

Mittheilungen.

637. St. v. Kostanecki und V. Lampe: Zur Kenntniss des Catechins.

(Eingegangen am 2 November 1906; mitgeth. i. d. Sitzung am 12. November von Hrn. F. Ullmann.)

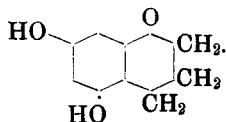
Vor vier Jahren wurden aus dem hiesigen Laboratorium mehrere Arbeiten über das Catechin publicirt¹⁾. Die Resultate der damaligen Untersuchung lassen sich kurz folgendermaassen zusammenfassen:

1. Dem Catechin entspricht die Formel $C_{15}H_{14}O_6 + 4H_2O$.
2. Es besitzt 5 Hydroxylgruppen, von welchen 4 durch Dimethylsulfat leicht methylierbar sind.
- 3) Der Catechintetramethyläther verliert bei der Oxydation eine Methylgruppe und ein Wasserstoffatom und liefert unter Aufnahme eines Sauerstoffatoms einen chinonartigen Körper, den Catechontri-methyläther.

In den Schlussbetrachtungen zu diesen Mittheilungen wurde schon damals erwähnt, dass, wenn das Catechin zwei Benzolkerne (einen Phloroglucin- und einen Protocatechusäure-Rest)²⁾ enthält, sich auf Grund obiger Resultate wahrscheinliche Formeln für das Catechin aufstellen lassen, von denen in erster Linie diejenigen zu berücksichtigen seien, welche einen Cumaran- oder einen Chroman-Kern enthalten.

Durch andere Arbeiten bisher abgehalten, können wir erst heute diese Formeln einer Besprechung unterziehen.

Nimmt man an, dass das Catechin ein Chroman-Derivat ist, also den Atomcomplex



enthält, so kann der in ihm noch befindliche Brenzcatechinrest nicht im Benzolkerne des Chromans stehen, da das Catechin bei der Kalischmelze Protocatechusäure ergibt, somit kein Diphenylderivat sein kann. Als wahrscheinlich könnten nur diejenigen Formeln betrachtet werden, welche den Brenzcatechinrest in einer der drei verschiedenen Stellungen des γ -Pyranrings enthalten. Wenn diese Formeln aber

¹⁾ Kostanecki und Tambor, diese Berichte **35**, 1867 [1902]; Karnowski und Tambor, diese Berichte **35**, 2408 [1902]; Kostanecki und Krembs, diese Berichte **35**, 2410 [1902].

²⁾ Hlasiwetz, Ann. d. Chem. **134**, 118 [1865].

auch das Auftreten der Protocatechusäure in der Kalischmelze besser erklären würden, so können wir uns doch aus folgenden Gründen nicht entschliessen, auch nur eine von ihnen zu befürworten¹⁾.

Das Catechin enthält eine Hydroxylgruppe, welche durch Dimethylsulfat schwer methylirbar ist. Sie müsste nothwendiger Weise im γ -Pyrankerne stehen, und man würde zu 9 Catechinformeln gelangen, welche alle die Atomgruppierung

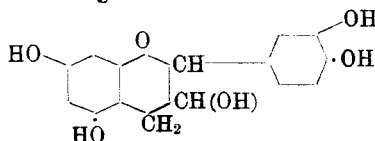


enthalten würden. Nach unseren Erfahrungen bei den Synthesen in der Flavongruppe sollte es bei so constituirten Verbindungen nun doch möglich sein, ein Molekül Wasser abzuspalten und sie in Chromenderivate überzuführen. Eine intramolekulare Anhydrisirung gelang aber weder beim Catechin selbst, noch bei seinen Derivaten, weshalb uns die Anwesenheit eines Chromankernes im Catechin recht unwahrscheinlich ist.

Zu befriedigenderen Formeln gelangt man bei der Annahme eines Cumaran-Kernes im Catechin. Wir glauben, auch hier aus den oben angegebenen Gründen alle Formeln ausschliessen zu dürfen, welche

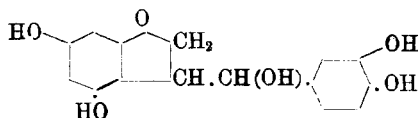
die Atomgruppierung $\begin{array}{c} \text{C} < \text{OH} \\ | \\ \text{C} < \text{H} \end{array}$ enthalten²⁾ oder das Catechin als ein

¹⁾ A. G. Perkin (Journ. chem. Soc. 81, 1160 [1902]) hat nach dem Erscheinen unserer Mittheilungen dem Catechin die Constitutionsformel

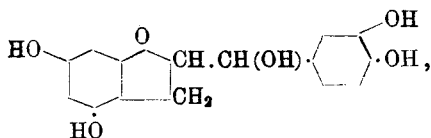


ertheilt.

²⁾ Selbstverständlich werden wir die Formeln:



und



welche so, wie die von uns weiter unten gewählte Formel, das Catechin als eine Leukoverbindung eines Oxyketons erscheinen lassen, immer noch im Auge behalten; aber ihnen schon heute vor den anderen Catechinformeln den Vorzug zu geben, erscheint uns nach unseren bisherigen Kenntnissen über intramolekulare Anhydrisirung unstatthaft.

Diphenylderivat erscheinen lassen. Es bleiben auch dann noch zahlreiche Formeln übrig, die wir in drei Gruppen eintheilen können.

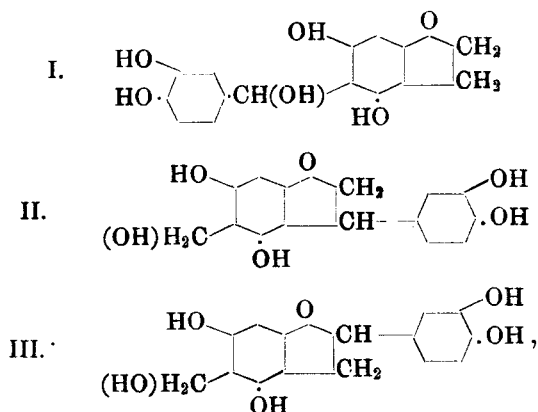
1. Formeln mit einer primären Alkoholgruppe im Brenzcatechinreste.

2. Formeln mit einer primären resp. secundären Alkoholgruppe im Phloroglucinkerne.

3. Formeln, welche eine primäre Alkoholgruppe resp. eine Methylgruppe und den Brenzcatechinrest an einem und demselben Kohlenstoffatom in dem sauerstoffhaltigen Ringe enthalten.

Die in der zuerst genannten Art constituirten Verbindungen möchten wir schon deswegen von der Betrachtung ausschalten, weil bei der Oxydation von verschiedenen Catechinderivaten nie eine Veratroidicarbonsäure, sondern immer nur Veratrumsäure erhalten worden ist.

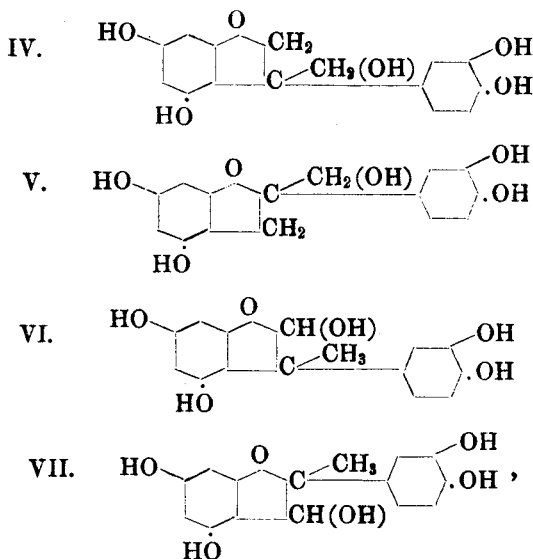
Die Zahl der zu der zweiten Gruppe gehörenden möglichen Catechinformeln wird in Folge der bei der Untersuchung des Brom-Catechintetramethyläthers und des Catechontrimethyläthers erzielten Resultate bedeutend vermindert. Es gelang uns nämlich, zu zeigen, dass die im Phloroglucinkerne befindliche primäre resp. secundäre Alkoholgruppe nicht in *o*-Stellung zu dem Brückensauerstoffatom des Cumarans stehen kann. Somit bleiben in dieser Gruppe nur drei Formeln übrig:



die als wahrscheinliche Formeln für das Catechin angesehen werden können¹⁾.

¹⁾ Die Existenz einer Disazoverbindung des Catechins widerspricht diesen Formeln nicht; dieselbe braucht nicht dem Phenylidisazo-Phloroglucin ähnlich (Etti, Monatsh. für Chem. 2, 552 [1881]) constituirte zu sein.

Zu diesen drei Formeln kommen aber noch diejenigen hinzu, welche eine primäre Alkoholgruppe resp. eine Methylgruppe und einen Brenzcatechinrest an einem und demselben Kohlenstoffatom des sauerstoffhaltigen Ringes enthalten:



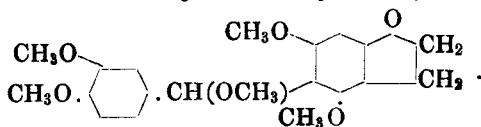
sodass zusammen 7 Formeln mit einem Cumarankern für das Catechin zu berücksichtigen wären.

Von diesen Formeln möchten wir aus folgendem Grunde den drei ersteren den Vorzug geben. Der Catechintetramethyläther liefert beim Bromiren in Eisessiglösung auch mit einem Ueberschuss von Brom nur ein Monobromproduct. Diese Thatsache scheint uns dafür zu sprechen, dass in dem Phloroglucinkern des Catechins nur ein Wasserstoffatom nicht ersetzt ist, da sonst nach allen unseren Erfahrungen bei ähnlich constituirten Phloroglucinderivaten ein Dibromproduct resultiren müsste.

Was nun die Wahl zwischen den drei ersteren Formeln anbetrifft, so gewinnt die Formel I dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass als Abbauprodukt des Catechontetramethyläthers Veratrumaldehyd entsteht. Wir haben uns deshalb entschlossen, zuerst diese Formel einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen¹⁾ und sie der Formulirung der erhaltenen Resultate vorläufig zu Grunde zu legen.

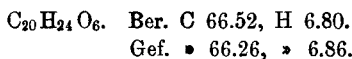
¹⁾ S. die folgende Mittheilung.

Catechin-pentamethyläther,

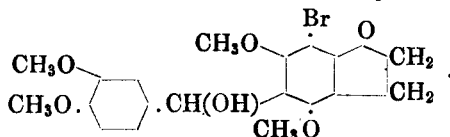


In geringer Menge entsteht diese Verbindung bei der früher beschriebenen Darstellung des Catechintetramethyläthers und lässt sich aus der beim Umkrystallisiren des rohen Catechintetramethyläthers erhaltenen alkoholischen Mutterlauge gewinnen. Leichter und in guter Ausbeute erhält man sie, wenn man den Catechintetramethyläther mit einem grossen Ueberschuss von Dimethylsulfat methylirt.

Der Catechinpentamethyläther krystallisirt aus Alkohol in feinen, weissen Nadeln, welche bei 95° schmelzen und beim Acetyliren unverändert bleiben.



Monobrom-Catechin-tetramethyläther,

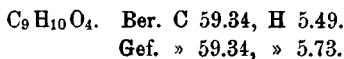


Der bereits von Kostanecki und Krembs beschriebene Aether lässt sich in guter Ausbeute auf folgende Weise darstellen.

Eine Lösung von 10 g Catechintetramethyläther in 200 ccm Eisessig wird in directem Sonnenlichte mit einer Lösung von 4.62 g Brom in wenig Eisessig versetzt und für mehrere Stunden sich selbst überlassen. Der gebildete Monobrom-Catechintetramethyläther krystallisirt dabei fast vollständig in prachtvollen langen Nadeln aus, welche bei 173—174° schmelzen und sich beim Erhitzen über 200° unter Gasentwicklung zersetzen. Ist aber das Bromproduct nicht absolut rein, so zersetzt es sich bereits beim Schmelzen, wie wir es früher bei einem Präparat, welches ohne Zuhülfenahme des Sonnenlichtes dargestellt wurde, beobachtet haben.

Da der Monobrom-Catechintetramethyläther ebenso wie der Catechintetramethyläther¹⁾ bei der Oxydation mit warmer Kaliumpermanganatlösung Veratrumsäure giebt, so kann sich das Bromatom

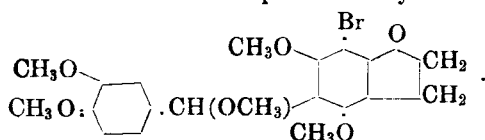
¹⁾ Die aus dem Catechintetramethyläther erhaltene Veratrumsäure wurde analysirt:



nicht im Brenzcatechinreste befinden. Es kann auch in dem sauerstoffhaltigen Kerne nicht stehen, denn es spaltet beim Kochen mit Natriumalkoholatlösung keine Bromwasserstoffsäure ab. Somit bleiben für das Bromatom nur noch die zwei unbesetzten Stellungen des Phloroglucinkernes übrig. Dass es in die Orthostellung zum Brückensauerstoffatom des Cumaronkernes eingetreten ist, schliessen wir aus folgendem Umstande.

Der Brom-Catechintetramethyläther liefert mit Chromsäure kein dem Catechontrimethyläther (s. u.) ähnliches Product. Offenbar befindet sich in ihm das Bromatom an Stelle desjenigen Wasserstoffatoms, welches bei der Bildung des Catechons wegoxydirt wird. Da nun der Catechontrimethyläther mit *o*-Toluyldiamin kein Azin liefert, so kann es kein *o*-Chinon sein, sondern muss als *p*-Chinon aufgefasst werden, woraus folgt, dass dem Brom-Catechintetramethyläther die oben angegebene Formel zukommen muss.

Monobrom-Catechin-pentamethyläther,

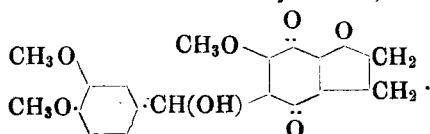


Unter denselben Bedingungen wie der Catechintetramethyläther lässt sich auch der Catechinpentamethyläther bromiren, nur krystallisiert das entstandene Monobromproduct aus der Eisessiglösung nicht aus, sondern muss mit Wasser ausgefällt werden. Es bildet, aus Alkohol mehrfach umkrystallisiert, weisse Nadeln, welche bei 142—144° schmelzen und sich bei weiterem Erhitzen erst über 180° zersetzen.

$C_{20}H_{23}BrO_6$. Ber. C 54.67, H 5.24.

Gef. » 54.54, » 5.48.

Catechon-trimethyläther,



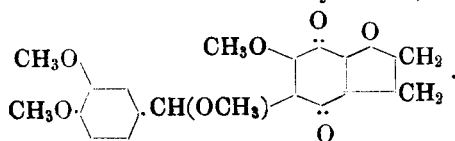
Um der für den Catechontrimethyläther oben entwickelten Formel¹⁾ eine Stütze zu verleihen, haben wir noch besonders bewiesen, dass der Brenzcatechinrest bei der Catechonbildung unverändert bleibt.

¹⁾ Die Aufklärung der Natur des Catechontrimethyläthers ist auf alle Fälle für die Chemie der Farbstoffe von Bedeutung, da sie ein willkommenes Licht wirft auf das bisher völlig räthselhafte Catechubraun.

Der Catechontrimethyläther liefert nämlich bei der Oxydation mit kalter Kaliumpermanganatlösung in guter Ausbeute Veratrumsäure.

Die Eigenschaften des Catechontrimethyläthers sind in der Mittheilung von Kostanecki und Tambor bereits angegeben worden. Wir möchten nur nachtragen, dass er beim Schütteln mit Natronlauge mit violetter Farbe in Lösung geht. Säuert man diese Lösung mit Essigsäure sofort an, so erhält man unveränderten Catechontrimethyläther. Bei einigem Stehen wird die violette Lösung bräunlichroth und liefert beim Ansäuern einen bräunlich gefärbten Niederschlag, aus dem wir bisher keine krystallisirende Substanz isoliren konnten.

Catechon-tetramethyläther,

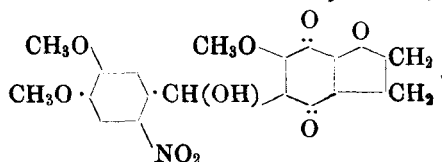


Versetzt man eine kalte Lösung des Catechinpentamethyläthers in Eisessig mit dem gleichen Gewichtstheile in Eisessig gelöster Chromsäure und lässt das Gemisch etwa eine Stunde stehen, so entsteht der Catechontetramethyläther. Er krystallisirt aus Alkohol in Rosetten, welche aus gelben Nadelchen bestehen. Schmp. 174—175°.

$C_{19}H_{20}O_7$. Ber. C 63.33, H 5.55.

Gef. » 62.97, » 5.90.

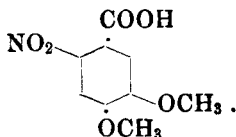
Nitro-Catechon-trimethyläther,



Einen weiteren Beleg für die Richtigkeit unserer Formulierung erhielten wir bei der Untersuchung des von Karnowski und Tambor beschriebenen Nitro-Catechontrimethyläthers. Da im Catechontrimethyläther sämtliche Wasserstoffatome des Phloroglucinkernes substituiert sind, so durfte sein Nitroderivat die Nitrogruppe in diesem Kerne nicht enthalten. Die Vermuthung, dass sie in den Brenzcatechinrest eingetreten ist, hat sich in der That bestätigt. Wir erhielten nämlich bei der Oxydation mit kalter Permanganatlösung eine Nitrosäure, welche bei 187° schmolz und sich bei directem Vergleiche als identisch mit der von Tiemann und Matsmoto¹⁾ be-

¹⁾ Diese Berichte 9, 938 [1876].

schriebenen Nitroveratrumsäure erwies. Die Constitution dieser Nitroveratrumsäure ist von Zincke¹⁾ bewiesen worden; es ist die 6-Nitroveratrumsäure:



Zum Schluss mag noch eine Analogie erwähnt werden, welche der Catechintetramethyläther und seine Derivate mit dem Cumarin zeigen. Nach Alexander²⁾ giebt das Cumarin mit Eisenchlorid und concentrirter Schwefelsäure eine violette Färbung. Der Catechintetramethyläther färbt sich mit diesen Reagentien intensiv rothviolett, der Brom-Catechintetramethyläther ergiebt eine grüne Lösung, welche beim Stehen blau und dann schmutzig violett wird.

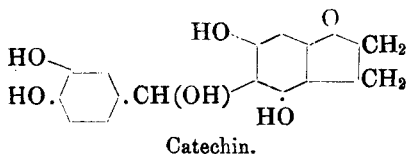
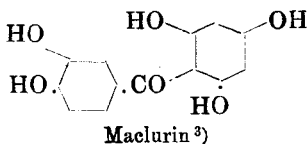
Bern, Universitätslaboratorium.

638. St. v. Kostanecki und V. Lampe:

Zur Kenntniss des Maclurins.

(Eingeg. am 2. Nov. 1906; mitgeth. in d. Sitzg. am 12. Nov. von Hrn. F. Ullmann.)

Ertheilt man dem Catechin die in der vorstehenden Mittheilung entwickelte Formel I, so erscheint es als ein dem Leuko-Maclurin entsprechendes Cumaranderivat:



Wir haben deshalb das Maclurin in Arbeit genommen, um das Verhalten des Leuko-Maclurinpentamethyläthers bei der Oxydation mit demjenigen des Catechintetramethyläthers zu vergleichen.

¹⁾ Liebig, Ann. d. Chem. 293, 190 [1896].

²⁾ Diese Berichte 25, 2410 [1892].

³⁾ Wenn auch die Constitution des Maclurins einerseits von Ciamician und Silber (diese Berichte 27, 423 und 1628 [1894]; 28, 1393 [1895]), andererseits von König und Kostanecki (diese Berichte 27, 1996 [1894], vergl. auch Komarowsky und Kostanecki, diese Berichte 27, 2000 [1894]) auf ganz verschiedenen Wegen ermittelt worden ist, hat Rupe (Chemie der natürlichen Farbstoffe) doch die Ansicht geäußert, dass dieselbe »immerhin noch mit einigem Vorbehalt gegeben werden« müsse. Wir glauben, dass unsere heutige Mittheilung die etwa noch vorhandenen Zweifel betreffs der Constitution des Maclurins beseitigen wird.