

303. St. v. Kostanecki und J. Tambor: Zur Kenntniss
des Catechins.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. Mai 1902.)

Wohl kaum ist eine Substanz mit so verschiedenen Ergebnissen analysirt worden¹⁾ wie das Catechin. Auch die Formel, die wir heute vorschlagen, ist verschieden von den bereits aufgestellten und kommt am nächsten der allerersten Catechinformel von Svanberg²⁾ $C_{15}H_{12}O_6$.

Für die Erkenntniss der Formel des Catechins lagen, wie Liebermann und Tauchert³⁾ betont haben, ungewöhnliche Schwierigkeiten vor. »Alle bisher untersuchten, näheren Derivate des Catechins« — sagen sie in ihrer im Jahre 1880 erschienenen Arbeit — »sind harzige oder amorphe Substanzen, deren Analysen nur sehr geringen Werth haben. Derartige Derivate, gechlorte, gebromte Catechine, Catechin-Methyläther und -Aethyläther u. A. haben wir auch vielfach erhalten, lassen sie hier aber füglich unerwähnt. Diese Neigung zum Verharzen bildet die Hauptschwierigkeit bei der Untersuchung der Catechinderivate und ist der Catechingruppe so eigen, dass selbst die von uns aufgefundenen, schön krystallisirenden Producte« — Acetylcatechin, Dichloracetylcatechin, Monobromacetylcatechin — »bisweilen ohne erkennbare Veranlassung gleichfalls in diesen Zustand übergehen.«

Einen schön krystallisirenden und für weitere Bearbeitung geeigneten Catechinmethyläther haben wir durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf Catechin erhalten. Die nähere Untersuchung hat ergeben, dass hier ein Catechintetramethyläther von der Formel $C_{19}H_{22}O_6$ vorliegt.

Für das wasserfreie Catechin ergibt sich dann die Formel $C_{15}H_{14}O_6$, für das wasserhaltige $C_{15}H_{14}O_6 + 4 H_2O$.

Wir haben die Analysen des Catechins ausgeführt und sowohl beim lufttrocknen wie beim entwässerten Catechin mit den obigen Formeln ziemlich gut übereinstimmende Zahlen erhalten.

Catechin, $C_{15}H_{14}O_6 + 4 H_2O$.

Zur Untersuchung gelangte das von der Fabrik E. Merck in Darmstadt bezogene Präparat. Für die Analyse wurde es mehrere Male aus heissem Wasser umkrystallisirt.

1) Siehe Rupe, Die Chemie der natürlichen Farbstoffe, S. 301.

2) Ann. d. Chem. **24**, 215. 3) Diese Berichte **13**, 694 [1880].

$C_{15}H_{14}O_6 + 4 H_2O$. Ber. C 49.72, H 6.07, H_2O 19.88.
 Gef. » 50.10, » 6.05, » 19.00, 19.25.
 $C_{15}H_{14}O_6$. Ber. C 62.06, H 4.82.
 Gef. » 61.52, » 5.18.

Pentaacetylcatechin, $C_{15}H_9O(O.COCH_3)_5$.

Liebermann und Tauchert haben durch Kochen des entwässerten Catechins mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat eine Acetylverbindung erhalten, der sie die Formel $C_{25}H_{24}O_{11}$ zuertheilten, und die sie als eine Diacetylverbindung (bezogen auf ihre Catechinformel $C_{21}H_{20}O_9$) ansahen. Wir haben direct das Merck'sche Catechin mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat acetylirt. Das resultirende Product krystallisirte mit der grössten Leichtigkeit aus Alkohol in derben Säulen, die den von Liebermann und Tauchert angegebenen Schmelzpunkt besaßen.

$C_{25}H_{24}O_{11}$. Ber. C 60.00, H 4.80.
 Gef. » 60.19, 59.76, » 4.88, 4.91.

Catechintetramethyläther, $C_{15}H_9O(OH)(OCH_3)_4$.

Da uns der Catechintetramethyläther geeignet erscheint, um die Catechine verschiedener Provenienz zu identificiren, so wollen wir schon heute eine Vorschrift für seine Darstellung angeben. Dieselbe wird sich übrigens in Bezug auf die Quantität des benutzten Dimethylsulfats wohl noch verbessern lassen.

In einem grossen Kolben löst man 30 g Catechin in 150 ccm Alkohol auf und setzt zu der erkalteten Lösung 38 g Dimethylsulfat und 17 g Kalihydrat, gelöst in 15 ccm Wasser, hinzu. Alsdann trägt man noch einmal dieselben Quantitäten von Dimethylsulfat und Kalilauge ein. Es tritt bald eine energische Reaction ein, die aber schnell nachlässt. Das Reaktionsgemisch überlässt man einige Zeit sich selbst, fällt den gebildeten Catechintetramethyläther durch Zusatz von viel Wasser und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag mehrmals aus Alkohol um. Man erhält so schöne, weisse Nadeln, die bei $142-143^{\circ}$ schmelzen.

$C_{19}H_{22}O_6$. Ber. C 65.89, H 6.35.
 Gef. » 65.94, 65.65, 65.45, 65.57, » 6.54, 6.45, 6.43, 6.38.

In reiner, concentrirter Schwefelsäure löst sich diese Substanz mit schwach gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz auf. Nach kurzem Stehen wird diese Lösung grün. Mit roher, englischer Schwefelsäure entsteht wegen der Anwesenheit von salpetriger Säure eine intensive, rothviolette Färbung¹⁾.

¹⁾ Dieselbe Empfindlichkeit gegen salpetrige Säure zeigt auch das Catechin. Es liefert mit roher Schwefelsäure eine rothe Lösung.

Monoacetyl-Catechintetramethyläther,
 $C_{15}H_9O(O.COCH_3)(OCH_3)_4$.

Durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat lässt sich der Catechintetramethyläther acetylire. Der entstandene Monoacetylcatechintetramethyläther krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln, die bei $92-93^\circ$ schmelzen.

$C_{21}H_{24}O_7$. Ber. C 64.94, H 6.19.
 Gef. » 64.95, 64.76. » 6.24, 6.39.

Oxydation des Catechintetramethyläthers durch
 kalte Chromsäurelösung.

Der Catechintetramethyläther lässt sich unter den von Kostanecki und Lampe bei der Oxydation des Brasilintrimethyläthers gewählten Bedingungen gleichfalls oxydiren und liefert einen aus Eisessig oder viel Alkohol in schönen, orange gefärbten Nadeln krystallisirenden Körper. Die Krystalle schmelzen bei 210° unter Gasentwicklung und werden von reiner, concentrirter Schwefelsäure im ersten Augenblicke mit violetter, rasch jedoch in Schmutzigröth umschlagender Farbe aufgenommen.

Die Analysen führen zu der Formel $C_{18}H_{18}O_7$.

$C_{18}H_{18}O_7$. Ber. C 62.42, H 5.20.
 Gef. » 62.30, 61.95, 62.28, » 5.32, 5.31, 5.23.

Bei der Oxydation mit Chromsäure werden also eine Methylgruppe und ein Wasserstoffatom wegoxydirt, und es wird ein Sauerstoffatom aufgenommen. Dasselbe Oxydationsproduct, das einen chinonartigen Charakter trägt und das wir vorläufig Trimethylcatechon nennen wollen, entsteht auch aus dem Monoacetylcatechintetramethyläther. Das Pentaacetylcatechin liefert kein analoges Product; es wird von kalter Chromsäurelösung nicht angegriffen.

Sowohl der Catechintetramethyläther wie sein Oxydationsproduct werden nun ausführlich untersucht. Da nach Hlasiwetz das Catechin in der Kalischmelze Phloroglucin und Protocatechusäure liefert, so lassen sich für diese bisher räthselhafte Substanz schon heute wahrscheinliche Formeln aufstellen, die wir jedoch erst in einer künftigen Mittheilung besprechen werden. Selbstverständlich denken wir in erster Linie an Formeln mit einem Cumaran- oder einem Chroman-Kerne.

Bern, Universitätslaboratorium.