

Beiträge zur Kenntniss des Catechins.

Von C. Etti.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1881.)

Im Jahre 1876 veröffentlichte ich die Resultate einer Untersuchung über Catechin¹, bei welcher Gelegenheit von mir über die Constitution desselben eine Vermuthung ausgesprochen wurde, welche sich auf Resultate gründete, die ich bei Behandlung des Catechins mit schmelzendem Kaliumhydrat erhalten hatte, wobei Protocatechusäure und Phloroglucin gebildet worden waren. Seitdem belehrte mich das Verhalten der zwei Gerbsäuren, Kinoïn,² und Eichenrindengerbsäure,³ dass bei dieser Operation Protocatechusäure und Phloroglucin als secundäre Produkte auftreten können.

Zugleich hat A. Gautier⁴ in den letzten Jahren in mehreren Publicationen darauf aufmerksam gemacht, dass ihm verschiedene Catechine, die in ihrem Schmelzpunkte und Kohlenstoffgehalt, so wie in ihrer Löslichkeit in Wasser differiren, vorgekommen seien. Diese Wahrnehmungen veranlassten mich, eine nochmalige Untersuchung des Catechins vorzunehmen, das zu diesem Zwecke aus zwei von verschiedenen Pflanzen herrührenden Drogen dargestellt wurde, nämlich aus dem Würfel-Gambircatechu und dem Pegucatechu.⁵ Die Catechine von diesen zwei Catechusorten unterscheiden sich von einander nicht, sie sind identisch

¹ Sitzb. d. kais. Akademie, October-Heft, 1876.

² Dieselbe. Juli-Heft 1878.

³ Dieselbe. März-Heft 1880.

⁴ Compt. rend. 85, 342 und 752. 68, 668.

⁵ Diese Sorte Pegucatechu wurde mit der Bezeichnung „Elefantemarke“ aus Deutschland bezogen.

Von den Eigenschaften dieses Körpers, die mit den in den Handbüchern verzeichneten genau übereinstimmen, sind folgende, da sie bezüglich der Constitution des Catechins von Interesse sind, besonders hervorzuheben. Eine Lösung desselben in sehr verdünntem Weingeist wird, wie schon lange bekannt, durch Eisenchlorid grün gefärbt, nach kurzer Zeit verblasst sie und setzt einen schwarzen Niederschlag ab, durch wenig zugesetzte Lösung von Na_2CO_3 entsteht eine blaue, auf weiteren Zusatz dieses Reagens eine violette bis rothe Färbung. Kurz gesagt, man erhält den Eindruck, als ob man eine Lösung von Brenzcatechin vor sich hätte. Andererseits entsteht, wenn man Catechin auf Fichtenholz bringt und mit concentrirter Salzsäure oder Essigsäure übergiesst, eine schön feurig rothe Färbung, wie wenn reines Phloroglucin vorläge.

Bei der Ausführung der Analyse des Catechins handelt es sich darum, bei welcher Temperatur dasselbe zu trocknen sei, denn das lufttrockene Catechin enthält, wie die zahlreich in der Literatur verzeichneten Analysen¹ und die darauf begründeten Formeln zeigen, anhängendes Wasser von beliebiger, nicht bestimmter Quantität, beim Trocknen über 100° dagegen spaltet das Catechin Wasser ab. Es erscheint mir daher nicht überflüssig, das eigenthümliche Verhalten des Catechins beim Erhitzen über 100° näher anzuführen, wie es von Anderen und mir übereinstimmend beobachtet wurde.

Mit der Untersuchung des Catechins aus dem Würfel-Gambircatechu haben sich hauptsächlich Neubauer,² Zwenger,³ Kraut und van Delden⁴, in letzterer Zeit A. Gautier,⁵ C. Liebermann und Tauchert⁶ abgegeben.

Zwenger trocknete zur Analyse das Catechin bei 100° und ich über Schwefelsäure, bis sich kein merkbarer Gewichtsverlust zeigte.

Bei der Verbrennung wurden folgende Werthe erhalten:

¹ Hlasiwetz, Sitzb. d. k. Akademie, Band 50, Abth. 2, pag. 527.
Kraut und van Delden, *Annal. d. Chemie und Pharm.* 128, 285.

² *Annal. der Chemie und Pharm.* 96, 387.

³ Dieselben. 37, 320.

⁴ S. a. a. O.

⁵ S. a. a. O.

⁶ *Berliner Ber.* 13, 694.

Catechin aus Gambircatechu		aus Pegucatechu	Zwenger Catechin aus Gambircatechu		
C	59·32	59·46	59·48	59·38	59·49
H	5·00	4·94	4·80	5·11	5·27

Es geht aus diesem hervor, dass das von mir dargestellte Catechin aus den beiden Drogen identisch ist, und dass Zwenger dasselbe Catechin in Händen hatte, während in meiner früheren, oben erwähnten Untersuchung augenscheinlich ein anderes Catechin vorlag, das im Mittel von 4 Analysen, nach dem Trocknen über Schwefelsäure oder bei 90° — 100° 60·85% C und 4·92% H ergab.

Die Formel $C_{18}H_{18}O_8$ verlangt

$$\begin{aligned} C & \dots\dots 59\cdot66\% \\ H & \dots\dots 4\cdot98\% \end{aligned}$$

womit die Zahlen sowohl der Analysen Zwenger's, als die der von mir ausgeführten gut übereinstimmen. Für die Molekülgrösse der Formel $C_{18}H_{18}O_8$ spricht eine später zu beschreibende krystallisirte Azoverbindung.

Ich überzeugte mich öfters, dass das Catechin beim Trocknen bei 100° , ja schon bei 90° im Wasserstoffstrome vielleicht Wasser abspaltet. Aus diesem Grunde haben Kraut und van Delden¹, welche Catechin aus Gambircatechu bei 100° im Wasserstoffstrome trockneten, bei ihren Analysen einen höheren Kohlenstoffgehalt gefunden, der in sechs von ihnen ausgeführten Verbrennungen wahrscheinlich je nach der Länge der Zeit, die auf das Trocknen verwendet wurde, erhebliche Unterschiede zeigt. Sie erhielten:

$$\begin{aligned} C & \dots\dots 60\cdot00 \text{ — } 61\cdot10\% \\ H & \dots\dots 5\cdot13 \text{ — } 5\cdot18\% \end{aligned}$$

C. Liebermann² und Tauchert trockneten Catechin aus Gambircatechu bei 110° — 115° zur Analyse, bei welcher Temperatur ich zum Vergleiche Catechin ebenfalls behandelte.

¹ S. a. a. O.

² S. a. a. O.

Folgende Zusammenstellung der Analysenresultate zeigt die Übereinstimmung.

C. Liebermann und Tauchert.		Catechin bei 110°—115° getr.	
		aus Gambircat.	aus Pegucat.
C	60·85 60·48	60·86	60·79
H	4·89 4·96	4·78	4·87

Bei 140° schmilzt das Catechin, wobei es nicht mehr Wasser verliert, als das bei 110—115° getrocknete. Selbst nach 8stündigem Verbleiben bei 140° im Trockenkasten wurde keine weitere Gewichtsabnahme bemerkt. Löst man die geschmolzene rothe Masse in wenig kochendem Wasser, so krystallisirt Catechin unverändert heraus, wie aus folgender Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ersichtlich ist.

C	59·60%
H	4·99%

Diese Beobachtung machte übrigens schon Zwenger, er schmolz Catechin vorsichtig in dünner Lage auf einer Glasplatte, ohne jedoch die Temperatur zu bestimmen. Nach dem Lösen der geschmolzenen Masse in kochendem Wasser erhielt er wieder unverändertes Catechin.

Trocknet man das geschmolzene und pulverisirte Catechin bei 150° — 160°, so verliert es noch eine ganz geringe Menge Wasser, so dass es sich in kochendem Wasser nicht mehr löst, es bleibt als bräunlich rothes, amorphes Pulver zum grössten Theil ungelöst, von verdünntem Weingeist wird es dagegen gelöst. Diese Lösung gibt nach dem Verdampfen keine Krystalle und wird jetzt durch Leimlösung gefällt. Eine Analyse der Substanz¹ ergab:

C	61·28%
H	4·91%

welche Zahlen der Formel $C_{36}H_{34}O_{15}$ entsprechen, die

C	61·18%
H	4·82%

verlangt.

¹ Zwenger, s. a. a. O.

In der Formel $C_{36}H_{34}O_{15}$ spricht sich aus, dass 2 Moleküle Catechin bei 150° — 160° getrocknet ein Molekül Wasser verloren haben und daher ein Anhydrid entstanden ist, das auch in den beiden Catechusorten vorkommt, und den eigentlichen Gerbstoff, das Phlobaphen (Catechugerbsäure), bildet.

Die aus dem Pegucatechu gewonnene Catechugerbsäure hatte folgende Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} C \dots\dots 60\cdot99\% \\ H \dots\dots 4\cdot91\% \end{array}$$

Bei 170° — 180° verliert das Anhydrid wieder ein Molekül Wasser, welchen Zweck man auch durch Kochen desselben mit verdünnter Salzsäure erreicht. Das auf trockenem Wege dargestellte Anhydrid hatte folgende Zusammensetzung:¹

$$\begin{array}{l} C \dots\dots 62\cdot85\% \\ H \dots\dots 4\cdot74\% \end{array}$$

während die Rechnung für $C_{36}H_{32}O_{14}$ $62\cdot80\%$ C und $4\cdot64\%$ H verlangt.

Bei 190° — 200° schmilzt das Anhydrid nochmals unter starkem Aufblähen und unter Verlust von einem weiteren Molekül Wasser. Die Analyse ergab für diese Substanz:

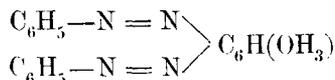
Gefunden	Berechnet für $C_{36}H_{30}O_{13}$
C 64·61	64·48
H 4·51	4·48

Ein Anhydrid von dieser Zusammensetzung erhält man auch, wenn Catechin mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit gekocht wird. Überhaupt können aus dem hier besprochenen Catechin mit $59\cdot66\%$ Kohlenstoffgehalt durch Erhitzen für sich und durch Kochen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure analoge Anhydride mit entsprechend niederem Kohlenstoffgehalte dargestellt werden, wie aus dem in meiner früheren Untersuchung erwähnten Catechin, welches $60\cdot85\%$ enthielt. Ich verweise daher in Betreff dieser Anhydridbildung der Kürze halber auf meine obenerwähnte

¹ S. Zwenger l. c.

Untersuchung vom Jahre 1876. Von den Anhydriden ist noch zu erwähnen, dass sie Fichtenholz unter Einwirkung von Salzsäure nach längerer Zeit blassroth färben, ganz ähnlich wie Phloroglucid, das Anhydrid des Phloroglucins. Auch gegen Alkalien, Bleiacetat, sowie gegen Zink und Schwefelsäure verhalten sich beide Catechine ganz gleich.

Um eine Verbindung zur Ermittlung der Molekulargrösse des Catechins herzustellen, wurde eine Beobachtung benützt, die Weselsky in den Berliner Berichten IX, 217 mittheilte. Er erhielt nämlich beim Vermischen einer wässerigen Lösung des Catechins mit Lösungen von Toluidinnitrat und Kaliumnitrit, wie bei Phloroglucin, einen rothen Niederschlag. Durch die nähere Untersuchung der aus Phloroglucin und Diazobenzolderivaten erhaltenen Verbindung haben später Weselsky und Benedikt (Berl. Ber. XII, 226.) nachgewiesen, dass dieselbe ein Azobenzolphloroglucin ist nach der Formel:



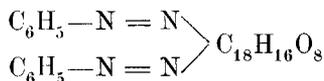
Eine Azobenzolverbindung des Catechins von ähnlicher Constitution lässt sich nun auf folgende Weise darstellen. In eine wässerige, zwei Moleküle salzsaures Anilin enthaltende Lösung, die mit Salzsäure angesäuert wird, leitet man so lange salpeterige Säure, bis eine Probe davon anfängt, mit Stärke vermischte Jodkaliumlösung blau zu färben. Die Lösung des nun gebildeten Diazobenzolchlorids schüttet man in eine concentrirte Lösung von einem Molekül Catechin (Molekül = 362) in sehr verdünntem Weingeist, worauf ein krystallinischer rother Niederschlag entsteht, der nach 12 Stunden sich vollständig abgesetzt hat, dann auf einem Filter gesammelt, vollkommen mit Wasser ausgewaschen und zuerst an der Luft, dann bei einer 70° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet wird. Man löst ihn hierauf in starkem Weingeiste und filtrirt. Die Lösung durch Abdampfen oder Abdstilliren des Weingeistes geeignet concentrirt, setzt nach einiger Zeit dunkelrothbraune Krystalle ab und auf Zusatz von Wasser zur Mutterlauge fällt der Rest der noch in Lösung befindlichen Verbindung als rothgelber, krystallisirter Niederschlag heraus.

Über Schwefelsäure oder bei 90° — 100° getrocknet, ergab die Analyse für die Catechinazoverbindung folgende Zusammensetzung:

- I. 0·2253 Grm. der dunkelrothbraunen Krystalle gaben 0·5198 Grm. CO₂ und 0·099 Grm. H₂O.
 II. 0·2301 Grm. des rothgelben Niederschlages gaben 0·5304 Grm. CO₂ und 0·0971 Grm. H₂O.
 III. 0·2508 Grm. der rothbraunen Krystalle gaben 0·579 Grm. CO₂ und 0·1093 Grm. H₂O.
 IV. 0·2341 Grm. derselben Krystalle gaben 14·9 CC.N bei 34·2° C. und 750·1 Mm. Bar.
 V. 0·228 Grm. des rothgelben Niederschlages gaben 15 CC.N bei 32° C. und 748 M. Bar.

	I.	Gefunden		IV.	V.	Berechnet für C ₃₀ H ₂₆ N ₄ O ₈
		II.	III.			
C	62·92	62·86	62·96	—	—	63·16
H	4·88	4·68	4·84	—	—	4·56
N	—	—	—	9·83	10·15	9·82
O	—	—	—	—	—	22·46

Die empirische Formel C₃₀H₂₆N₄O₈ entspricht der aufgelösten



und dem Molekül C₁₈H₁₆O₈ für Catechin.

Die Azoverbindung ist luftbeständig, in Weingeist und Äther sowie in Alkalien leicht löslich, und färbt Seide bräunlichgelb.

Um die näheren Bestandtheile des Catechins kennen zu lernen, schloss ich 100 Grm. davon (aus Pegucatechu) mit verdünnter Schwefelsäure (1:8) in Röhren ein und erhitzte bei einer 140° nicht übersteigenden Temperatur. Die Röhren öffneten sich ohne den geringsten Druck zu zeigen und ihr Inhalt bestand aus einer grossen Menge ungelösten rothen Anhydrids und einer rothgelb gefärbten Flüssigkeit, welche abfiltrirt mit Äther ausgeschüttelt wurde. Der Ätherauszug hinterliess einen krystallisirten Rückstand, der sehr schwach sauer reagirte und in Wasser löslich

ist. Um die Gegenwart einer Säure zu constatiren, wurde die wässrige Lösung des Ätherrückstandes mit Ätzbaryt bis zur alkalischen Reaction versetzt, hierauf CO_2 durchgeleitet und der Überschuss der letzteren durch Kochen am Rückflusskühler entfernt. Das von BaCO_3 Abfiltrirte wurde wieder mit Äther ausgezogen, die wässrige Lösung, mit A bezeichnet, wie weiter unten angegeben, behandelt. Der Ätherauszug hinterliess Krystalle, die durch einige Vorversuche als Brenzcatechin und Phloroglucin erkannt wurden. Um diese beiden Phenole von einander zu trennen und in reinem Zustande zu erhalten, wurde ihrer wässrigen Lösung Bleiacetat zugesetzt und hierauf von Ammoniakflüssigkeit so viel, dass sich noch eine schwach saure Reaction zeigte. Die vom Bleiniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess nach dem Entbleien mit H_2S und Abdampfen Krystalle, die mit Thierkohle gereinigt, beinahe farblos erschienen, nur einen Stich ins Gelbliche hatten und alle Reactionen des Phloroglucins aufweisen. Sie schmecken rein süß, färben Fichtenholz unter dem Einflusse von Salzsäure schön feurig roth, enthalten 2 Moleküle Krystallwasser, schmelzen bei $209^\circ - 210^\circ$ und haben folgende Zusammensetzung:

Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$
C 56·92	57·14
H 4·97	4·76
	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
H ₂ O 22·22	22·22

Der Bleiniederschlag wurde mit der hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und das vom Bleisulfate abfiltrirte mit Äther ausgezogen. Der Äther hinterliess Krystalle, die als Öl überdestillirten und nach dem Erkalten zu einer rein weissen krystallinischen Masse erstarrten. Nach vorsichtiger Sublimation zeigte die Substanz den Schmelzpunkt 102° und alle Reactionen des Brenzkatechins.

Die oben erwähnte wässrige Lösung A, welche die etwa vorhandenen Säuren an Baryum gebunden enthalten musste, trübte sich auf Zusatz von Schwefelsäure kaum, gab hierauf mit Äther ausgeschüttelt an diesen weiter nichts ab, als Spuren eines amor-

phen rothen Körpers (Catechinanhydrid). Eine Säure war demnach bei der angegebenen Reaction nicht gebildet worden.

100 Grm. Catechin (aus Gambircatechu) auf gleiche Weise mit verdünnter Schwefelsäure im Rohre behandelt, lieferten ebenfalls nur Brenzcatechin und Phloroglucin.

Wird Catechin mit verdünnter Salzsäure in Röhren bis zu 180° erhitzt, so zeigt sich beim Öffnen derselben kein Druck. Jedoch erhält man in diesem Falle in der Lösung nur Brenzcatechin, indem wahrscheinlich Phloroglucin als schwerlösliches Phloroglucid vorhanden ist. Ich konnte letzteres jedoch aus der grossen Menge des vorhandenen rothen, ebenfalls unlöslichen Catechinanhydrids nicht abscheiden. Die Quantität des gewonnenen Brenzcatechins und Phloroglucins ist überhaupt sehr klein, da von je einem der Phenole nur ein bis zwei Percent erhalten wurde, die Hauptmasse des Catechins hatte sich eben in das rothe Anhydrid verwandelt.

Mit der sechsfachen Menge schmelzenden Kaliumhydrats liefert das Catechin, wenn die Einwirkung nur kurze Zeit dauert, so dass nach dem Ansäuern der gelösten Schmelze eine grosse Menge braunen Niederschlages sich zeigt, blos Phloroglucin und Brenzcatechin, setzt man dagegen das Schmelzen fort, bis die Masse zu glimmen anfängt und nach dem Ansäuern der gelösten Schmelze nur eine geringe Menge von Ungelöstem vorhanden ist, so lässt sich etwas Protocatechusäure (6—7%₀ offenbar durch eine secundäre Reaction entstanden) und wenig Phloroglucin mit Äther ausziehen.

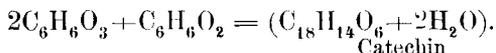
Die trockene Destillation, wozu ich 400 Grm. Catechin verwendete, liefert ausser Brenzcatechin und Spuren von Phloroglucin keine andere Substanz.

Catechin mit Zinkstaub destillirt gibt geringe Mengen von Benzol, der grösste Theil der Substanz verkohlt.

Da das im Vorstehenden besprochene Catechin beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck ausschliesslich Brenzcatechin und Phloroglucin als Spaltungsproducte lieferte, da ferner dieses Catechin die Reactionen sowohl von Brenzcatechin, als auch von Phloroglucin zeigt, während ähnliche Körper wie

Kinoïn, Maklurin, Quercetin, Phloridzin etc. etc., welche durch Vereinigung mehratomiger Phenole mit Säuren entstanden sind, die betreffenden Phenolreactionen nicht mehr geben, so halte ich die Annahme für berechtigt, dass im Catechin als nähere Bestandtheile nur Phloroglucin und Brenzcatechin in Betracht kommen.

Da nun weiter durch die Analysen des reinen krystallisirten Catechins, sowie durch die Zusammensetzung seiner Anhydride, ferner durch die ebenfalls krystallisirende Azobenzolverbindung die Formel $C_{18}H_{18}O_8$ für das Catechin nachgewiesen ist, so scheint es wohl am angemessensten und durch die Constitution analoger, durch weitere Wasserabspaltung auch Leim fällende Anhydride liefernder Substanzen gerechtfertigt, diese Formel ($C_{18}H_{14}O_6 + 2H_2O$) zu schreiben, wornach das Catechin aus 2 Molekülen Phloroglucin und 1 Molekül Brenzcatechin unter Austritt von 2 Molekülen Wasser, die dann allerdings mit der neuen Substanz vereinigt bleiben, entstanden wäre



Eine andere mögliche, aber, wie mir scheinen will, nicht bessere Erklärung der Formel $C_{18}H_{18}O_8$ wäre die Annahme, es liege eine Molekularverbindung von 2 Molekülen Phloroglucin mit 1 Molekül Brenzcatechin vor, ähnlich wie man solche Verbindungen schon bei verschiedenen Säuren (Benzoë-Zimmtsäure¹, Protocatechu-Paraoxybensäure²) beobachtet hat.

Synthetische Versuche, Catechin aus Phloroglucin und Brenzcatechin zu erzeugen, haben leider bisher zu keinem Resultate geführt. Zum Schlusse möchte ich noch aufmerksam machen auf die Beziehungen von demjenigen Catechin, über welches ich im Jahre 1876 berichtete, zu dem an diesem Orte besprochenen. Im ersteren wurde, wie schon erwähnt, durch die Analyse gefunden:

$$\begin{array}{l} C \dots\dots 60 \cdot 85\% \\ H \dots\dots 4 \cdot 92\% \end{array}$$

¹ Kolbe und Lautemann. Annal. d. Chemie und Pharm. 119, 139.

² Hlasiwetz und v. Barth, Sitzb. der kais. Akad., Bd. 51, Februarheft (1865).

Aus diesen Zahlen habe ich damals die Formel $C_{19}H_{18}O_8$ berechnet und das Catechin als ein mit hydrirter Protocatechusäure verbundenes Diphloroglucin angesprochen.

Nahezu ebenso gut passen die damals gefundenen Werthe, aber auch auf die Formel $C_{19}H_{20}O_8$, welche verlangt:

C 60·64

H 5·32

Da beide Catechine ganz gleiche Eigenschaften besitzen, so kann eine grosse Verschiedenheit in der Constitution derselben nicht bestehen und ich bin daher geneigt, unter Adoptirung der letzten Formel für das früher von mir untersuchte Catechin, dieses für ein Methylderivat des im Vorliegenden beschriebenen zu halten. Leider konnte ich zur Prüfung dieser Ansicht trotz aller Mühe bis jetzt nicht mehr in den Besitz eines Catechu, welches mir das gewünschte Catechin mit dem Kohlenstoffgehalte von 60·64% lieferte, gelangen.
