

Analyse von V (aus Eisessig krystallisirt).

0.1701 g Sbst.: 0.39 g CO₂, 0.0676 g H₂O. — 0.1390 g Sbst.: 0.3176 g CO₂, 0.0552 g H₂O. — 0.0567 g Sbst.: 8.7 ccm N (22°, 718 mm). — 0.1033 g Sbst.: 15 ccm N (20°, 723 mm).

C₂₆H₂₀N₆O₄ + CH₃.COOH.

Ber. C 62.22, H 4.44, N 15.55.

Gef. » 62.55, 62.32, » 4.45, 4.45, » 15.78, 15.69.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

15. Robert Clauser: Beitrag zur Kenntniss des Catechins.

[Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. technischen Hochschule zu Wien.]

(Eingegangen am 20. November 1902.)

Die von St. von Kostanecki und J. Tambor veröffentlichte Mittheilung »Zur Kenntniss des Catechins¹⁾« veranlasst mich, bereits derzeit die Ergebnisse einer eingehenden Untersuchung über diesen mit Recht als »räthselhafte Substanz« bezeichneten Körper zu veröffentlichen.

Diese Untersuchung wurde mit Hofrath von Perger — der im December 1901 aus dem Leben schied — begonnen und seither unter Benutzung der bereits gemeinschaftlich festgestellten Resultate weiter fortgeführt.

Die Eigenschaft des Catechins, sich so überaus leicht in dunkle, amorphe Substanzen zu verwandeln, und die längst beobachtete Krystallisationsunfähigkeit vieler seiner Derivate verzögerten eine erfolgreiche Bearbeitung dieses Gebietes ungemein.

Es konnte festgestellt werden, dass die von Liebermann und Tauchert²⁾ aufgestellte Catechinformel der genauen Nachprüfung nicht Stand zu halten vermochte, da bei der Acetylirung eine höher acetylrte Verbindung entsteht, als der Liebermann-Tauchertschen Formel entspricht.

Eine eigenthümliche Beziehung ergab sich rücksichtlich des Krystallwassergehaltes des Catechins. Es existiren drei wohldefinite Verbindungen, die alle einen ganz bestimmten Krystallwassergehalt besitzen.

Durch eine Anzahl charakteristischer Reactionen gelang es, die ausserordentlich nahe Beziehung des Catechins zum Phloroglucin festzustellen.

¹⁾ St. von Kostanecki, diese Berichte 35, 1867 [1902].

²⁾ Liebermann und Tauchert, diese Berichte 13, 694 [1880].

Leider konnte kein krystallisirter Methyläther des Catechins erhalten werden; allerdings wurden die Alkytirungsversuche mit Jodmethyl, und nicht, wie von Kostanecki und Tambor angaben, mit Dimethylsulfat durchgeführt.

Da es noch nicht sicher aufgeklärt ist, ob die aus verschiedenen Ausgangsmaterialien hergestellten und kurzweg mit »Catechin« bezeichneten Präparate auch identisch sind, soll eine Darstellung und Reinigung des Catechins etwas eingehender beschrieben werden; dies umsomehr, als das angewandte Verfahren sich ausserordentlich bewährte.

Darstellung des Catechins.

Liebermann und Tauchert empfehlen nach Angaben Löwe's¹⁾ die Darstellung des Catechins durch Extraction des Catechus mit Essigester.

Während die dunkel gefärbten Extractstoffe des Rohcatechus leicht in Essigester löslich und sodann schwer entfernbar sind, ist deren Löslichkeit in Aether eine sehr beschränkte. Allerdings ist auch Catechin in Aether schwerer löslich als in Essigester, und bedarf es daher längerer Zeit, um Catechu völlig zu extrahiren.

Als Rohmaterial wurde Würfelcatechu verwendet. Sein Feuchtigkeitsgehalt betrug 13.8 pCt.

100 g pulverisirte Catechuwürfel wurden im Soxhlet-Apparat mit 100 g ausgeglühtem Quarzsand gemischt und mit Aether völlig extrahirt; dieser Punkt ist leicht am negativen Ergebniss der äusserst empfindlichen Eisenchloridreaction kenntlich. (Die Verwendung von Sand empfiehlt sich, um das sonst unvermeidliche Zusammenbacken und Verschmieren des Extractionsgutes zu verhindern.) Die Extraction ist in 15—18 Stunden beendet. Der Aether wird sodann verdampft und der syrupöse Rückstand mit wenig Wasser verrührt. Hierdurch geht er in einen krystallisirten Zustand über. Nach dem Absaugen und Trocknen hinterbleiben 33 g Rohcatechin.

Dasselbe bedarf nun noch einer gründlichen Reinigung, um es von verschiedenen anderen Extractiv- und Farb Stoffen gründlich zu befreien.

Zu diesem Zwecke löst man 50 g Rohcatechin in 200 ccm siedenden Wassers, filtrirt und lässt erkalten, wobei Catechin sofort herauskrystallisirt. Auf dem Filter bleibt ein gelbgrüner, in Wasser unlöslicher und in Essigester sehr leicht löslicher Körper zurück, der nach Angaben Etti's²⁾ vornehmlich aus Quercetin besteht.

¹⁾ Löwe, Zeitschr. für analyt. Chem. 13, 143.

²⁾ Etti, Ann. d. Chem. 186, 327.

Die Krystallisation wird nochmals in derselben Weise wiederholt; ein drittes Mal krystallisirt man aus 350 ccm Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle um. Aus den vereinigten Mutterlaugen lässt sich durch Eindampfen derselben auch noch eine kleine Menge Catechin gewinnen. Insgesamt erhält man aus 100 g lufttrockner Catechuwürfel 19—20 g chemisch reines, weisses Catechin.

Der Schmelzpunkt dieses lediglich durch längeres Liegen an der Luft getrockneten Catechins liegt scharf bei 96°.

Die Ermittlung des Krystallwassergehaltes.

Vor allem anderen schien es von der grössten Wichtigkeit zu sein, den Krystallwassergehalt des Catechins auf einwandfreie Weise zu ermitteln, da sich diesbezüglich in der Literatur die grössten Widersprüche vorfinden ¹⁾.

Es wurde festgestellt, dass das Catechin gewissermaassen zwei Gruppen von Krystallwasser enthält. Die grössere Menge desselben giebt es beim Trocknen über Schwefelsäure bei normaler Temperatur ab, während es den Rest erst bei 100° entweichen lässt.

2.2837 g des lufttrocknen, scharf bei 96° schmelzenden Catechins zeigten beim Trocknen folgende Gewichtsänderungen:

1.9387, 1.9357, 1.9335, 1.9325, 1.9325, constant nach circa 36 Stunden, entsprechend 15.39 pCt. Wasser.

Dasselbe Resultat erhält man beim Trocknen des Catechins im Vacuum. Wassergehalt 15.47 pCt.

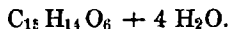
Der Schmelzpunkt dieses getrockneten Catechins liegt bei 176°.

Bei 100° giebt das so getrocknete Catechin, wie erwähnt, noch Wasser ab, wie aus folgenden Bestimmungen hervorgeht.

1.9325 g der im Exsiccator getrockneten Substanz verlieren bei 100° noch 0.1133 g Wasser, entsprechend 4.97 pCt. Trocknet man von Anfang an bei 100°, so ergiebt sich das gleiche Resultat: 2.1500 g zeigen eine Abnahme von 0.4303 g, entsprechend 20 pCt.

Der Schmelzpunkt des entwässerten Catechins liegt bei 210°; daraus ergiebt sich, dass Krystallwasser verschiedener Art enthalten ist.

Mit diesen Resultaten, die mit keiner der zahlreichen Catechinformeln in Einklang zu bringen waren, stimmt die von v. Kostanecki und Tambor angegebene Formel geradezu schlagend überein.



Ber. ges. H₂O 19.88. Gef. ges. H₂O 20.

Demnach sind folgende Thatsachen mit Benutzung der neuen Formel als feststehend zu betrachten:

¹⁾ Rupe, die Chemie der natürl. Farbstoffe S. 301.

Dem lufttrocknen Catechin vom Schmp. 96° kommt die Formel $C_{15}H_{14}O_6 + 4 aq$ zu.

Im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur entweichen $3 aq$; die restirende Verbindung $C_{15}H_{14}O_6 + aq$ schmilzt bei 176° .

Das letzte Krystallwassermolekül entweicht bei 100° . Das krystallwasserfreie Catechin schmilzt bei 210° .

Liebermann und Tauchert schliessen aus der Elementaranalyse des durch Acetylierung des Catechins erhaltenen Productes auf ein Diacetylcatechin der Formel: $C_{21}H_{20}O_9(COCH_3)_2$. Wie wenig zulässig dieser Schluss ist, lehrt folgende Berechnung:

Würde man annehmen, dass alle neun Sauerstoffatome, wie sie im Catechinmolekül nach Liebermann und Tauchert enthalten sind, demselben in Form von Hydroxylgruppen innewohnen, die sämtlich acetylierbar sind, so würde die Elementarzusammensetzung dieses Nonacetylcatechins gegenüber dem Diacetylcatechin folgende Verschiedenheit aufweisen:

Formel:

Diacetylcatechin . . . $C_{21}H_{20}O_9(COCH_3)_2$, C 60.00, H 4.80, O 35.20 pCt.
Nonacetylcatechin . . . $C_{21}H_{13}O_9(COCH_3)_9$, » 58.82, » 5.02, » 36.16 »

Daraus lässt sich ohne Weiteres ersehen, dass die Bestimmung der Elementarzusammensetzung keine genügenden Anhaltspunkte zur Aufstellung einer Formel zu liefern vermochte.

Es erschien nunmehr wünschenswerth, durch directe Bestimmungsmethoden die Zahl der bei der Acetylierung eingetretenen Acetylgruppen zu ermitteln; denn die anderen gebräuchlichen Behelfe, wie Acetylierung mit Chloracetylchlorid, Chloressigsäureanhydrid etc., welche die Erreichung des gleichen Zieles bezwecken, versagten in Folge der leichten Zersetzlichkeit des Catechins völlig. Zur directen Ermittlung der Acetylgruppe eignete sich einzig und allein die von Wenzel vorgeschlagene Destillationsmethode.

Die Abspaltung der Acetylgruppen wird am zweckmässigsten mit Hülfe von Schwefelsäure, die mit Wasser im Verhältnisse 11 : 8 verdünnt wurde, vorgenommen.

Bei Anwendung von höher concentrirter Säure kann schon die Entwicklung von schwefliger Säure befürchtet werden.

0.2234 g des Acetylproductes benötigten zur Neutralisation der abgespaltenen Essigsäure 23.6 ccm Natronlauge; 0.1941 g des Acetylproductes benötigten zur Neutralisation der abgespaltenen Essigsäure 20.4 g Natronlauge. — 1 ccm Natronlauge entsprach 0.003859 g NaOH.

	Berechnet für die Formel nach v. Kostanecki und Tambor $C_{15}H_9O_6(COCH_3)_5$	Berechnet für die Formel nach Liebermann und Tauchert $C_{21}H_{18}O_9(COCH_3)_2$	Gefunden
$COCH_3$	43.00 pCt.	17.2 pCt.	43.85 pCt. 43.62 »

Als eigenthümlicher Zufall mag erwähnt werden, dass die Summenformeln des Acetylcatechins nach v. Kostanecki-Tambor und Liebermann-Tauchert völlig gleich sind, und zwar $C_{25}H_{24}O_{11}$ betragen.

Das analytische Ergebniss der Acetylgruppen-Bestimmung beweist also abermals die Richtigkeit der v. Kostanecki-Tambor'schen Formel.

Eine Anzahl von Untersuchungen¹⁾ ergaben, dass bei Einwirkung starker Alkalien auf Catechin ausser dunkel gefärbten Oxydationsproducten aller Art, die in der Regel mit dem Sammelnamen »Japonsäure« bezeichnet werden, noch die Entstehung von Phloroglucin und Protocatechusäure beobachtet werden konnte.

Da sich jedoch das Catechin in alkalischer Lösung sogleich oxydirt und es deshalb zweifelhaft ist, ob nicht eines oder beide dieser Spaltungsproducte unter der Einwirkung des Luftsauerstoffes entstanden sind, wurde die Einwirkung verdünnter Alkalien auf Catechin bei Luftabschluss unter Einhaltung verschiedener Reactionsbedingungen untersucht.

Hierbei konnte lediglich die Entstehung von Phloroglucin beobachtet werden, selbst wenn man unter den verschiedensten Reactionsbedingungen arbeitet.

Zweckmässig lässt sich nach folgendem Verfahren arbeiten:

20 g Catechin wurden unter völligem Ausschluss von Luft in einer Wasserstoffatmosphäre mit 300 ccm 10-procentiger Kalilauge während mehrerer Stunden gekocht. Die im Wasserstoffstrom abgekühlte Flüssigkeit wurde nach dem Ansäuern wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Der bläulich fluorescirende Aether hinterliess, neben geringen Mengen eines bräunlichen Oeles, nach dem Abdampfen Krystalle, die nach sorgfältiger Reinigung einen Schmp. von 210—215° zeigten und sich ihren qualitativen Reactionen zufolge als Phloroglucin erwiesen.

Eigenthümlich verläuft die Einwirkung von concentrirter Ammoniakflüssigkeit auf Catechin.

¹⁾ Hlasiwetz, Ann. d. Chem. 134, 118; Etti, Monatsh. für Chem. 2, 547; Svanberg, Ann. d. Chem. 24, 215.

Aehnlich wie beim Phloroglucin kann auch beim Catechin eine Phenolhydroxylgruppe bereits bei gewöhnlicher Temperatur durch eine Aminogruppe substituiert werden. Die Aminogruppe spaltet sich jedoch durch hydrolytische Operationen sehr leicht aus der erhaltenen Verbindung in Form von Ammoniak ab.

10 g Catechin (lufttrocken) werden in 30 ccm höchst concentrirter Ammoniakflüssigkeit gelöst.

Entfernt man dann das Ammoniak sowie das Wasser im Vacuumexsiccator über concentrirter Schwefelsäure, so scheiden sich schon nach kurzem Stehen aus der syrupösen Masse kleine, nadelförmige Krystalle aus.

Die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Substanz war in Wasser sehr leicht löslich, desgleichen in verdünnten Mineralsäuren; aus diesen Lösungen fällt schon nach kurzer Zeit ein weisser, krystallinischer Niederschlag heraus, der sich als Catechin erwies. In der sauren Lösung war Ammoniumchlorid nachzuweisen.

Mit Natronlauge gekocht, erleidet diese Substanz gleichfalls eine Zersetzung unter Abspaltung von Ammoniak.

Leider konnte diese interessante Substanz bisher weder in grösserer Menge dargestellt, noch längere Zeit aufbewahrt werden. Ihre Zerfliesslichkeit und leichte Oxydationsfähigkeit verhindern überdies die Durchführung exacter Analysen.

Es konnte vorläufig nur der beim Kochen mit Alkalien in Form von Ammoniak abgespaltene Stickstoff bestimmt werden:

	I	II.
Substanz	0.8876 g	0.5930 g
Vorgelegte H_2SO_4	25.8 ccm	15.2 ccm
Zurücktitrirt mit NaOH	17.1 ccm	10.1 ccm
Daraus berechnet NH_3	3.25 pCt.	2.85 pCt.

Ohne vorläufig einen decidirten Rückschluss aus diesem Verhalten ziehen zu wollen, ist die Substitution einer Hydroxylgruppe durch eine Amidogruppe sehr wahrscheinlich gemacht.

Einwirkung von Formaldehyd auf Catechin.

Catechin condensirt sich in wässriger Lösung bei Gegenwart von Spuren von Salzsäure leicht und quantitativ mit Formaldehyd; schwieriger mit Acetaldehyd, nicht aber mit den homologen Aldehyden der Fettreihe und mit aromatischen Aldehyden. Es gleicht in diesem Verhalten dem Phloroglucin fast völlig, nur dass der Reactionsverlauf beim Catechin ein nahezu momentaner ist und demzufolge der Vorgang zur quantitativen Bestimmung sowohl von Formaldehyd, als auch von Catechin (eventuell ähnlicher Körper) sich recht wohl eignen dürfte. Folgende Arbeitsweise wurde eingehalten:

20 g Catechin (lufttrocken, mit 15 pCt. Wasser) werden in 200 ccm Wasser heiss gelöst, mit 1 ccm 5-procentiger Salzsäure und 30 ccm 40-procentiger Formaldehydlösung versetzt und eine Stunde am Wasserbade digerirt.

Fast allsogleich nach dem Formaldehydzusatze scheidet sich ein flockiger, fast weisser, amorpher Niederschlag aus. Nach dem Absaugen und Trocknen im Vacuum hinterbleibt das Reactionsproduct in einer Menge von 17 g.

Die entstandene Substanz, die auf keinerlei Weise zur Krystallisation zu bringen war, ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Aether und Chloroform.

In Alkali löste sie sich völlig auf, ohne sich jedoch bei Luftzutritt so rasch wie Catechin zu oxydiren.

16. O. Hinsberg: Ueber die Einwirkung der Benzolsulfinsäure auf Phenole und aromatische Amine.

[Aus der medicinischen Abth. des Universitäts-Laboratoriums Freiburg i. B.]
(Eingeg. am 15. December 1902; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Vor einigen Jahren habe ich in einigen in diesen Berichten erschienenen Aufsätzen mitgetheilt¹⁾, dass sich Benzolsulfinsäure mit den *o*- und *p*-Chinonen und solchen Körpern, welche chinoide Structur haben (z. B. Nitrosodimethylanilinchlorhydrat, Phenazin u. A.) zu Derivaten des Diphenylsulfons vereinigt.

Die Reaction geht nicht nur mit beständigen Chinonen, sondern auch mit solchen von statten, welche in Folge ihrer geringen Stabilität sich in wässrigen Lösungen nur ganz kurze Zeit — Bruchtheile von Secunden — halten.

So entsteht bei der Oxydation von Brenzcatechin mit Kaliumbichromat bei Gegenwart von Benzolsulfinsäure ein *o*-Dioxydiphenylsulfon, indem das zunächst aus dem Brenzcatechin entstehende, sehr wenig stabile und in Folge dessen in wässriger Lösung nur ganz

¹⁾ O. Hinsberg, Ueber einige Diphenylsulfonderivate. Diese Berichte 27, 3259 [1894]. Hinsberg, Ueber einige Derivate des Diphenylsulfons etc. Diese Berichte 28, 1315 [1895]. Hinsberg und Himmelschein, Ueber Benzolsulfinsäure als Reagens. Diese Berichte 29, 2020 [1896]. Hinsberg, Ueber Benzolsulfinsäure als Reagens. Diese Berichte 30, 2804 [1897].