

Die Versuche, durch Reduktion des Anthrachinonsulfonchlorids mit Jodwasserstoffsäure, Zinn und Salzsäure und andren Reduktionsmitteln zum Merkaptan des Anthracens zu gelangen, dessen beabsichtigte Gewinnung die vorliegende Arbeit veranlasst hatte, blieben bisher ohne Erfolg.

Berlin, Org. Laborat. d. techn. Hochschule.

### 182. C. Liebermann u. Tauchert: Zur empirischen Formel des Katechins.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

In gleicher Weise wie bei den Versuchen über die Zusammensetzung der Gelbbeeren- und Quercitronfarbstoffe, welche der Eine von uns früher mittheilte, haben wir uns bemüht, auch die empirische Formel des Katechins durch Darstellung und Analyse einiger gut charakterisirter Verbindungen festzustellen. Obwohl man das Katechin sehr leicht in grosser Menge und ziemlicher Reinheit darstellen kann, wenn man von möglichst weissem Würfelkatechu ausgeht und die von Loewe<sup>1)</sup> gegebene Vorschrift befolgt, so liegen doch hier, wie ein Blick auf die vielen für Katechin aufgestellten Formeln zeigt, für die Erkenntniss der Formel ungewöhnliche Schwierigkeiten vor. In der That sind alle bisher untersuchten näheren Derivate des Katechins harzige oder amorphe Substanzen, deren Analysen nur sehr geringen Werth haben. Derartige Derivate, gechlorte, gebromte Katechine, Katechinmethyl- und -äthyläther u. A. haben wir auch vielfach erhalten, lassen sie aber hier füglich unerwähnt. Diese Neigung zum Verharzen bildet die Hauptschwierigkeit bei der Untersuchung der Katechinderivate und ist der ganzen Katechingruppe so eigen, dass selbst die von uns aufgefundenen, schön krystallisirten Produkte bei kleinen Abänderungen des Trocknens oder der Concentration, bisweilen ohne erkennbare Veranlassung, gleichfalls in diesen Zustand übergingen. Wir haben uns deshalb für unsere Zwecke mit wenigen krystallisirten Verbindungen begnügen müssen.

Katechin  $C_{21}H_{20}O_9$ . Zur Darstellung wurde die Loewe'sche Vorschrift nur insofern verändert, dass das Katechin vor der Behandlung mit Essigäther 2 Mal aus kochendem Wasser umkrystallisirt wurde. Es wird immer nur in kleinen, eben mit blossen Auge sichtbaren Nadelchen, die einen schwachen Stich in's Gelbliche besitzen, erhalten. Das Trocknen muss zuerst bei niedriger Temperatur (60 bis 80°), dann längere Zeit bei 110—115° stattfinden.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 1874, 113.

	Gefunden		Berechnet für $C_{21}H_{20}O_9$
C	60.85	60.48	60.57
H	4.89	4.96	4.80.

Aus kochendem Wasser krystallisirt die wasserhaltige Verbindung  $C_{21}H_{20}O_9 + 5 H_2O$ .

	Gefunden		Berechnet	
C	49.43	49.47	49.80	
H	6.26	6.11	5.93	
H <sup>2</sup> O	—	—	18.14	17.78.

Gute Dienste leistete uns auch hier die Acetylierung.

Diacetylkatechin,  $C_{21}H_{18}(C_2H_3O)_2O_9$ . Zur Darstellung werden 30 g entwässertes Katechin mit 40 g wasserfreiem Natriumacetat und 60 g Essigsäureanhydrid  $\frac{1}{4}$  Stunde im Kolben in gelindem Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wird mit viel Wasser gefällt, filtrirt und die feste Masse auf Thonplatten abgesaugt und dort zur Lufttrockene gebracht. Aus der nicht zu stark gesättigten Lösung scheiden sich bei ruhigem Verdunsten — Schütteln bewirkt Verharzung — allmählig schwach gelblich gefärbt schöne Nadeln und Säulen ab, die durch erneutes Umkrystallisiren ganz rein erhalten werden. Sie sind wasserfrei.

	Gefunden			Berechnet für $C_{23}H_{24}O_{11}$
C	59.80	59.96	59.86	60.00
H	4.88	5.10	5.07	4.80.

Die Verbindung ist in fast allen nichtwässrigen Lösungsmitteln leicht löslich, in Ligroin unlöslich. Sie schmilzt bei 129—131° und erstarrt glasig. Mit Eisenchlorid zeigt sie keine Färbung, schwaches Alkali löst sie in der Kälte nicht. In der Hitze wird sie davon zersetzt. Auffallend ist ihre Beständigkeit gegen Salpetersäure; aus kalter, abgeblasener, rauchender Salpetersäure, die sie löst, wird sie von Wasser unverändert gefällt. Eine Nitroverbindung zu gewinnen gelang nicht, weil Salpetersäure in der Wärme die Verbindung zerstört.

Dichloracetylkatechin,  $C_{21}H_{16}Cl_2(C_2H_3O)_2O_9$ . Ueberschüssiges Chlor wird in eine kalte, concentrirte Lösung von Acetylkatechin in Eisessig eingeleitet. Nach 24stündigem Stehen in der Kälte wird mit Wasser gefällt, auf Porzellan abgesaugt und die lufttrocken gewordene Substanz bei 90—100° nachgetrocknet. Zum Umkrystallisiren verwendet man völlig entwässerten Alkohol und lässt die concentrirten Lösungen verdunsten. Nach 24 Stunden hatten sich meist schöne Nadeln abgesetzt, die beim Umkrystallisiren seidenglänzend und mehrere Millimeter lang erhalten wurden.

	Gefunden				Berechnet f. $C_{25}H_{22}Cl_2O_{11}$
C	52.95	52.60	—	—	52.72
H	4.21	3.96	—	—	3.86
Cl	—	—	12.60	12.56	12.48.

Dichloracetylkatechin löst sich leicht in Alkohol und Essigäther, schwer in Aether und schmilzt bei 169°.

Monobromacetkatechin,  $C_{21}H_{17}Br(C_2H_3O)_2O_9$ . Acetylkatechin in Eisessig entfärbt nur sehr wenig Brom, bei 2 Theilen Acetylkatechin auf 1 Th. Brom verschwindet die Farbe nicht mehr. Daher wurde später nur 1 Th. Brom auf 3 Th. Acetylkatechin angewendet. Nach mehrstündigem Stehen wird mit Wasser gefällt und der Niederschlag gut auf Porzellan, aber nicht in der Wärme getrocknet. Aus ihrer Lösung in absolutem Alkohol krystallisirt die Verbindung in prächtigen, schneeweissen, asbestähnlichen Nadeln, die gegen 120° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{17}BrO_{11}$
C	51.92	51.99
H	4.13	3.64
Br	— 14.06	13.87.

Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen der Chlorverbindung. Mit verdünntem Alkali gekocht, färbt sich die Lösung schön blutroth, wahrscheinlich von einem Oxykatechin, das bei Säurezusatz in gelben Flocken ausfällt und das Beizen zwar nicht gerade schön, aber eigenthümlich anfärbt.

Die vorstehenden Bestimmungen scheinen für das Katechin die Formel  $C_{21}H_{20}O_9$  festzustellen, welche der von Schützenberger und Rack aufgestellten Formel  $C_{22}H_{22}O_9$  am nächsten kommt.

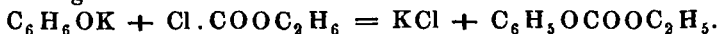
Berlin.

Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule.

### 183. Georg Bender: Ueber die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthyläthers auf Phenole.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXVI; eingegangen am 25. März 1880.)

Im Jahre 1864 hat M. Fatianoff<sup>1)</sup> durch die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Kaliumphenolat den Phenyläthylkohlensäureäther als bei 234° siedende, farblose Flüssigkeit erhalten; nach der Gleichung:



Als ich diese Reaction auf die Pyrogallussäure anwendete, kam ich zu interessanten Ergebnissen, die mich veranlassten, die Untersuchung auf eine Reihe von Phenolen auszudehnen. Im Folgenden theile ich mit, was ich dabei gefunden habe.

Die Phenolate wurden bereitet durch Vermischen der Phenole mit gepulvertem Kali; hierauf wurde der Chlorkohlensäureäther tropfen-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1864, 77.