

118. K. Feist und A. Futtermenger: Über die optische Aktivität des Catechins.

[Mitteilung aus d. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 27. Februar 1922.)

Nachdem von K. Feist und R. Schön¹⁾ gefunden war, daß Catechin optisch aktiv sein kann, hat K. Freudenberg²⁾ verschiedene Catechine auf ihr optisches Verhalten geprüft und darzulegen versucht, weshalb das Drehungsvermögen einer schon so lange bekannten und eingehend untersuchten Substanz unerkannt bleiben konnte. Man kann wohl annehmen, daß die verschiedenen früheren Catechin-Forscher auch oft geprüft haben, ob diese Natursubstanz optisch aktiv sei, zumal die von diesen aufgestellten Konstitutionsformeln meist asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten. Eine Erklärung für diese rätselhafte Beobachtung konnten Feist und Schön zunächst nicht geben. Sie konstatierten nur die Tatsache, daß ein einziges damals von ihnen untersuchtes Catechin (Catechin »Schön«) optische Aktivität zeigte. Über die Herkunft der Catechuprobe, woraus es bereitet war, konnten keine Angaben gemacht werden.

Die Frage der Aktivität des Catechins und die Zahl der möglichen Isomeren wird aber von Wichtigkeit sein für die Aufstellung einer endgültigen Konstitutionsformel.

K. Freudenberg hat aus der Art des Drehungsvermögens vom Catechin »Schön« die Abstammung zu ermitteln versucht. Er kommt zu dem Schlusse, daß es sich nach dem Drehungswert der wäßrigen Lösung um ziemlich reines *l*-Catechin handeln könne, wenn dem nicht die auch in Alkohol beobachtete Aktivität, die einen ähnlichen Drehungswert ergab, widerspräche, da nach seinen Beobachtungen Catechin in Alkohol nicht wahrnehmbar dreht.

Zur Aufklärung dieses Widerspruches haben wir das optische Verhalten dieses Catechins in verschiedenen Lösungsmitteln einer erneuten Prüfung unterzogen und uns 3 weitere Catechuproben verschafft, aus denen wir Catechin nach den Angaben von Clauser³⁾ bereitet haben. Nur 2 der Proben lieferten krystallisiertes Catechin, die dritte nur wenig amorphen Gerbstoff. Die Abstammung ließ sich nur von Probe III ermitteln.

Mit den Präparaten wurden folgende Untersuchungen angestellt:

¹⁾ Ar. 258, 317 [1920].

²⁾ B. 54, 1204 [1921]; Z. Ang. 34, 247 [1921].

³⁾ B. 36, 103 [1903].

Optische Prüfung der unveränderten Catechine:

	I. Catechin (Münden)	II. Catechin (Pegu, Aca) (Cäsar und Loretz)	III. Catechin (»Schön«)
Lösungsmittel: Wasser, 1 g Substanz zu 100 ccm gelöst, 1-dm-Rohr	Nicht bestimmbar	Nicht bestimmbar	Linksdrehung wahrnehmbar
Lösungsmittel: Alkohol von 96 ^o / _o , 1 g Substanz zu 100 ccm gelöst, 1-dm-Rohr	0	0	-0.2 ^o bis -0.4 ^o
Lösungsmittel: Aceton, $d^{15} = 0.800$, oder gleiche Raumteile Aceton und Wasser, 1 g Substanz zu 100 ccm gelöst, 1-dm-Rohr	0	0	-0.3 ^o

Wir haben also bei keiner der beiden neuen Catechinproben optische Aktivität beobachten können, gleichgültig, ob Alkohol, Aceton oder wäßriges Aceton als Lösungsmittel Verwendung fand; beim Catechin »Schön« dagegen den ursprünglichen Befund, die Drehung sowohl in wäßriger, als auch in alkoholischer Lösung bestätigt.

In wäßriger Lösung wurde der Unsicherheit halber diesmal kein Wert angegeben, wenn auch eine Linksdrehung unverkennbar war. Auch die in Aceton und wäßrigem Aceton gefundene Zahl ist ein Mittelwert, der sich aus zahlreichen voneinander abweichenden Ablesungen ergab. Besonders groß waren die Abweichungen in Alkohol. Die Grenzzahlen wurden deshalb angeführt. Schön hatte einen Mittelwert aus vielen Ablesungen berechnet.

Wie schon früher hervorgehoben, legen wir aber auf die Zahlen an sich geringeren Wert, den größeren auf die Tatsache der zum ersten Male festgestellten optischen Aktivität eines Catechins.

Den Grund für das Ausbleiben der Drehung bei I und II erblicken wir darin, daß es nur selten gelingt, Catechin-Lösungen von solcher Klarheit zu erhalten, die es gestatten, eine Lichtdifferenz zu erkennen.

Nur sehr verdünnte Lösungen von reinem Catechin sind überhaupt der Beobachtung zugänglich. Wir konnten über eine 1-proz. Lösung in Alkohol nicht hinausgehen. In Wasser liegen die Verhältnisse noch ungünstiger, da die Schwerlöslichkeit des Catechins in Wasser mit seiner Reinheit zunimmt. Schon eine heiß bereitete, 1-proz., wäßrige Lösung krystallisiert bei 15^o aus. Unreines Catechin ist in Wasser leichter löslich. Die Lösungen gestatten aber keine Beobachtungen.

Exakte Werte findet man, wenn die Hydroxylgruppen des Catechins durch Veresterung oder Verätherung geschützt

werden. Auf diesem Wege war es auch gelungen, die Aktivität des der Beobachtung bisher unzugänglichen Eichenrinden-Gerbstoffs ¹⁾ durch sein Methylderivat festzustellen.

Zu den exakten Beobachtungen wurden die Acetylderivate nach der Angabe von K. Freudenberg hergestellt.

Optische Prüfung der acetylierten Catechine:

Schmelzpunkte der Acetylderivate:

I. Catechin (Münden)	II. Catechin (Pegu) (Cäsar und Loretz)	III. Catechin (»Schön«)
132°	156–160°	129–132°

Freudenberg fand:

Gambir-Catechin	Aca-, Pegu-Catechin
132°	156° unscharf

Lösungsmittel: Acetylen-tetrachlorid, 1-dm-Rohr.

I. Catechin (Münden)	II. Catechin (Pegu) (Cäsar und Loretz)	III. Catechin (»Schön«)
2 g, zu 100 ccm gelöst: + 0.7° [α] _D ¹⁵ = + 35°	5 g, zu 100 ccm gelöst: – 0.65° [α] _D ¹⁵ = – 13°	5 g, zu 110 ccm gelöst: – 1.5° [α] _D ¹⁵ = – 30°

Freudenberg fand:

Gambir-Catechin	Aca-, Pegu-Catechin
[α] _D ¹⁷ = + 40.6°	[α] _D ¹⁷ = – 11° bis – 13°

Aus der Untersuchung der Acetylderivate geht hervor, daß in der Tat auch die Catechine I und II optisch aktiv sind, daß aber aus den vorher genannten Gründen das Drehungsvermögen der unveränderten Catechine nicht erkannt werden konnte. Legt man die von Freudenberg angegebenen Drehungswerte zugrunde, so liegt im Catechin I ein ziemlich reines Gambir-Catechin, im Catechin III (»Schön«) ein etwas weniger reines *l*-Catechin und im Catechin II ein ausgesprochenes Pegu-Catechin (*l* + Racemat) vor.

Um ein Catechin mit Sicherheit auf optische Aktivität zu prüfen, wird man es daher in einen Ester oder Äther zu verwandeln haben.

¹⁾ loc. cit.