

verd. Aceton krystallisieren derbe, zugespitzte Nadeln, Schmp. gleichfalls 97°

Die Bestimmung des Wassers erfolgte 24 Stdn. nach der Isolierung.
1.5134 g Sbst.: nach 10 Tagen über Schwefelsäure 0.1703 g Verlust.
Ber. 2 H₂O 10.85. Gef. 2 H₂O 11.25.

Aus Chloroform krystallisieren auf Zusatz trocknen Äthers aus der leicht getrübbten Mischung harte, anscheinend aus flachen Nadelchen zusammengesetzte Warzen, die, wiederholt umkrystallisiert, bei 176—177° (Heidelberger und Jacobs: 183—183.5°) schmelzen. In Schwefelsäure (D. 1.84) farblos mit blauer Fluorescenz löslich, die beim Verdünnen mit Wasser schwindet.

0.1129 g Sbst.: 0.3193 g CO₂, 0.0814 g H₂O.
C₁₉H₂₄ON₂ (296.3). Ber. C 76.99, H 8.16.
Gef. • 77.16, » 8.07.

α_D^{20} in absolutem Alkohol ($c = 1.0196$) + 151.0° (Heidelberger und Jacobs: α_D^{24} [$c = 0.991$] + 183.7°).

Das Gemisch dieses Phenoles mit Hydrocuprean (173°) und auch mit Desoxy-hydrocuprein (182°) zeigte starke Senkung des Schmelzpunktes. Nach Sintern gegen 138—140° erfolgte Schmelzen bei 148—150° resp. 150—155°.

In Natronlauge gelöst und mit schwachem Bromwasser überschichtet, bildet sich ein olivgrünlich-grauer Ring, beim Mischen eine graue, etwas rötliche Trübung, die nach Zusatz von etwas mehr Bromwasser verschwindet und einer grünlichgelblichen Farbe Platz macht, wobei eine verhältnismäßig starke blaue Fluorescenz auftritt.

Hamburg, Chem. Abt. des Inst. für Schiffs- und Tropenkrankheiten.

**144. Karl Freudenberg, Otto Böhme
und Alfred Beckendorf: Raumisomere Catechine.
(7. Mitteilung über Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen.)**

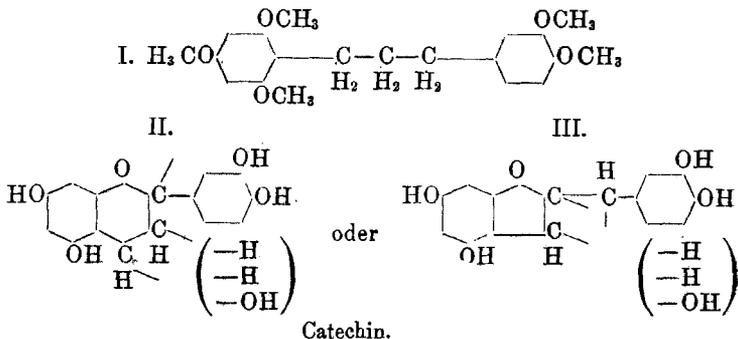
[Aus den Chem. Laboratorien der Universität Kiel
und der Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. Februar 1921.)

Die Catechine sind krystallinische Polorogucin-Abkömmlinge, die überaus leicht in amorphe Gerbstoffe übergehen und ohne Zweifel vielen natürlichen Gerbstoffen zugrunde liegen. Der Hauptvertreter dieser Klasse, das Gambir-Catechin, läßt sich nach einer Vorschrift von Kostanecki und Lampe¹⁾ durch Methylierung, Reduk-

¹⁾ B. 40, 720 [1907].

tion und erneute Methylierung in eine schön krystallisierte Verbindung überführen, die der eine von uns unlängst mit synthetisch bereitetem 2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy- α,γ -diphenylpropan (I.) identifizieren konnte¹⁾. Damit war bewiesen, daß diesem Catechin (II. oder III.) dasselbe Kohlenstoffgerüst zukommt wie dem Quercetin und Cyanidin, als deren Reduktionsprodukt es aufzufassen ist:



Dem genannten, aus der indisch-malaisischen Liane *Uncaria gambir* stammenden Catechin steht außerordentlich nahe das Catechin der indischen Gerber-Akazie (*Acacia catechu*), das A. G. Perkin Aca-Catechin genannt und als eine vom Gambir-Catechin verschiedene Verbindung erkannt hat²⁾. Die im Folgenden mitgeteilten Versuche sind mit Aca-Catechin angestellt worden, das wir aus dem von A. G. Perkin verwendeten hellen Akazien Catechu (Kath) bereitet haben³⁾. Das gleiche Catechin trafen wir in geringer und sehr wechselnder Menge im käuflichen Pegu-catechu an⁴⁾.

Der Abbaueversuch nach Kostanecki und Lampe führte am Aca-Catechin zu dem gleichen α,γ -Diphenyl-propan-Derivat (I.) wie aus Gambir-Catechin. Dabei ist es einerlei, ob man die Tetra- oder Penta-methylcatechine reduziert. Die Identität mit dem synthetischen Produkt wurde durch die kristallographische Messung bestätigt, für die wir Hrn. Dr. Steinmetz zu großem Danke verpflichtet sind. Demnach

¹⁾ B. 53, 1416 [1920].

²⁾ A. G. Perkin und E. Yoshitake, Soc. 81, 1160 [1902]; Perkin, Soc. 87, 398 [1905].

³⁾ Wir danken Hrn. A. G. Perkin für die Übersendung einer Probe seines »Kath«. Hrn. Dr. Dekker in Nymegen sind wir für die freundliche Vermittlung zu Dank verpflichtet.

⁴⁾ Über die verschiedenen Catechin-Arten vergl. A. G. Perkin und A. E. Everest, *The natural organic colouring matters*, London 1918, S. 463 und Freudenberg, *Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe*, Berlin 1920, S. 115 ff.

kommen für das Aca-Catechin dieselben Formeln (II. und III.) in Betracht, wie für das Gambir-Catechin, und es lag die schon früher ausgesprochene Vermutung nahe, daß diese Stoffe raumisomer sind¹⁾. Dies hat sich bestätigt. In Alkohol verschiedener Konzentration ist die Drehung allerdings so wenig auffällig, daß sie wohl aus diesem Grunde bisher übersehen wurde²⁾. In wäßrigem Aceton oder in Form ihrer Derivate zeigen die Catechine dagegen starke Ablenkungen. Das Gambir-Catechin dreht nach rechts und ist einheitlich; das zeigt sich am deutlichsten an der Pentacetylverbindung, die sich durch einmalige Krystallisation fast ohne Verluste in schönen Prismen von konstantem Drehungswert (+ 40.6°) gewinnen läßt. Das Aca-Catechin erwies sich dagegen als ein Gemisch von 2 Catechinen. Aus der Acetylverbindung, die im Rohzustande etwa 13° nach links dreht, wurde unter großen Verlusten eine hochschmelzende inaktive Fraktion herausgesondert. Im Folgenden wird ein Überblick über diese Acetylverbindungen gegeben:

Pentacetyl-Gambir-Catechin	$[\alpha]_D = + 40.5^{\circ}$	Schmp. 132° ³⁾
» -Aca-Catechin, Rohprodukt	» = ca. -13°	» • gegen 156°
» » » , inaktiver		
Anteil	» = 0°	» 165°

Daß alle 3 Catechine sterisch zusammengehören, lehrt folgender Versuch: Wenn die rohe Acetylverbindung aus Aca-Catechin mit einem Drittel Gewichtsteil Acetyl-Gambir-Catechin vermischt wird, entsteht ein inaktives Gemenge, das bei etwa 150° höchst unscharf schmilzt; einmal aus Alkohol umkrystallisiert, geht es jedoch mit einer Ausbeute, die der Summe der Anteile entspricht, in das inaktive Acetylderivat vom Schmp. 165° über, das demnach ein Racemat ist. Das gleiche hochschmelzende Acetyl-catechin läßt sich durch Acetylierung eines optisch inaktiven Gemenges der natürlichen Catechine mit besonders guter Ausbeute gewinnen. Die Benzoylverbindungen zeigen völlig analoge Verhältnisse. Während also Gambir-Catechin nahezu reines Rechts-Catechin ist, liegt im Aca-Catechin ein Gemenge vor von Rechts- mit überwiegendem Links-Catechin, oder, was dasselbe ist, von Racemat mit Linksform. Gambir-Catechin wird durch anhaltendes Erhitzen in wäßriger Lösung teilweise racemisiert. Neben einem krystallisierten Gemische von *d,l* und *d*-Catechin werden dabei erhebliche Mengen eines sirupösen Catechin-Gemenges erhalten.

¹⁾ B. 53, 1417 [1920].

²⁾ Eine Ausnahme findet sich bei R. Schön, Dissertat., Gießen 1920, S. 30. Näheres weiter unten.

³⁾ Sämtliche Schmelzpunktangaben dieser Abhandlung sind korrigiert.

Im Catechin kommen zwei asymmetrische Kohlenstoffatome vor, deshalb sind weitere Raumisomere zu erwarten. Vermutlich ist, damit das von A. G. Perkin und E. Yoshitake als Begleiter des Gambir-Catechins entdeckte »Catechin c« zu erklären. Die erwähnten amorphen Catechin-Gemische, die auch im Kath und Pegu-Catechu vorkommen, dürften gleichfalls dahin gehören.

Diese Feststellungen erlauben den Schluß, daß in *Uncaria gambir* reines *d*-Catechin, in *Acacia catechu* reine Links-Form vorkommt. Bei der Entdeckung des Catechins vor gerade 100 Jahren¹⁾ und auch späterhin, hatten die Forscher infolge der derben Behandlung der Drogen am Gewinnungsorte stets Gemische von Racemat mit *d*- oder *l*-Catechin in Händen, und der Unterschied der Catechine verschiedener Herkunft blieb verborgen. Später wurde die Gewinnung des »Gambirs« insbesondere in Niederländisch-Indien nach europäischen Extraktionsverfahren derart verfeinert, daß aus guten Drogen, wie Indragiri- und Asahan-Gambir, reines, unverändertes *d*-Catechin gewonnen wird. Dieses optisch-aktive Catechin hat Kostaneckis Untersuchungen ausschließlich zugrunde gelegen.

Überhaupt läßt sich aus *Uncaria* leichter ein unveränderter Extrakt gewinnen, weil er aus leichten Pflanzenteilen, Blättern und Zweigen, bereitet wird. Bei *Acacia* dagegen muß das Kernholz ausgekocht werden, was eine viel energischere Behandlung erfordert. Infolgedessen wird das ursprünglich vorhandene *l*-Catechin größtenteils zu amorphem Catechu-Gerbstoff kondensiert, während der Rest zum Teil in amorphes und racemisches Catechin umgelagert wird.

Das nunmehr durch Mischung der Naturstoffe zugängliche *d,l*-Catechin werden wir unseren synthetischen Versuchen zugrunde legen.

Versuche.

Bereitung von Aca-Catechin.

Während aus A. G. Perkins »Kath«, das ein besonders helles Pegu-Catechu ist, 20—25 % krystallinisches Catechin gewonnen werden können, enthält das Pegu-Catechu des Handels nach unseren bisherigen Erfahrungen nur bis zu 6 % isolierbares Catechin. Um diese Ausbeute zu erhalten, müssen Drogen mit erdigem Bruch ausgewählt werden; kolophonium-artig brechendes Material enthält überhaupt kein krystallisierbares Catechin. Zur Prüfung der Drogen und Gewinnung kleiner Substanzmengen wurde folgendermaßen verfahren:

¹⁾ Runge, *Materien zur Phytologie*, 1821. Nach Dekker, *Gerbstoffe*, Berlin 1913, S. 368.

20 g gemahlene Catechu werden mit 10 ccm Aceton verrieben und mit 100 ccm Äther versetzt. Nach einigen Minuten wird die trübe Flüssigkeit abgossen und der Bodensatz erneut auf die gleiche Weise behandelt. Die vereinigten Abgüsse werden mit Äther auf 300 ccm verdünnt, filtriert und eingengt. Zuletzt werden 50 ccm Wasser zugesetzt, um im Vakuum zum größten Teile abgedampft zu werden. Wenn alles organische Lösungsmittel übergetrieben ist, wird auf 100 ccm aufgefüllt, mit wenig neutralem Bleiacetat versetzt, filtriert, mit Schwefelwasserstoff entbleit, im Vakuum eingengt und 24 Stdn. zur Krystallisation hingestellt.

Methylierung von Aca-Catechin.

4 g (lufttrocken; = 3.4 g wasserfrei) werden in 25 ccm Alkohol gelöst, mit 10 ccm Dimethylsulfat und, in gelinder Wärme, im Laufe von 3 Min. mit 20 ccm 50-proz. Kalilauge versetzt. Sobald die Erwärmung nachläßt, wird die alkalische Lösung mit 400 ccm Wasser verdünnt. Der Niederschlag erstarrt alsbald, die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 4 g.

2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy- α,γ -diphenyl-propan (I).

Das rohe Tetramethyl-Aca-Catechin wird nach Kostanecki und Lampe¹⁾ reduziert und methyliert. Wie bei der entsprechenden Verarbeitung des Gambir-Catechins fand sich, daß Kostanecki und Lampe den Schmelzpunkt des Propanderivates mit 83—84° etwas zu niedrig angegeben haben, und daß er durch die früher beschriebene Reinigung²⁾ auf 87—88° steigt. Bei dieser Temperatur schmilzt auch das synthetische Produkt. Das Gemisch mit diesem zeigt denselben Schmelzpunkt³⁾. Pentamethyl-*d*-catechin verhielt sich bei der Reduktion ebenso.

Zur kristallographischen Untersuchung diente das früher beschriebene synthetische Präparat und die aus Tetramethyl-*d*-catechin bereitete, im Folgenden »natürliches Präparat« genannte Substanz. Hr. Dr. Steinmetz teilt darüber mit:

»Monoklin prismatisch; $a : b : c = 0.7599 : 1 : 0.7735$; $\beta = 93^\circ 57'$.

Beobachtete Formen: $b(010)$, $m(110)$, $c(001)$, $q(101)$, $s(102)$.

¹⁾ B. 40, 720 [1907]. 1 Tl. Methyläther und 8 Tle. Natrium werden auf dem Wasserbade langsam in mehreren Portionen mit 120 Volumteilen absolutem Alkohol versetzt.

²⁾ B. 53, 1427 [1920].

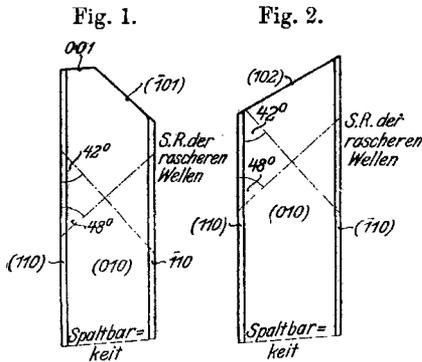
³⁾ Diese Angaben mitsamt dem nachfolgenden kristallographischen Vergleich genügen als Entgegnung auf die von M. Nierenstein (Soc. 117, 971, 1151 [1920]; C. 1920, III 843; 1921, I 250) geäußerten Zweifel an der Identität dieser Substanzen. Nierenstein stützt sich auf den irrümlichen Schmelzpunkt 83—84°. Die Folgerungen und Versuche, die er daran anschließt, bedürfen der Revision.

Die Substanz krystallisiert aus Alkohol, Methylalkohol, Glykol, Isobutylalkohol, Ligroin, Ameisensäure in prinzipiell der gleichen Kombination; es ist immer eine langprismatisch entwickelte, stets auf m gestreifte $\{001\}$ -Zone vorhanden, in der in der Regel (010) vorherrscht. Am relativ besten scheint sich die Substanz aus Methylalkohol und Ameisensäure abzuscheiden; die Länge der Krystalle kann dann bis zu 1 cm betragen, ihre Dicke beträgt aber stets nur Bruchteile eines Millimeters.

Die Substanz lag in synthetischen und natürlichen Präparaten vor; die Identität der beiden geht aus folgender Tabelle hervor:

	Mittelwert	Messung am			
		synthet. Präparat aus		natürl. Präparat aus	
		Alkohol	Ligroin	Alkohol	Ligroin
$(110) : (010)$	$52^{\circ}50'$	$52^{\circ}10' - 53^{\circ}20'$	—	$52^{\circ}05' - 53^{\circ}23'$	—
$\{001\} : \{001\}$	$86^{\circ}3'$	$85^{\circ}58'$	86°	$86^{\circ}4'$	86°
$\{001\} : \{101\}$	$47^{\circ}31'$	—	$46\frac{1}{2}^{\circ} - 47\frac{1}{2}^{\circ}$	$47^{\circ}31'$	$47 - 48^{\circ}$
$\{001\} : (102)$	$60^{\circ}41'$ (ber.)	$60 - 61^{\circ}$	$60 - 61^{\circ}$	$60 - 61^{\circ}$	$60 - 61^{\circ}$

(Fettgedruckte Zahlen: Messungen am Goniometer),
 (Nicht fettgedruckte Zahlen: Messungen im Mikroskop).



An dem synthetischen Präparat aus Alkohol fand sich als Endfläche vorwiegend s (Fig. 2), nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin fanden sich Krystalle mit s und solche mit c und e' (Fig. 1); an den natürlichen Krystallen trat beim Krystallisieren aus Alkohol oder Ligroin vorwiegend die Endigung von c und e' , seltener die von s auf. Nach der c -Fläche ist an beiden Präparaten, synthetischen wie natürlichen, eine nicht sehr vollkommene, aber deutliche Spaltbarkeit vorhanden, die die Mehrzahl der Kryställchen als nahezu senkrecht begrenzt erscheinen läßt. Die Auslöschungsschiefe bildet in beiden Präparaten 42° bzw. 48° mit der Längsrichtung; bei beiden ist die 48° mit der c -Achse bildende die Schwingungsrichtung der rascheren Welle.

An der Identität des synthetischen und natürlichen Körpers kann vom kristallographischen Standpunkt aus nicht gezweifelt werden.

Die Pentacetyl-catechine.

5 g lufttrockenes Gambir-Catechin, das mit Bleiacetat gereinigt war, wurden in 20 ccm wasserfreiem Pyridin und 25 ccm Essigsäure-

anhydrid gelöst und nach 2 Stdn. durch Einwerfen von kleinen Eisstücken als Pentacetylverbindung zur Krystallisation gebracht (6 g). Das Rohprodukt, das nicht trocken zu sein braucht, wurde aus 30—40 ccm heißem, 96-proz. Alkohol, der einige Tropfen Essigsäure enthält, umkrystallisiert und schmolz entsprechend früherer Angabe¹⁾ bei 132°. $[\alpha]_D^{17}$ in Acetylen-tetrachlorid = $\frac{2.000 + 6.29}{0.2000 \cdot 1.55} = + 40.6^\circ$.

Nach erneuter Umkrystallisation änderten sich diese Konstanten nicht. Eine Probe käufliches Gambir-Catechin wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser in 3 Fraktionen zerlegt. Sie ergaben alle die gleichen Acetylderivate, für eine isomere Beimengung wurden keine Anzeichen gefunden.

Die Acetylierung von Aca-Catechin verlief ebenso, aber die Ausbeute war nicht ganz so günstig. Der Schmelzpunkt des mehrmals aus Alkohol umkrystallisierten, farblosen Produktes lag sehr unscharf bei 156°; die Drehung betrug in 10-proz. Lösung in Acetylen-tetrachlorid im allgemeinen 11—13° nach links, in einem Falle wurde eine Krystallfraktion von $[\alpha]_D = - 20.5^\circ$ erhalten.

Eine Probe (—11°) wurde in wenig Chloroform gelöst und mit Methylalkohol zur Krystallisation gebracht. Dies Verfahren wurde 7-mal wiederholt, wobei das Gewicht auf $\frac{1}{4}$ zurückging. Der Schmelzpunkt stieg von Fall zu Fall, während die Drehung sich immer mehr dem Nullpunkt näherte. Schließlich wurde ein optisch-inaktives Präparat erhalten, das scharf bei 165° schmolz.

0.3240 g Pentacetyl-Aca-Catechin (—20.5°, Schmp. 156—159°) wurden mit 0.1640 g Pentacetyl-Gambir-Catechin (+ 40.6°, Schmp. 132°) gemischt. In der Schmelzpunktscapillare sinterte das Gemisch von 137° an und schmolz bei etwa 150° zu einer trüben Flüssigkeit. Durch einmalige Krystallisation aus Alkohol wurde aber in quantitativer Ausbeute das inaktive Acetat vom Schmp. 165° erhalten, das identisch war mit dem aus Aca-Catechin herauskrystallisierten (Misch-Schmelzpunkt). Dasselbe Acetat ließ sich durch Acetylierung von *d*, *l*-Catechin (s. unten) bereiten.

5 g Gambir-Catechin wurden 8 Stdn. in der 50—100-fachen Menge einer Kochsalz-Lösung bei 100—103° gekocht, durch 18-stündige Extraktion in Äther übergeführt und aus wenig Wasser krystallisiert. Neben viel sirupösen Anteilen wurden 2.5 g krystallinisches Catechin zurückgewonnen, das sich als ein Gemisch von *d*- mit *d*, *l*-Catechin erwies. Denn nach der Acetylierung wurde außer Pentacetyl-*d*-catechin eine reichliche Fraktion von geringerem Drehungswerte (+ 14°) und dem Schmelzpunkte 150—154° erhalten.

¹⁾ Liebermann und Tauchert, B. 13, 695 [1880]; Kostanecki und Tambor, B. 35, 1868 [1902].

Die Pentabenzoyl-catechine¹⁾.

2 g entwässertes Gambir-Catechin wurden in 8 ccm Pyridin gelöst und langsam unter starker Kühlung mit 8 ccm Benzoylchlorid versetzt. Nach 3-stündigem Stehen bei 20° wurde erst Eis, dann viel Wasser zugesetzt. Dabei schied sich ein Öl aus, das nach Entfernung der überstehenden Flüssigkeit mit Wasser gewaschen und in Äther aufgenommen wurde. Diese Lösung wurde nacheinander mit Natriumcarbonat-Lösung, verdünnter Schwefelsäure und Wasser geschüttelt. Dann wurde der Äther verjagt, der Rückstand in wenig Aceton gelöst und heiß mit dem halben Volum Alkohol versetzt. Beim Erkalten fielen in vorzüglicher Ausbeute kleine, derbe Nadeln aus, die bei 170—172° schmelzen. Wenn die Krystallisation infolge zu reichlicher Zugabe von Alkohol zu rasch erfolgt, so zeigen die alsdann weniger gut ausgebildeten Krystalle einen um fast 20° tieferen Schmelzpunkt. Derselbe läßt sich aber leicht durch erneute, vorsichtige Krystallisation auf den höheren Wert steigern. In Acetylen-tetrachlorid ist $[\alpha]_D^{18} = \frac{1.3900 \cdot + 8.58}{0.1390 \cdot 1.55} = + 55.4^\circ (\pm 0.5)$.

0.2314 g Sbst.: 0.6308 g CO₂, 0.0896 g H₂O.

C₃₀H₂₄O₁₁ (810.52). Ber. C 74.06, H 4.23.

Gef. » 74.37, » 4.33.

Aus Aca-Catechin wurde ein entsprechendes Benzoylderivat erhalten, das nach 2-maliger Krystallisation unscharf bei 177—179° schmolz und 19° nach links drehte. Das nach Maßgabe der Drehungswerte bereitete inaktive Gemisch schmolz ebenso; nach einmaliger Krystallisation aus Aceton und Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 185° und änderte sich nicht bei der Wiederholung der Krystallisation. Das Produkt war inaktiv.

Die freien Catechine.

Den Angaben der Literatur²⁾ über den Schmelzpunkt und den Wassergehalt des Gambir-Catechins ist nichts zuzufügen. Die weiter unten zusammengestellten optischen Werte sind aus folgendem Beobachtungsmaterial berechnet:

Gesamtgew. d. Lösg. $\times \alpha$		
angew. Sbst. (wässerrfrei) \times spez. Gew. \times Länge in dm		
1.	$\frac{20.00 \cdot - 0.07}{1.801 \cdot 0.83 \cdot 2}$	2. $\frac{23.01 \cdot + 0.32}{2.071 \cdot 0.965 \cdot 1}$
	3. $\frac{18.62 \cdot + 0.83}{1.677 \cdot 0.839 \cdot 1}$	
	4. $\frac{19.22 \cdot + 1.50}{1.730 \cdot 0.975 \cdot 1}$	5. $\frac{50.00 \cdot + 0.33}{0.449 \cdot 1 \cdot 2}$

¹⁾ Vergl. Perkin, Yoshitake, l. c. 1176.

²⁾ Perkin und Everost, l. c., vergl. d. Tabelle auf S. 1212.

In 0.8-proz. Lösung in 96-proz. Alkohol war im 2-dm-Rohr keine Drehung zu erkennen.

Aca-Catechin dreht in 50-proz. Aceton nach links, aber nur etwa halb so stark wie Gambir-Catechin. Ein aus beiden bereitetes inaktives Gemisch ist in Wasser schwerer löslich als die aktiven Komponenten.

0.7656 g lufttrocknes, aus Wasser krystallisiertes Racemat verlor bei 100° und 21 mm Druck über P_2O_5 0.1204 g Wasser. $C_{15}H_{14}O_6$, 3 aq. Ber. H_2O 15.70. Gef. H_2O 15.73.

In der folgenden Übersicht sind die im Laufe der Untersuchung ermittelten Konstanten von *d*- und *d, l*-Catechin zusammengestellt. Die von A. G. Perkin mit E. Yoshitake sowie A. E. Everest für das nunmehr als Gemisch erkannte Aca-Catechin angegebenen Schmelzpunkte stimmen in mehreren Fällen mit den hier für das *d, l*-Catechin ermittelten Werten überein, in anderen Fällen bleiben sie etwas hinter diesen zurück. Kostaneckis sämtliche Angaben beziehen sich auf das *d*-Catechin.

	Krystallwasser	$[\alpha]_D^{17-18^\circ}$	Schmelzpt. (korr.)
<i>d</i> -Catechin (Gambir-Catechin) $C_{15}H_{14}O_6$	4 aq	1. — 0.47° (± 0.03 ; 9-proz. Lsg. 96-proz. Alkohol) 2. + 3.7° (± 0.5 ; » » 50- » ») 3. + 11.0° (± 0.6 ; » » käufll. Aceton) 4. + 17.1° (± 0.5 ; » » 50-proz. ») 5. + 18.4° (± 0.9 ; 0.9-proz. » Wasser)	wasserhaltig gegen 95°; wasserfrei gegen 177°.
<i>d, l</i> -Catechin	3 aq.	0°	wasserhaltig: sintort über 100°, schmilzt bei 216—218° unter Zersetzung. Wasserfrei: ebenso, aber ohne Sintern
Pentacetyl- <i>d</i> -catechin		+ 40.6° (± 0.6 ; 10-proz. Acetylentetrachlorid)	132°
Pentacetyl- <i>d, l</i> -catechin		0°	165°
Pentabenzoyl- <i>d</i> -catechin		+ 55.4° (± 0.5 ; 10%; »)	170—172°
Pentabenzoyl- <i>d, l</i> -catechin		0°	185°

Das von R. Schön¹⁾ beschriebene optisch-aktive Catechin unbekannter Herkunft zeigt in 1-proz. wässriger Lösung $[\alpha]_D = \frac{100 \cdot -0.23}{1.1.1}$

¹⁾ l. c.

= - 23°; in 1.3-proz. alkoholischer Lösung $\frac{100 \cdot -0.22}{1.3 \cdot 0.8 \cdot 1} = -21^{\circ}$

Der erste Wert könnte auf ein ziemlich reines *l*-Catechin schließen lassen; dem widerspricht aber die zweite Zahl, da *l*-Catechin in Alkohol nicht wahrnehmbar dreht. Deshalb ist vorerst ein Urteil über Schöns Catechin nicht möglich.

Beide Catechine geben in verdünnter wäßriger Lösung (warm bereitet und rasch abgekühlt) mit 1/2-proz. Leimlösung milchige Fällungen. Es sei hier erwähnt, daß auch Brasilin und Hämatoxylin eine starke Leim-Reaktion zeigen. Diese beiden, den Catechinen nahestehenden Naturstoffe sind gleichfalls optisch-aktiv¹⁾.

145. R. Stollé und H. Knebel: Über eine neue Darstellungswise von Cumarandionen.

(Eingegangen am 15. März 1921.)

Aryl-oxalsäurechloride sind durch Einwirkung von Phenolen²⁾ auf überschüssiges Oxalylchlorid leicht zu erhalten und, soweit nachstehend beschrieben, unter vermindertem Druck unzersetzt destillierbar.

Aluminiumchlorid wirkte auf Phenyl-oxalsäurechlorid³⁾ in Schwefelkohlenstoff-Lösung so ein, daß neben Salicylsäure wenig *o*-Oxybenzoyl-ameisensäure nach Zersetzung der Reaktionsprodukte mit Wasser erhalten wurde; dem entsprach die Entwicklung von viel Kohlenoxyd und wenig Chlorwasserstoff. Die Untersuchung der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf weitere Aryl-oxalsäurechloride ergab dann, daß die Ausbeute an den entsprechend substituierten *o*-Oxybenzoyl-ameisensäuren bzw. Cumarandionen um so besser war, je beständiger die letzteren waren, und daß diese Beständigkeit den Gesetzmäßigkeiten entspricht, die K. v. Auwers⁴⁾ für die Festigkeit des Cumaranon-Ringes aufgestellt hat, die »durch Substituenten in *meta*-Stellung zum Sauerstoff erhöht, durch *ortho*- und *para*-ständige Substituenten dagegen geschwächt wird«. Er erinnert zugleich an »die Sonderstellung, die das *symm. m*-Xylenol bei der Friedel-Craftsschen Synthese und anderen Reaktionen einnimmt«.

¹⁾ J. Herzog, J. Pollak und W. Kluger, M 27, 743 [1906]. Brasilin: $[\alpha]_D = +128^{\circ}$ (4% in 96-proz. Alkohol); Hämatoxylin: $+93^{\circ}$ (1% in Wasser; Perkin und Everest, l. c., S. 364).

²⁾ Hrn. Dr. F. Raschig danken wir auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung der zu der vorliegenden Untersuchung benötigten Phenole.

³⁾ Vergl. B. 47, 1131 [1914].

⁴⁾ B. 49, 810 [1916]; A. 421, 59 und 108 [1920].