichzeitig wurden in der Literatur zwei Beispiele angeführt, wo der zehngliedrige Kreis der monocyclischen Sesquiterpen-Derivate in bicyclische Derivate mit zwei sechsgliedrigen, resp. fünf- und siebengliedrigen Kreisen, übergeht, und zwar das Lacton Pyrethrosin⁸ und Keton Germacron⁹. Die gleichzeitige Entstehung des Chamazulens und Quajazulens aus monocyclischem Arctiopikrin, mit seinem mittelgrossen Kreis im Molekül, weist darauf hin, dass diesem Stoff offenbar das gleiche Skelet angehört. Mit der Entstehung des Chamazulens ist auch die Lage des γ -Lactoncarbonyl eindeutig bestimmt im Einklang mit der Formel XIX. Vor der Lage des mit β -Hydroxyisobuttersäure auf C_3 esterifizierten



Hydroxyls zeugten die oben angeführten Angaben. Die tertiäre Hydroxygruppe liegt ersichtlich bei einer von der beiden Methylgruppen; das beweist auch die Tatsache, dass sich nach ihrer Dehydratation im ungesättigten Ketolacton XIII eine dreimal substituierte Doppelbindung (Absorptionsband bei 1815 cm^{-1} und 1664 cm^{-1}) befindet; mit Rücksicht darauf, dass in diesem Stoff sich kein mit einer Doppelbindung konjugiertes Ketocarbonyl befindet (sein Adsorptionsband liegt im IR Gebiet bei 1705 cm^{-1}), ist die Hydroxylgruppe höchstwahrscheinlich auf C_7 lokalisiert.

Die bisherigen Ergebnisse unserer Arbeit erlauben uns nicht zwischen den Formeln I und II für Arctiopikrin zu entscheiden. In Anbetracht der Allylage der Doppelbindung im Verhältnis zum Hydroxyl am C₇ und in Anbetracht dessen, dass Arctiopikrin nicht den Charakter eines Enollactons hat, kann man für diesen Stoff die Formel I erwägen. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass es nach der alkalischen Verseifung der beiden Stereoisomeren des Tetrahydroarctiolid XI resp. XV, die sich nur durch die Lage der Methylgruppe im Lactonkreis unterscheiden, nicht zur Relactonisierung an der ursprünglich esterifizierten Hydroxylgruppe kam. In diesem Falle würde dem Arctiopikrin die Formel II angehören. Die Reihenfolge der durchgeführten Reaktionen ist in den Schemen I und II angegeben; die Formeln sind in beiden Fällen auf der Grundlage der Formel I für Arctiopikrin konstruiert.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte sind auf dem Kofflerblock bestimmt.

Hydroxylacton IV

Diese Verbindung wurde mittels Verseifung des Esterlactons III B in alkalischer Lösung mit der von uns beschriebene Methode gewonnen¹. Mittels Kristallisierung aus Isopropyläther zeigte es einen Smp. von 123° und $[\alpha]_D^{20} + 4,6^{\circ}$ (Chloroform, C=1,3).

Anal. 17,03 mg Subst.: 44,24 mg CO₂, 15,68 mg H₂O
 C₁₅H₂₆O₃ (254,36) Ber.: C 70,83; H 10,30%
 Gef.: C 70,89; H 10,30%

Ketolacton V

Die Oxydation des Hydroxylactons IV (21 mg) wurde in Eisessig (4 ml) mit Chromtrioxyd (12 mg) bei normaler Temperatur während 24 Stunden durchgeführt. Nach Neutralisierung der Reaktionslösung mit Natriumbicarbonat wurde das Gemisch in Äther ausgeschüttelt, durchgewaschen, getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand kristallisierte aus Isopropyläther (Smp. 90°).

Anal. 4,97 mg Subst.: 13,012 mg CO₂, 4,402 mg H₂O
 C₁₅H₂₄O₃ (252,34) Ber.: C 71,39; H 9,59%
 Gef.: C 71,45; H 9,91%

Ketolacton VI

Diese Verbindung wurde aus unkrystallisierenden hydrogenolytischen Anteilen¹ mittels der beim Ketolacton V beschriebene Methode dargestellt. Kristallisiert aus Isopropyläther hat es den Smp. 135° und $[\alpha]_D^{20} - 2,3^{\circ}$ (Chloroform, C=2,3).

Anal. 18,11 mg Subst.: 47,37 mg CO₂, 15,55 mg H₂O
 C₁₅H₂₄O₃ (252,34) Ber.: C 71,39; H 9,59%
 Gef.: C 71,38; H 9,60%

Das Semicarbazon wurde mittels der Pyridinmethode hergestellt und hatte nach Kristallisierung aus Äthanol den Smp. 220°.

Anal. 15,46 mg Subst.: 35,19 mg CO₂, 12,08 mg H₂O
 4,01 mg Subst.: 0,490 ml N₂ (24,5°, 741,7 mm Hg)
 C₁₆H₂₇O₃N₃ (309,40) Ber.: C 62,11; H 3,80; N 13,58%
 Gef.: C 62,12; H 3,75; N 13,54%

Thioketal VII

Eine Mischung von Ketolacton VI (250 mg), Äthandithiol (750 mg) und ätherischer Lösung von Bortrifluorid (1 ml) wurde bei normaler Temperatur stehen gelassen. Nach 15 Minuten wurde eine konzentrierte wässrige Lösung von Kalium-

carbonat (30 ml) hinzugefügt und das Gemisch dreimal in Äther aufgenommen. Der getrocknete Äther wurde abdestilliert und Thioketal (250 mg) aus Isopropyläther (Smp. 146°) auskristallisiert.

Anal. 4,179 mg Subst.: 9,517 mg CO₂, 3,268 mg H₂O
 4,97 mg Subst.: 5,97 N/100 KI, $f = 0,9934$
 C₁₇H₂₈O₂S₂ (328,19) Ber.: C 62,11; H 8,80; S 13,58%
 Gef.: C 62,15; H 8,75; S 19,14%

Lacton VIII

Thioketal VII (250 mg) wurde mit Raney-Nickel (5 ml) während sechs Stunden in siedendem Dioxan (20 ml) desulfuriert. Nach Absaugen des Nickels wurde die Lösung abdestilliert. Der Rückstand (180 mg) destillierte bei 160°/10 mm; $[\alpha]_D^{20} +26°$ (Chloroform, $c=0,85$)

$[R]_D$: ber. 68,57, gef. 68,31.

Anal. 23,32 mg Subst.: 64,74 mg CO₂, 23,30 mg H₂O
 C₁₅H₂₆O₂ (238,36) Ber.: C 75,58; H 11,00%
 Gef.: C 75,76; H 11,18%

Diol IX

Lacton VIII (450 mg) wurde in siedendem Tetrahydrofuran (30 ml) mit Lithium-aluminiumhydrid (400 mg) während 1,5 Stunden reduziert. Der Überschuss des Reduktionsmittels wurde durch Zugabe von Natriumsulfatlösung (4 ml) zerstört, das Gemisch mit wasserfreiem Natriumsulfat ausgetrocknet und die Tetrahydrofuran-schicht abfiltriert und abdestilliert. Der Rückstand kristallisierte aus Isopropyläther und hatte den Smp. 117°; $[\alpha]_D^{20} +4°$ (Chloroform, $c=2,5$)

Anal. 4,577 mg Subst.: 12,443 mg CO₂, 5,030 mg H₂O
 C₁₅H₃₀O₂ (242,39) Ber.: C 74,32; H 12,48%
 Gef.: C 74,19; H 12,30%

Monobenzoat X

Diol IX (450 mg) wurde in Pyridin (7 ml) aufgelöst und nach Zugabe von Benzoylchlorid (450 mg) wurde das Gemisch 20 Minuten auf 100° erwärmt. Nach Zersetzung mit Wasser wurde die Lösung dreimal in Äther ausgeschüttelt und die ätherische Schicht mit wässrigen Lösungen von Weinsäure und Natriumbicarbonat ausgeschüttelt. Nach Destillation des Äthers wurde der Rest (450 mg) (Akt. V) aus Petroläther-Benzen auf Al₂O₃ chromatographiert. Aus der Fraktion Petroläther-Benzen (2:8) wurde Monobenzoat (320 mg) vom Smp. 89° (Isopropyläther-Aceton) gewonnen.

Anal. 4,091 mg Subst.: 11,369 mg CO₂, 3,527 H₂O
 C₂₂H₃₄O₃ (346,49) Ber.: C 76,26; H 9,89%
 Gef.: C 75,84; H 9,65%

Ketobenzoat XI

Monobenzoat X (320 mg) wurde in Eisessig (5 ml) aufgelöst und nach Zugabe von Chromtrioxyd (71 mg) in Eisessig während einer Stunde auf 60° erwärmt. Nach Neutralisierung der Mischung mit Natriumcarbonat wurde das Gemisch mit Äther ausgeschüttelt und nach Destillation des nicht kristallisierten Rückstands stufenweise aus Petroläther-Benzen auf Al₂O₃ (Akt. V) chromatographiert. Aus der Petroläther-Benzen Fraction (7:3) wurde ein Abdampfrückstand (200 mg) gewonnen, welcher bei 200°/1 mm destillierte.

Anal. 4,370 mg Subst.: 12,335 mg CO₂, 3,677 mg H₂O
 C₂₂H₃₂O₃ (344,48) Ber.: C 76,70; H 9,36%
 Gef.: C 76,68; H 9,37%

Tetrahydroarctiolid XVII

Diese Verbindung wurde mittels Verseifung von Tetrahydroarctiopikrin XII D in alkalischer Lösung¹ gewonnen. Kristallisiert aus Isopropyläther hatte er den Smp. 145° und $[\alpha]_D^{20} + 52^\circ$ (Chloroform, $C = 0,52$)

Anal. 4,529 mg Subst.: 3,888 mg CO₂, 11,019 mg H₂O
 C₁₅H₂₆O₄ (270,36) Ber.: C 66,63; H 9,69%
 Gef.: C 66,39; H 9,61%

Ketohydroxylacton XVIII

Diese Verbindung wurde aus Tetrahydroarctiolid XVII mittels Oxydation mit Chromtrioxyd ähnlich wie bei der Zubereitung des Ketolactons VI gewonnen. Nach Kristallisierung aus Isopropyläther hatte es den Smp. 157°.

Anal. 4,741 mg Subst.: 11,663 mg CO₂, 3,801 mg H₂O
 C₁₅H₂₄O₄ (268,34) Ber.: C 67,13; H 9,02%
 Gef.: C 67,13, H 8,97%

Ketohydroxylacton XIV

Die Verbindung wurde durch Oxydation von Tetrahydroarctiolid XVII C mit Chromtrioxyd ähnlich wie bei der Zubereitung des Ketolactons VI gewonnen. Nach Kristallisierung aus Isopropyläther hatte es den Smp. 138°.

Anal. 15,87 mg Subst.: 38,81 mg CO₂, 12,84 mg H₂O
 C₁₅H₂₄O₄ (268,34) Ber.: C 67,13; H 9,02%
 Gef.: C 66,74; H 9,05%

Ozonisierung des Arctiopikrins

Arctiopikrin I (263 mg) wurde in wässriger Suspension (30 ml) bis zur Auflösung des Stoffes ozonisiert. Aus den neutralen flüchtigen Anteilen, die durch Wasserdampfdestillation gewonnen wurden, wurde Formaldehyd als Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 165° (Äthanol), das keine Erniedrigung des Schmelzpunktes mit der authentischen Probe zeigt, ausgefällt.

Anal. 4,09 mg Subst.: 0,998 ml N₂ (23,5°, 738 mm Hg)
 C₇H₆N₄O₄ (210,15) Ber.: N 26,66%
 Gef.: N 27,01%

Dehydrogenierung des Tetrahydroarctiopikrin XII C

Tetrahydroarctiopikrin XII C (400 mg) wurde mittels Selen (600 mg) während 1 Stunde bei 320° dehydrogeniert. Das Produkt wurde in Benzen aufgenommen (1 ml) und mittels Petroläther auf Al₂O₃ (Akt. II) chromatographiert. Die Azulenfraktion wurde durch Ausschüttelung mit konzentrierter Salzsäure gereinigt und nach der Verdünnung der HCl mit Wasser wurden die Azulene in Petroläther ausgeschüttelt. Durch Papierchromatographie laut Knessl und Vlastiborová⁷ wurde die Anwesenheit des S- und Se-Chamazulen und S- und Se-Quajazulen nachgewiesen. Die gefundenen R_f entsprachen den gleichzeitig chromatographierten authentischen Proben.

Destillation des Arctiopikrin mit Zinkstaub

Ein Gemisch von Arctiopikrin (10 g) mit Zinkstaub (30 g) und Calciumoxyd (10 g) wurde auf direkter Flamme erhitzt. Die abdestillierte Flüssigkeit (2,0 g) wurde auf Al₂O₃ (Akt. II) aus Petroläther chromatographiert. Der Azulenanteil wurde mit konzentrierter Salzsäure ausgeschüttelt und nach Zersetzung dieses Gemisches mit Wasser, neuerlich in Petroläther genommen. Mit *s*-Trinitrobenzen gab es eine Additionsverbindung vom Smp. 132° (Äthanol) welche mit der authentischen Probe des Chamazulen-trinitrobenzenates keine Schmelzpunkterniedrigung ergab.

Die Analysen wurden in dem analytischen Laboratorium des Instituts (Leiter Dr. J. Horáček) von den Herren K. Blabolil, V. Pelíšek, Fräulein E. Listikova und E. Zelenková durchgeführt.

Die Infrasppektren wurden in der physikalisch-chemischen Abteilung (Leiter Dr. J. Pliva) durch Frau S. Vašíčková auf dem Perkin-Elmer Spektrometer Modell 12B mit NaCl-Prisma gemessen.

LITERATUR

1. M. Suchý, V. Herout und F. Šorm, *Chem. Listy* **50** (1956) 1827.
2. Ch. I. Cavallito, I. H. Bailey und F. K. Kirchner, *J. Am. Chem. Soc.* **67** (1945) 948.
3. Ch. I. Cavallito, und F. K. Kirchner, *J. Am. Chem. Soc.* **69** (1947) 3030.
4. E. P. Abraham, D. M. Crowfoot, A. E. Joseph, und E. M. Osborn, *Nature* **158** (1946) 744.
5. M. Suchý, M. Horák, V. Herout und F. Šorm, *Chem. & Ind. (London)* **1957**, 894.
6. Z. Čekan, V. Herout und F. Šorm, *Chem. & Ind. (London)* **1956**, 1234.
7. O. Knessl und A. Vlastiborová, *Chem. Listy* **48** (1954) 212; *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **19** (1954) 782.
8. D. H. R. Barton und P. de Mayo, *J. Chem. Soc.* **1957**, 150.
9. I. Ognjanof und and., *Chem. & Ind. (London)* **1957**, 820.

IZVOD

Terpeni. LXXXIV. O strukturi arktiopikrina, seskviterpenskog laktona, izoliranog iz *Arctium minus* Bernh.

(M. Suchý, M. Horák, V. Herout i F. Šorm

Opisano je istraživanje strukture već opisanog laktona, izoliranog iz *Arctium minus* Bernh. Utvrđeno je da taj spoj, kojem su autori dali ime arktiopikrin, imade sumarnu formulu $C_{19}H_{28}O_6$. Pokazalo se, da je arktiopikrin ester β -hidroksiizomsladne kiseline i monocikličkog dihidroksi laktona $C_{15}H_{22}O_4$ (arktiolid), koji sadrži jedan desetoročlani ugljikov prsten s dva dvostruka veza. Za arktiopikrin su predložene dvije alternativne formule I i II.

ABTEILUNG FÜR NATURSTOFFE,
CHEMISCHES INSTITUT DER TSCHECHOSLOWAKISCHEN
AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN,
PRAG, TSCHECHOSLOWAKEI

Primljeno 1. lipnja 1957.