

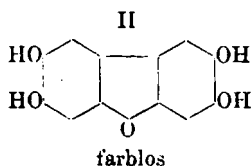
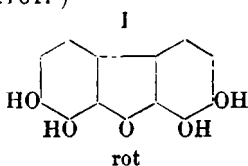
# Über Oxycatechin und Catechincarbonsäure;

von *M. Nierenstein*.

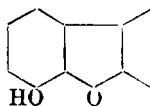
[Mitteilung aus dem biochemischen Laboratorium der  
Universität Bristol.]

(Eingelaufen am 10. Januar 1913.)

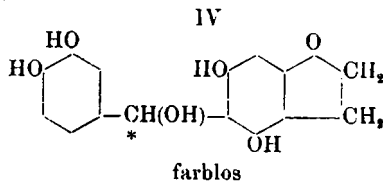
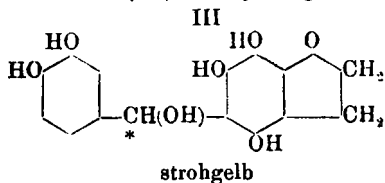
Vor einiger Zeit habe ich<sup>1)</sup> in diesen Annalen über das 1,2,7,8-Tetraoxybiphenylenoxyd (I) und das Purpurotannin (1,2,7,8-Tetraoxybiphenylenoxyd-4,5-dicarbonsäure) mitgeteilt und auf die, allem Anscheine nach abnormale Farbe dieser Verbindungen hingewiesen. Von ihnen müßte man nämlich erwarten, daß sie farblos sein sollten, besonders in Anbetracht der Farblosigkeit des Biphenylenoxyds und des 2,3,7,6-Tetraoxybiphenylenoxyds (II) von Schüler.<sup>2)</sup>



Die Farbe dieser Verbindungen habe ich seinerzeit auf das zum Sauerstoff des Furfuranringes peri-ständige Hydroxyl bezogen:



es sei hier daher als weiteres Beispiel das *Oxycatechin* (III), das zum Unterschied vom *farblosen* Catechin (IV) *strohgelb* gefärbt ist, beschrieben.

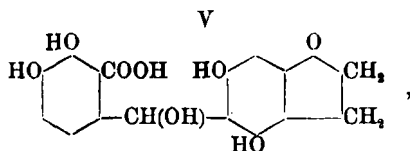


<sup>1)</sup> Nierenstein, diese Annalen 386, 324 (1912).

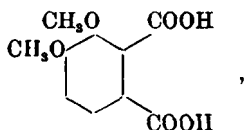
<sup>2)</sup> Arch. d. Pharm. 245, 262 (1907).

Auch hier scheint das peri-ständige Hydroxyd die Farbe des Oxycatechins zu bedingen. Der saure Charakter des Hydroxyls scheint die *basischen* bzw. *aurochromen* Eigenschaften des Furfuransauerstoffs zu wecken und so die Farbe dieser Verbindung hervorzurufen, was mit der Ansicht von Kauffmann<sup>1)</sup>: „die auxochromen Eigenschaften des Sauerstoffs sind im Zusammenhang mit seinen basischen“ übereinstimmt.

Von diesem Gedanken ausgehend habe ich es ferner versucht, in die peri-Stellung im Catechin die stärker saure Carboxylgruppe einzuführen, in der Erwartung, so eine tiefer gefärbte Catechincarbonsäure zu erhalten. Ich erhielt hierbei aber eine farblose Säure, doch kommt ihr folgende Konstitution zu:



da der daraus erhältliche Pentamethylcatechincarbonsäuremethylester bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung *Hemipinsäure*,



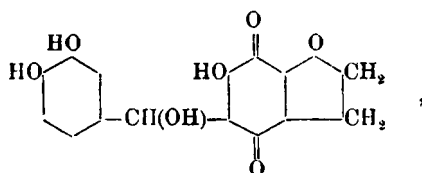
liefert.

### Oxycatechin (Formel III).

Das Oxycatechin wird durch acetylierende Reduktion und Verseifen aus dem *Catechon*<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Die Auxochrome S. 84, Stuttgart 1907.

<sup>2)</sup> Kostanecki und Tambor, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1867 (1902); vgl. auch R. Krembs, Zur Kenntnis des Catechins S. 29, Diss. Bern (1903). In Anschluß an unsere Untersuchungen über



gewonnen. Auf je 5 g Catechon kommen 60—70 ccm Essigsäureanhydrid und 10 g Zinkstaub. Das Erhitzen am Steigerrohr dauert 4—6 Stunden. Hierauf wird filtriert, mit Wasser gefällt und das Reaktionsprodukt, in Alkohol gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure am Rückflußkühler erhitzt. Beim Einengen der Lösung scheidet sich das Oxycatechin als gelbliches Pulver aus. Aus absolutem Alkohol krystallisiert es in stumpfen Nadeln, die unter Zersetzung bei 284—285° schmelzen. Seine strohgelbe Farbe verliert es auch bei öfterem Umkrystallisieren (ein Präparat wurde achtmal, ein anderes dreimal umkrystallisiert) aus Alkohol mit Tierkohle nicht. Außer in Alkohol löst es sich ziemlich leicht in Eisessig (woraus es in rosettenartig verwachsenen Nadeln krystallisiert), schwieriger dagegen in Aceton, und es ist ferner in Benzol, Toluol usw. ganz unlöslich. Auf gebeizte Baumwolle färbt es wie Catechin, doch scheint seine Ausfärbung auf Aluminium einen Stich ins Gelbe zu haben, was bekanntlich beim Catechin nicht der Fall ist.

0,2012 g gaben 0,4352 CO<sub>2</sub> und 0,0882 H<sub>2</sub>O.

0,1682 g „ 0,3626 CO<sub>2</sub>.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub> (306)	Gef.	
C	58,80	58,99	58,78
H	4,60	4,87	—

*anthocyanin*-artige Verbindungen [Nierenstein und Wheldale, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 3487 (1911); Nierenstein, ebenda 45, 499 (1912)] habe ich auch das Catechon auf die Anthocyaninreaktion geprüft und gefunden, daß es die charakteristische Blaufärbung mit Alkali *nicht* gibt. Auf die theoretische Bedeutung des Ausbleibens dieser Reaktion beim Catechon für die Anthocyaninchemie werde ich gelegentlich zurückkommen.

*Hexamethyloxycatechin*,  $C_{15}H_8O(O\cdot CH_3)_6$ .

Mit Diazomethan<sup>1)</sup> läßt sich das Oxycatechin vollständig methylieren. 1 g Oxycatechin, in Äther suspendiert, wird mit Diazomethan (aus 14 ccm Nitrosomethylurethan) behandelt und der Rückstand nach dem Verdampfen des Äthers aus Benzol umkrystallisiert. Farblose Nadeln, die bei 102° schmelzen. Für die Elementaranalyse wurde längere Zeit im Vakuum über Paraffin getrocknet.

0,1426 g gaben 0,3372 CO<sub>2</sub> und 0,0882 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub> (390)	Gef.
C	64,60	64,48
H	6,70	6,87

*Catechincarbonsäure* (Formel V).

Je 5 g Catechin, in 100 ccm Wasser gelöst, wurden mit 10 g Tetrachlorkohlenstoff und 5 g Kaliumhydroxyd in 25 ccm Wasser am Rückflußkühler 6—8 Stunden gekocht<sup>2)</sup> und nach dem Vertreiben des Tetrachlorkohlenstoffs in offener Schale mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Hierauf wird mit viel Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Kohlensäure gesättigter Natriumcarbonatlösung behandelt. Der angesäuerte Natriumcarbonatteil wird mit Äther ausgezogen, wobei dann nach dem Verdampfen des Äthers die Säure in guter Ausbeute (etwa 60 Proz. der Theorie) zurückbleibt. Sie

<sup>1)</sup> Auch im Catechin, in dem sich das Brückenhydroxyl der Methylierung mit Dimethylsulfat entzieht und das so nur *Tetramethoxycatechin*,  $C_{15}H_8O(OH)(O\cdot CH_3)_4$  liefert (Kostanecki und Tambor a. a. O.), erfolgt mittelst Diazomethan vollständige Methylierung. Das *Pentamethoxycatechin*,  $C_{15}H_8O(O\cdot CH_3)_5$ , krystallisiert aus Benzol in kleinen, glänzenden Nadeln, die bei 84—86° schmelzen.

0,1812 g, im Vakuum über Paraffin getrocknet, gaben 0,4436 CO<sub>2</sub> und 0,1104 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> (360)	Gef.
C	66,70	66,54
H	6,70	6,77

<sup>2)</sup> Vgl. Nierenstein und Rixon, diese Annalen **394**, 253 (1912), die so die Leukoellagdicarbonsäure erhalten haben.

krystallisiert aus Wasser in kleinen, scharfen Nadeln und schmilzt unter Zersetzung und Kohlensäureentwicklung bei 274—277°. Bei 261—263° beginnt sie zu sintern. Die Säure löst sich leicht in Alkohol, Methylalkohol, Eisessig und Aceton, dagegen schwer in Benzol und Toluol. In Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ist sie fast unlöslich. Auf gebeizte Baumwolle zieht sie wie Catechin, ohne daß sie dabei auf Aluminium, wie beim Oxycatechin erwähnt, einen Stich ins Gelbe hervorruft.

0,1682 g, bei 140° getrocknet, gaben 0,3546 CO<sub>2</sub> u. 0,0724 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>8</sub> (334)	Gef.
C	57,50	57,49
H	4,20	4,78

*Pentamethylcatechincarbonsäuremethylester,*



1 g der Säure, in Äther gelöst, wird mit Diazomethan (aus 16 ccm Nitrosomethylurethan) behandelt und der Rückstand nach dem Verdampfen des Äthers aus Petroläther umkrystallisiert. Schöne ausgewachsene Säulen, die bei 92° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen. Für die Analyse wird im Vakuum über Paraffin getrocknet.

0,1722 g gaben 0,4046 CO<sub>2</sub> und 0,0936 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> O <sub>8</sub> (430)	Gef.
C	64,20	64,08
H	6,00	6,03

Wie schon erwähnt, liefert der Pentamethylcatechincarbonsäuremethylester bei der Oxydation *Hemipinsäure*. 2 g des Esters, in Wasser suspendiert, werden auf dem Wasserbad mit 50 ccm 2n-Kaliumpermanganat und 50 ccm 2n-Kalilauge oxydiert. Die filtrierte Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit viel Äther ausgezogen. Der Rückstand des Ätherauszuges krystallisiert aus Wasser in kleinen Nadeln, die bei 173 bis 174° unter Aufbrausen (schnelles Erhitzen!) schmelzen, was mit der Schmelzpunktsangabe von Pschorr und

Sumuleanu<sup>1)</sup> für das synthetische Produkt (177°) gut übereinstimmt.

0,1826 g, bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, gaben 0,3556 CO<sub>2</sub> und 0,0782 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> (226)	Gef.
C	53,10	53,13
H	4,40	4,75

### Spaltung der racemischen Catechincarbonsäure.

Die Säure läßt sich über das Strychninsalz in die beiden aktiven Komponenten spalten. Für die Konstitution des Catechins (vgl. Formel IV) ist dieser Befund von ausschlaggebender Bedeutung, da es, wie eine Reihe von Versuchen ergeben haben, *optisch-inaktiv* ist, was eventuell gegen die ihm von Kostanecki<sup>2)</sup> gegebene Konstitutionsformel, da es sich um ein in der Natur vorkommendes Produkt handelt, sprechen dürfte.

3 g der Catechincarbonsäure, in 75 ccm Alkohol gelöst, werden mit 3 g Strychnin versetzt, auf dem Wasserbad erwärmt und filtriert. Hierauf wird im Vakuum etwas eingeeengt, wobei schon Ausscheidung des Salzes eintritt. Nach 24 Stunden wird filtriert und das Strychninsalz in Alkohol gelöst, auf 0° abgekühlt und mit stark gekühlter  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge zersetzt.

### l-Catechincarbonsäure.

Die freie Säure krystallisiert aus Wasser in kleinen Nadeln, die bei 270—273° unter Zersetzung und Kohlensäureentwicklung schmelzen.

0,4274 g, in 100 ccm Alkohol gelöst, drehten im 2 dm-Rohr bei 18° im Natriumlicht 5,83° nach links.

$$[\alpha]_D^{18} = - 68,22^\circ.$$

0,1122 g, bei 140° getrocknet, gaben 0,2372 CO<sub>2</sub> u. 0,0452 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> (334)	Gef.
C	57,50	57,65
H	4,20	4,47

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3411 (1899).

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu H. Rupe, Die Chemie der natürlichen Farbstoffe, S. 81—92. Braunschweig 1909.

*d-Catechincarbonsäure.*

Das Filtrat des l-Strychninsalzes wird im Vakuum auf ungefähr 40 ccm eingeengt, wobei man die erste Krystallmenge verwirft und aus der zweiten Krystallisation die d-Säure, wie oben beschrieben, freimacht. Die Säure krystallisiert aus Wasser in kleinen Nadeln, die bei 273° unter Gasentwicklung und Zersetzung schmelzen.

0,2824 g, in 100 ccm Alkohol gelöst, drehten im 4,4 cm-Rohr bei 18° im Natriumlicht 0,52° nach rechts.

$$[\alpha]_D^{18} = + 76,4^{\circ}.$$

Über unsymmetrische cyclische und acyclische  
Pinakone und deren Umlagerungsprodukte;  
ein Beitrag  
zur Kenntnis der Pinakolinumlagerung;  
von *Hans Meerwein*.

[Zweite Mitteilung.]<sup>1)</sup>

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingelaufen am 20. Januar 1913.)

### Theoretischer Teil.

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit W. Unkel gezeigt, daß das *as-Dimethyltetramethylenglykol* oder *1-Isopropylcyclopentan-1,6-diol*<sup>2)</sup> bei der Pinakolinumlagerung unter Erweiterung des fünfgliedrigen

<sup>1)</sup> Erste Abhandlung siehe diese Annalen 376, 152 (1910).

<sup>2)</sup> Ich habe mich in folgendem für die erstere Bezeichnungsweise entschieden, weil dadurch eine einheitliche und übersichtliche Nomenklatur für sämtliche Pinakone ermöglicht wird.