

Hrn. Heinrich Hopff danken wir bestens für die Ausführung einiger Versuche. Ferner möchten wir der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für die Bewilligung von Mitteln zu dieser Untersuchung unsern ehrerbietigsten Dank sagen.

#### 164. Karl Freudenberg: Über Gerbstoffe.

##### V.: Phloroglucin-Gerbstoffe und Catechine. Konstitution des Gambir-Catechins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 11. Juni 1920; Vorgetragen in der Sitzung vom 14. Juni vom Verfasser.)

Es gilt als festgestellt, daß die Phenol-Abkömmlinge, die in der Pflanze auf Grund von Mikroreaktionen als Gerbstoffe angesprochen werden, an Stellen gesteigerter Lebenstätigkeit, vorzugsweise im Blatte, entstehen. Von dort aus wandern sie ab und werden oft fern vom Entstehungsorte, in der Rinde, dem Stammholze, den Wurzeln abgelagert. Sollen die hochmolekularen Gebilde, die sich da vorfinden, den Weg durch das Blattgewebe zurückgelegt haben? Es können wohl nur einfachere Bausteine sein, die das Protoplasma von Zelle zu Zelle durchdringen, um erst später zu den großen Molekeln vereinigt zu werden. Der mikrochemische Nachweis vermag zwischen den einfachen und komplizierten Formen nicht zu unterscheiden. Bei den hydrolysierbaren Gerbstoffen, wie den als Tanninen bezeichneten Zuckerestern der Phenol-carbonsäuren, sind diese Bausteine die Säuren selbst oder ihre einfachen Depside, Ester und Glykoside.

Welcher Art sind die Bausteine der Phloroglucin-Gerbstoffe, jener kondensierten, wasser-löslichen bis -unlöslichen — im letzteren Falle Gerbstoffrote (Phlobaphene) genannten — Naturstoffe? Kein fermentativer Abbau, keine gelind hydrolysierenden Mittel fördern krystallisierte Grundstoffe zu Tage; erst energische Eingriffe, wie die Kalischmelze, zertrümmern das Molekül in einfache Stücke: der Vorgang verrät alle Kennzeichen der Sprengung von Kohlenstoffketten. Die Bruchstücke sind Phloroglucin und ein zweites Phenol, meistens Brenzcatechin; daneben treten bisweilen niedere Fettsäuren auf. Derartige Abbauprodukte entstehen unter durchaus den gleichen Bedingungen aus den Flavon-Farbstoffen und Anthocyanidinen. Aber die Phloroglucin-Gerbstoffe sind, in ihren leicht löslichen Formen wenigstens, nicht oder nur schwach gefärbt; das Gleiche wird von der gesuchten Grundsubstanz zu erwarten sein. In der Tat ist ein solcher Naturstoff längst bekannt: das Catechin. Wie bereits Neu-

bauer 1855 hervorgehoben hat, geht es mit größter Leichtigkeit in amorphen Gerbstoff und Gerbstoffrot über<sup>1)</sup>), ist farblos und liefert die angeführten Abbauprodukte<sup>2)</sup>).

Catechin ist ein Sammelname. Es sind mindestens 3 isomere — vielleicht raumisomere — Catechine der Zusammensetzung  $C_{15}H_{14}O_6$  bekannt: das von Kostanecki untersuchte Gambir-Catechin<sup>3)</sup>), ferner Aca-Catechin<sup>4)</sup>) und Catechin c<sup>5)</sup>). »Catechin«, zumeist wohl Gambir-Catechin, ist in zahlreichen anderen Pflanzen festgestellt worden<sup>6)</sup>). Diesen Catechinen im engeren Sinne steht sehr nahe das von Perkin im Holze von *Artocarpus integrifolia* entdeckte Cyano-maclurin  $C_{15}H_{12}O_6$ <sup>7)</sup>), in dem jedoch der Brenzcatechinrest durch den des Resorcins ersetzt ist. Phloroglucin ist vorhanden, das übrige Kohlenstoffgerüst scheint dem der genannten Catechine sehr ähnlich zu sein; mit ihnen teilt es die Neigung, in amorphe Gerbstoffe überzugehen, eine Erscheinung, die Perkin mit Recht wegen ihrer Bedeutung für die Chemie der Phloroglucin-Gerbstoffe hervorhebt. Weitere Beispiele dürfen, der unvollständigen Literaturangaben wegen, nur unter Vor-

<sup>1)</sup> A. 96, 337 [1855].

<sup>2)</sup> Gautier, C. r. 85, 752 [1877]; Hlasiwetz, A. 134, 118 [1865]; A. G. Perkin und Yoshitake, Soc. 81, 1167 [1902].

<sup>3)</sup> Vorherrschendes Catechin im Gambir, dem Extrakt von *Uncaria Gambir*. Von Perkin als »Catechin b« bezeichnet.

<sup>4)</sup> Der Name stammt von Perkin, der es auch »Catechin a« nennt. Es findet sich im Catechu aus *Acacia Catechu* (Soc. 81, 1169 [1902], 87, 404 [1905]).

<sup>5)</sup> Von A. G. Perkin in ganz geringen Mengen im Gambir gefunden.

<sup>6)</sup> Im chinesischen Rhabarber: Gilson, Bull. Acad. med. Belg. [4] 16, 352 [1902]. In dem Samen von *Paullinia cupana* (Guarana): Kirmsse, Ar. 236, 129 [1898]; Goris und Fluteaux, Bull. scienc. pharmacol. 17, 599 [1910]. Im Mahagoniholze: Latour und Cazeneuve, Rép. de Pharm. 14, 419 [1875]; Cazeneuve, B. 8, 828 [1875], Ar. d. Pharm. 208, 558 [1876]. Dieselben oder sehr ähnliche Stoffe sind angetroffen worden in der Rinde von *Hymenaea courbaui* (Lokririnde): v. d. Driessen-Mareeuw, Ned. Tijdschr. Pharm. 11, 227 [1899], in *Angophora intermedia* und *lanceolata*: Maiden, Pharm. Journ. [3] 21, 27 [1891], Maiden und Smith, Pharm. Journ. [4] 1, 261 [1895], im Holze von *Anacardium occidentale*: Latour und Cazeneuve, Bl. [2] 24, 118 [1875]; Gautier, C. r. 85, 342 [1877], 86, 671 [1878], Bl. [2] 30, 567 [1878], in einem »Mangrove«-Extrakt unbekannter Herkunft: Procter, vgl. Perkin und Everest, The natural organic colouring matters, London 1918, S. 439.

<sup>7)</sup> Perkin und Cope, Soc. 67, 937 [1895]; Perkin 87, 715 [1905].

behalt angeführt werden, wie das aus *Eucalyptus kino*<sup>1)</sup> gewonnene, krystallisierte Aromadendrin, das die Zusammensetzung des Catechins hat, die größte äußere Ähnlichkeit mit ihm aufweist und leicht in Gerbstoffrot übergeht. Die bei der Kalischmelze auftretenden Spaltstücke, angeblich Phloroglucin und Brenzcatechin, sind leider nur durch Farbenreaktionen identifiziert worden. In der Colanuß findet sich ein Stoff, Colatin<sup>2)</sup>, der lebhaft an Catechin erinnert: z. B. in der Eisenreaktion, der Zusammensetzung, die allerdings nicht ganz fest steht, und in der raschen Umwandlung in amorphen Gerbstoff und Gerbstoffrot. Dieser Übergang vollzieht sich unter der Einwirkung von Fermenten derart leicht, daß getrocknete Colanüsse, wie sie im Handel vorkommen, keine Spur des krystallisierten Colatins mehr enthalten, das nur aus frisch abgetöteten Nüssen gewonnen werden kann. Spaltstücke des Colatins sind nicht beschrieben, wohl aber solche des Cola-Gerbstoffes, dessen Entstehung aus dem Colatin nicht zu bezweifeln ist. Wiederum handelt es sich um Phloroglucin und Brenzcatechin<sup>3)</sup>, vorausgesetzt, daß die Bestimmung, die sich auch hier nur auf Farbenreaktionen stützt, richtig ist. Ein letztes Beispiel der Literatur glaube ich in dem von Utlée und van Dorssen entdeckten, dem Colatin sehr ähnlichen Cacaol<sup>4)</sup> zu erkennen. Nur frisch abgetötete Kakao-  
bohnen enthalten diesen krystallisierten Stoff; im getrockneten findet sich statt seiner amorphes Kakaorot. Die Zusammensetzung, wahrscheinlich  $C_{16}H_{16}O_6$ , unterscheidet sich um  $CH_2$  von dem Gambir-Catechin. Spaltstücke sind nicht bekannt. Wie das Colatin ist das Cacaol in der Pflanze mit Coffein zu einem krystallinischen Salze verbunden, und hierin stimmen beide wiederum mit dem Catechin überein: auch dieses findet sich, und zwar in den Paullinia-Früchten, mit Coffein in krystallinischer Vereinigung vor<sup>5)</sup>.

Ich dehne die Bezeichnung »Catechine« auf alle diese Stoffe aus. Die Catechine enthalten zwei Benzolkerne, deren einer Phloro-

<sup>1)</sup> Vorzugsweise aus *Eucalyptus calophylla*. Maiden und Smith, Pharm. Journ. [4] 1, 261 [1895]; Am. Journ. Pharm. 67, 575 [1895]; Smith, Am. Journ. Pharm. 68, 679 [1896]; Soc. Chem. Ind. 15, 787 [1896].

<sup>2)</sup> Goris, C. r. 144, 1162 [1907]; Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 18, 345 [1908]; Goris und Fluteaux, Bull. scienc. Pharmacol 17, 599 [1910]; Goris, ebenda 18, 138 [1912]; v. d. Driessen-Mareeuw, Pharm. Weekblad 46, 346 [1909].

<sup>3)</sup> Knox und Prescott, Am. Soc. 20, 34 [1898].

<sup>4)</sup> Cultuurgids 1909, 2. Teil, Nr. 12; Mededeel van het Algemeen Proefstation op Java, 2. Ser, Nr. 33.

<sup>5)</sup> Diese Stoffe sind in meiner demnächst erscheinenden Schrift: »Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe«, Berlin 1920, ausführlich besprochen.

glucin ist; der andere wechselt, am häufigsten ist Brenzcatechin. Von den Flavon-Farbstoffen und Anthocyanidinen unterscheiden sie sich durch einen Mehrgehalt an Wasserstoff, sie sind farblos, auch in ihren Bleisalzen, und bilden, gleichfalls im Gegensatz zu den genannten Pflanzenfarbstoffen, keine Salze mit Mineralsäuren. In kaltem Wasser sind sie schwer, in heißem leicht löslich; manche werden durch Brom niedergeschlagen, andere fällen Leim, einige krystallisieren mit Coffein zusammen. Sie geben die Fichtenspan Reaktion auf Phloroglucin und bilden charakteristische Azobenzol-Derivate. Die hervorstechende Eigenschaft der Catechine ist aber ihre Fähigkeit, sich durch Fermente oder Mineralsäuren, auch schon durch Erhitzen in wäßriger Lösung oder in trockenem Zustande, mit oder ohne Luftsauerstoff, zu amorphen Gerbstoffen zu kondensieren, deren unterste Stufen farblos und wasserlöslich, deren letzte, als Gerbstoffrote bezeichnete, unlöslich und mehr oder weniger gefärbt sind.

Das Verhalten der Gerbstoffe in der Pflanze und der Überblick über die catechin-artigen Naturstoffe führen zu dem Schlusse, daß sämtliche amorphen Phloroglucin-Gerbstoffe nebst ihren zugehörigen Roten Kondensationsprodukte catechin-artiger Stoffe sind<sup>1)</sup>.

Eine solche Catechin-Hypothese der Phloroglucin-Gerbstoffe kann auf ihre Reichweite geprüft werden durch die Ergänzung unserer Kenntnis vom Aromadendrin, Colatin und Cacaol. Diese Stoffe sind mir zur Zeit nicht zugänglich. Ein anderer Weg hat zum Ziele, phloroglucin-haltige Gerbstoffe in ihrem Entstehungszustande in den frischen Blättern zu fassen, statt sie, wie es bisher geschehen ist, in ihren braunroten, hoehkondensierten und chemisch undefinierbaren Formen zu untersuchen, wie sie in den an der Luft getrockneten

<sup>1)</sup> In ihrem erwähnten Buche, S. 439, bemerken Perkin und Everest:

»Löwe sowie Etti haben angegeben, daß Catechin leicht in dieselbe Catechu-Gerbsäure verwandelt werden kann, die zusammen mit dem Catechin in der Pflanze vorkommt und die typischen Eigenschaften eines rotbildenden Gerbstoffes hat; allerdings ist die Übereinstimmung des natürlichen Gerbstoffs mit dem künstlich aus Catechin bereiteten nicht sicher erwiesen. Das hat zur Vermutung geführt, daß die Brenzcatechin-Gerbstoffe gewisser Pflanzen möglicher Weise ihre Entstehung vorgebildeten Substanzen vom Catechin-Typ verdanken«.

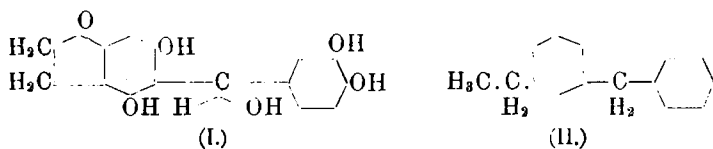
Die experimentelle Nachprüfung meiner ähnlichen, aber wesentlich weitergehenden Vorstellungen war bereits im vollen Gange, als mich im April d. J. Hr. Prof. Willstätter in freundlicher Weise auf das 1918 erschienene englische Werk aufmerksam machte. Vgl. auch Neubauer, l. c.

Rinden und Hölzern vorliegen. Die Untersuchung des Gerbstoffes der einheimischen Eiche ist eingeleitet.

Einstweilen habe ich folgenden dritten Weg betreten, um die Hypothese zu prüfen.

Faßt man die genannten Catechine mitsamt den Phloroglucin-Gerbstoffen und ihren Roten zu einer einzigen Körperklasse zusammen, so zeigt sich, daß das stets vorhandene Phloroglucin in den meisten Fällen mit Brenzcatechin gepaart ist. Seltener tritt Pyrogallol auf, wie im Pistaciarot<sup>1)</sup> und möglicherweise im Malleto-Gerbstoffe<sup>2)</sup>. Im Cyano-maclurin ist Resorcin als Komponente neben Phloroglucin festgestellt. Verschiedentlich sollen Methyläther beobachtet worden sein, und in zahlreichen Fällen ist an den amorphen Phloroglucin-Gerbstoffen glykosidisch gebundener Zucker vermutet worden<sup>3)</sup>. In der gleichen Weise, Punkt für Punkt, variiert die Natur die Formen in den Gruppen der den Catechinen so nahe verwandten Flavon-Farbstoffe, Anthocyanidine und Phenyl-styryl-ketone — nur mit dem Unterschiede, daß der Reichtum an Formen, vor allem in der Flavon-Gruppe, noch einzelne andere Varianten aufweist. Für alle ist die Neigung zur Methyläther- und Glykosid-Bildung kennzeichnend.

Vorausgesetzt daß die ganze Kombination richtig ist, muß es bei dieser Übereinstimmung auffallen, daß dem einzigen gut untersuchten Vertreter der Catechin-Klasse, dem Gambir-Catechin, von Kostanecki eine Formel zugewiesen wurde (I), die stark von der Konstitution



der genannten natürlichen Farbstoffe abweicht. Bei diesen sind die beiden Benzolkerne durch eine Brücke von 3 Kohlenstoffatomen zu Derivaten des  $\alpha, \gamma$ -Diphenyl-propans,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , verbunden; der Catechinformel Kostaneckis liegt dagegen das Gerüst eines Äthyl-Diphenyl-methans (II) zugrunde. Sollte das Gambir-Catechin nicht auch ein Abkömmling des Diphenyl-propans sein?

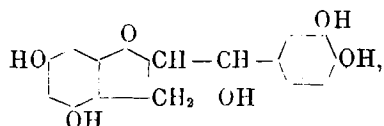
Kostanecki selbst hat eine solche Möglichkeit natürlich in Erwägung gezogen, bevor er seine oben wiedergegebene Formel nieder-

<sup>1)</sup> Perkin und Wood, Soc. 73, 376 [1898].

<sup>2)</sup> Dekker, Arch. néerl. sc. exact. et nat. [2] 14, 50 [1909].

<sup>3)</sup> z. B. von Perkin und Everest, l. c. S. 416.

legte. Er lehnt sie ab, weil aus einer Substanz, der etwa folgende Konstitution:



oder eine ähnliche zukäme, innermolekular Wasser abspaltbar sein müßte<sup>1)</sup>. Er hat sich später ganz der Äthyl-diphenylmethan-Auffassung zugewandt. Länger hielt Perkin an der Vorstellung fest, daß das Catechin ein Verwandter des Quercetins, also ein Diphenylpropan-derivat sein müsse. Aber neuerdings räumt auch er Kostaneckis Auffassung den ersten Platz ein<sup>2)</sup>.

Das reichhaltige experimentelle Material, das beide Forscher zusammengetragen haben, läßt sich in dem einen wie dem anderen Sinne auswerten<sup>3)</sup>. Nur das von Perkin und Mitarbeitern<sup>4)</sup> studierte Verhalten der Catechine gegen Diazobenzolsulfat kann als ein, wenn auch nicht zwingender, Beweis gegen Kostaneckis Formel angeführt werden. Wie das Phloroglucin selbst, kuppeln einfach substituierte Phloroglucine zweimal mit Diazobenzolsulfat<sup>5)</sup>. Auch Gambir-, Aca-Catechin, Catechine und Cyano-maclurin kuppeln zweimal. Da Protocatechusäure unter den gleichen Bedingungen nicht kuppelt, nehmen Perkin und Mitarbeiter an, daß die Azobenzolgruppen in den Phloroglucinkern der untersuchten Catechine eintreten. Trifft Kostaneckis Formel zu, die nur eine freie Stelle im Phloroglucin aufweist, so müßte ein Azobenzol in den andern Kern getreten sein, während die Diphenylpropan-Formel eine zweimalige Kuppelung im Phloroglucin zuläßt.

Zur Entscheidung der Frage konnte ich von Kostaneckis ausgezeichnet durchgearbeiteten Versuchen ausgehen. Er hat aus dem Catechin-tetramethyläther die beiden aliphatisch gebundenen Sauerstoffatome mit Natrium in Alkohol herausreduziert und das Reaktionsprodukt durch Methylierung in eine vorzüglich krystallisierende

<sup>1)</sup> B. 39, 4007 [1906].

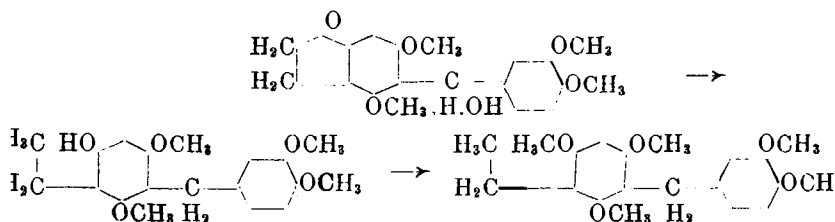
<sup>2)</sup> Perkin und Everest, l. c. S. 438 u. 462.

<sup>3)</sup> Vgl. auch Nierenstein, A. 396, 194 [1913].

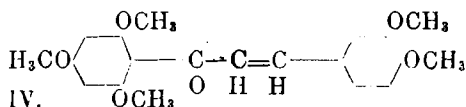
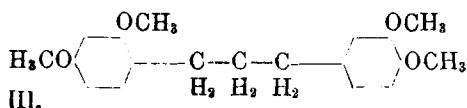
<sup>4)</sup> Perkin und Yoshitake, Soc. 81, 1164 [1902]; Perkin und Cope, Soc. 67, 941 [1895]; vergl. Weselsky, B. 9, 216 [1876]; Etti, M. 2, 547 [1881]. Vgl. Kostanecki und Lampe, B. 39, 4007 Anm. [1906].

<sup>5)</sup> Phloroglucin: Weselsky, B. 8, 967 [1875]; 9, 216 [1876]; Weselsky und Benedikt, B. 12, 226 [1879]. Hesperetin: Perkin, Soc. 73, 1031 [1898]; Maclurin: Weselsky, B. 9, 216 [1876]; Bedford und Perkin, Soc. 67, 933 [1895].

Substanz übergeführt. Der Vorgang ist nach seiner Formulierung folgendermaßen zu deuten<sup>1)</sup>:

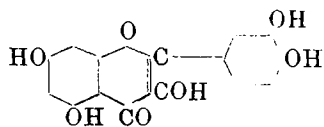


Wenn aber die drei nicht aromatischen Kohlenstoffatome zwischen den Kernen liegen, so muß dem Endprodukt die Formel eines Pentamethoxy- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-propans (III.) zukommen. Das

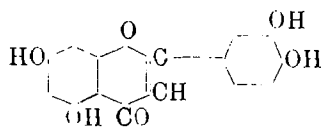


letztere habe ich aus 2.4.6-Trimethoxy-phenyl-3.4-dimethoxystyryl-keton (IV.) durch Reduktion synthetisch bereitet und mit Kostaneckis Abbauprodukt identisch gefunden.

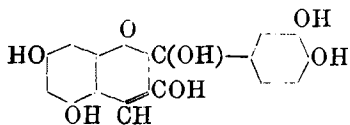
Kostaneckis Formel muß also aufgegeben werden, das Gambircatechin schließt sich in seiner Konstitution eng an die Phloroglucin-Farbstoffe der Natur an. Der Platz, den es unter seinen Verwandten einnimmt, geht aus folgender Übersicht hervor<sup>2)</sup>:



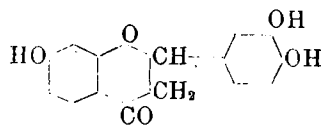
Flavonol: Quercetin



Flavon: Luteolin



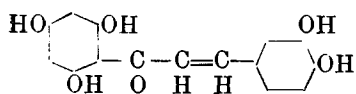
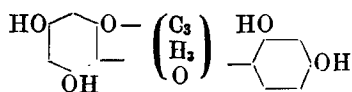
Anthocyanidin: Cyanidin



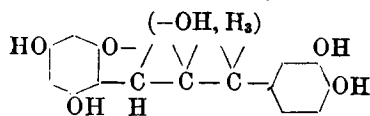
Flavanon: Butin

<sup>1)</sup> Kostanecki und Lampe, B. 40, 720 [1907].

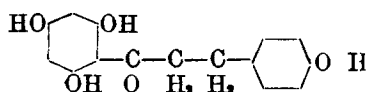
<sup>2)</sup> Literatur vergl. Meyer-Jacobson, Lehrbuch, 2. Band, 3. Teil, S. 735, 743 ff. [1919]; Richter-Anschütz, 11. Aufl., 2. Band, S. 601, 691 [1913].

Phenyl-styryl-keton  
(Chalkon): Eriodictyol

Cyano-maclurin



Gambir-Catechin

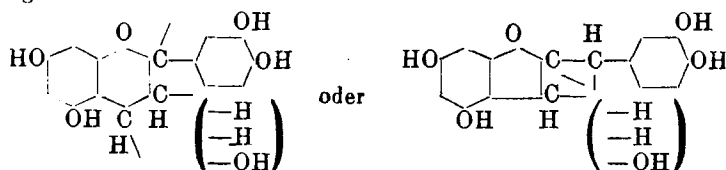


Phlorethin.

Betrachtet man die Kette der drei verbindenden Kohlenstoffatome für sich, indem alle Doppel- und Ringbindungen durch Wasser-Anlagerung aufgerichtet werden, so gelangt man zu der folgenden Vergleichsreihe:

- >C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>: Flavonol;
- >C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>: Flavon, Anthocyanidin;
- >C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>: Flavanon, Phenyl-styryl-keton, Cyano-maclurin;
- >C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>: Gambir-Catechin, Phlorethin.

Für das Gambir-Catechin bleiben nunmehr 2 Formelschemata übrig:



Ich ziehe die letztere Form vor, da sie die am Catechin-tetramethyläther festgestellte Farbenreaktion der Cumarane<sup>1)</sup> zu deuten vermag. Die Prüfung ist eingeleitet.

Es ist eine recht weitgehende Folgerung aus der eingangs abgeleiteten Hypothese, die sich am Gambir-Catechin bestätigt hat. Ich möchte das Ergebnis umso mehr zu gunsten dieser Hypothese ins Feld führen, als es gerade die von ihr ausgehenden pflanzenchemischen Betrachtungen in der oben entwickelten Folge gewesen sind, die mich an der Richtigkeit von Kostaneckis Catechin-Formel zweifeln ließen.

Das Studium der Entstehung und Bedeutung der Gallusgerbstoffe vom Tannintyp hat die Kenntnis von der Bildung der Gallussäure zur Voraussetzung, während die physiologische Rolle der Catechin-Gerbstoffe im Verein mit den Pflanzenfarbstoffen zu erforschen ist. Die alte, bereits abgetane Vorstellung vom Zusammenhang der Gerbstoffe

<sup>1)</sup> Kostanecki und Lampe, B. 39, 4007 [1906].



mit den Anthocyanen lebt somit in etwas präzisierter Form wieder auf').

Zur Bereitung des von Tutin und Caton<sup>1)</sup> synthetisierten [2.4.6-Trimethoxy-phenyl]-[3'.4'-dimethoxy-styryl]-ketons (Pentamethyl-eriodictyol) werden benötigt: Veratrumaldehyd und Phloroglucin-trimethyläther, der in Trimethyl-phloracetophenon übergeführt wird.

Zur Bereitung des Veratrumaldehyds stand mir Protocatechualdehyd zur Verfügung, während in den Vorschriften der Literatur Vanillin als Ausgangsmaterial dient. Die Methylierung gelingt glatt, wenn man unter Verwendung eines großen Überschusses an Dimethylsulfat im wesentlichen nur die mit dem Übergang in Methylschwefelsäure verbundene erste Phase des Methylierungsprozesses ausnutzt. Die Reaktion vollzieht sich bei 60—90° so rasch, daß der Aldehyd nahezu quantitativ methyliert wird, ohne durch das Alkali Schaden zu leiden. Auf 1 Mol. Dimethylsulfat werden dabei 1.3 Mol. Kalilauge verwendet.

20 g Protocatechualdehyd werden in einem Kolben, der mit einem Luftpumpen versehen ist, mit 20 ccm 33-proz. Kalilauge und 18 ccm (24 g) Dimethylsulfat übergossen. Bei kräftigem Schütteln und gelindem Erwärmen setzt die Reaktion rasch ein. Die Masse wird weiter geschüttelt, bis nach etwa 5 Minuten die Wärmeentwicklung nachzulassen beginnt. Dann werden erneut 20 ccm Lauge und 18 ccm Dimethylsulfat zugegeben. Diese Behandlung wird noch zweimal wiederholt. Zuletzt wird die mit weiteren 50 ccm Lauge versetzte Flüssigkeit noch 10 Minuten geschüttelt. Danach wird die Masse abgekühlt, mit Lauge versetzt, falls sie nicht alkalisch reagiert, und sogleich mit wenig Äther ausgezogen. Der Äther wird mit wenig Kalilauge, dann mit Wasser gewaschen und verjagt. Das zurückbleibende Öl krystallisiert bald. Nach dem Trocknen wird bei 15 mm Druck aus einem Bade von 200—220° destilliert. Das Destillat ist fast farblos und erstarrt vollkommen. Die Ausbeute beträgt 21.5—22.5 g.

Veratrumaldehyd löst sich in etwa 50 Teilen kochendem Wasser. Beim Erkalten krystallisiert nur ein Teil aus; der Aldehyd ist in kaltem Wasser zwar schwer löslich, aber keineswegs unlöslich, wie die Literatur angibt.

Die kaltgesättigte wäßrige Lösung gibt mit wäßrigem Tannin eine milchige Fällung. Mit Wasserdampf ist der Aldehyd nur sehr wenig flüchtig.

<sup>1)</sup> Vgl. Perkin u. Everest, l. c. S. 451 und J. Dekker, Die Gerbstoffe, Berlin 1913, S. 378.

<sup>2)</sup> Soc. 97, 2062 [1910].

Der Methylierung von Phloroglucin wurde ein Verfahren zu Grunde gelegt, daß auf Will und Albrecht<sup>1)</sup> zurückgeht und zuletzt von Mauthner<sup>2)</sup> modifiziert wurde. Es besteht darin, daß Phloroglucin zuerst mit methylalkoholischer Salzsäure teilweise, danach mit Dimethylsulfat erschöpfend methyliert wird. Die Ausbeute ließ aber zu wünschen übrig. Sie konnte durch die Anwendung eines sehr großen Ueberschusses an Dimethylsulfat verbessert werden.

10 g auf dem Wasserbade entwässertes Phloroglucin werden in 100 ccm Methylalkohol gelöst. Unter Kühlung wird mit Salzsäuregas gesättigt, dann bleibt die Lösung 48 Stunden stehen und wird schließlich unter vermindertem Druck zum dicken Sirup eingeeengt. Der Rückstand wird in 40 ccm Dimethylsulfat gelöst, die Lösung im Kolben mit Luftkühler erwärmt und im Laufe einer Viertelstunde unter Schütteln mit 120 ccm 7.5 n Kalilauge in Portionen so versetzt, daß die Temperatur zwischen 60 und 90° bleibt. Sobald die Reaktionswärme nachläßt, wird noch einmal 10 Minuten bei etwa 90° geschüttelt und das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf abgetrieben. Das Destillat wird mit starker Kalilauge versetzt, nach einigen Stunden werden die farblosen Krystalle abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Die wäßrig-alkalischen Laugen geben an Äther noch eine ganz geringe Menge des Trimethyläthers ab. Das Rohprodukt wird gut getrocknet (12 g), möglichst scharf abgepreßt, um geringe Mengen eines anhaftenden Öles zu entfernen und schließlich aus der 5fachen Menge Ligroin unter Benutzung von Fasertonerde umkrystallisiert. Nach Einstellen in Kältemischung wird abgesaugt. Die Mutterlauge setzt beim Verdunsten weitere Krystallisationen ab, die mit eiskaltem Petroläther gewaschen werden. Die Ausbeute an farblosen Krystallen beträgt 10.7 g oder 80 % der theoretischen Menge.

Phloroglucin kann auch nach einem Verfahren methyliert werden, daß Einhorn an anderen Phenolen erprobt hat<sup>3)</sup>. Es beruht auf der Abspaltung von Kohlensäure aus Carbomethoxyverbindungen in der Hitze. Tricarbomethoxy-phloroglucin hat E. Fischer in einer Ausbeute von 76 % der theoretischen Menge gewonnen<sup>4)</sup>. Die Ausbeute läßt sich zur quantitativen gestalten, wenn die bei der Darstellung verbleibende Mutterlauge noch zweimal mit je 80 ccm n. Natronlauge und 7 ccm Chlorkohlensäuremethylester nachbehandelt wird. Das Präparat geht im Vakuum der Volmer-Pumpe von 195–200° (unkorr.) unzersetzt über.

5 g des nicht destillierten Tricarbomethoxy-phloroglucins werden 3–4 Stunden in einem Bade von 300–320° im Kölbchen mit langem Halse und aufgesetzten Luftkühler mit Platinschnitzeln gekocht. Der Kolbeninhalt wird mit Alkali übergossen und der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Die Ausbeute an reinem Trimethyläther betrug etwa 1 g, im besten Falle 1.2 g oder 43 % der Theorie.

<sup>1)</sup> B. 21, 603 [1888].

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 87, 408 [1913].

<sup>3)</sup> B. 42, 2237 [1909].

<sup>4)</sup> A. 371, 303 [1910].

Trimethyl-phloracetophenon wird nach der Vorschrift von Kostanecki und Tambor<sup>1)</sup> hergestellt. Den wäßrigen Mutterlaugen entzieht Äther noch eine ganz geringe Menge des Reaktionsproduktes. Es wird aus Ligroin mit Tonerde umkrystallisiert. Die Ausbeute aus 5 g Trimethyl-phloroglucin beträgt 5.4 g. Aus sehr wenig Alkohol werden farblose Platten vom Schmp. 101—102° erhalten. Das Keton löst sich in konzentrierter Salzsäure mit gelber Farbe und fällt beim Verdünnen wieder aus.

2.4.6 - Trimethoxyphenyl - 3'.4' - dimethoxystyryl - keton (IV.). Die Vorschrift von Tutin und Caton läßt sich vereinfachen und bezüglich der Ausbeute wie folgt verbessern:

Die Lösung von 5 g Veratrumaldehyd und 5.3 g Phloracetophenon-trimethyläther in 50 ccm Alkohol wird in gelinder Wärme mit 2.5 ccm 10 n.-Natronlauge versetzt und 24 Stunden bei 40° aufbewahrt. Die reichlich ausgeschiedenen, schwefelgelben Krystalle vermehren sich in der Kältemischung, sie werden mit dem Gemisch von Alkohol und Wasser (2 zu 3 Vol.), dann mit Wasser allein gewaschen. Eine geringe Fraktion wird noch erhalten, wenn die alkoholischen Laugen mit viel Wasser versetzt werden. Die milchige Emulsion setzt im Verlaufe einiger Tage Krystalle ab, die aus sehr wenig Alkohol umkrystallisiert und der Hauptfraktion beigegefügt werden. Ausbeute 9 g. Die Lösung in konz. Salzsäure ist violett-schwarz.

#### 2.4.6.3'.4' - Pentamethoxy- $\alpha$ , $\gamma$ -diphenylpropan (III.).

Die Hydrierung mit Platinmohr sollte vom ungesättigten zum gesättigten Keton führen. Das war zu erwarten nach den zahlreichen Beispielen, die Bargellini<sup>2)</sup> durch die Hydrierung derartiger Ketone gegeben hat. Im vorliegenden Falle geht die Reaktion aber weiter. Allerdings hat Bargellini nicht mit Phloroglucin-Derivaten gearbeitet, und als Lösungsmittel hat er Alkohol oder Äther verwendet, während ich in Eisessig hydriert habe, weil Tutins Keton in Alkohol zu schwer löslich ist. Ob das Phloroglucin oder das Lösungsmittel den Verlauf der Reaktion beeinflussen, weiß ich nicht; während Bargelinis Hydrierung nach der Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen stehen bleibt, werden in meinem Falle 6 Atome mit großer Schnelligkeit aufgenommen; dabei wird der Carbonyl-Sauerstoff herausreduziert.

3 g Keton brauchten, in 15 ccm Eisessig gelöst, mit 1.5 g Platin 590 ccm feuchten Wasserstoff (762 mm, 18°). Die Lösung war jetzt farblos und gab auf Zusatz von Wasser eine quantitative Krystalli-

<sup>1)</sup> B. 32, 2261 [1899].

<sup>2)</sup> G. 41, II 435 [1911]; 42, II 417, 427 [1912]; 44, II 25 [1914].

sation von Pentamethoxy-diphenylpropan. Das Rohprodukt wurde erst aus Ligroin mit Tierkohle und Fasertonerde, dann aus Alkohol umkrystallisiert. Es scheidet sich in glitzernden, farblosen, sehr dünnen, nadelförmig gestreckten Rechtecken aus, die bei 87—88° schmelzen. Die Krystalle lösen sich leicht in kaltem Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Dichloräthylen, Essigäther und Tetrahydro-naphthalin, sehr schwer in kaltem Ligroin, Äther, Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Amylalkohol.

0.1241 g Sbst.: 0.3160 CO<sub>2</sub>, 0.0845 H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub> (346.31). Ber. C 69.33, H 7.57.

Gef. » 69.47, » 7.62.

Zur Gewinnung des Vergleichspräparates diente Catechin-tetramethyläther<sup>1)</sup> aus Gambir-Catechin. Diese Verbindung wurde nach Kostanecki und Lampe<sup>2)</sup> reduziert und methyliert. Das Reaktionsprodukt wurde genau wie das synthetische umkrystallisiert und schmolz um einige Grade höher, als Kostanecki und Lampe angeben, nämlich bei 87—88°, also genau wie das synthetische Präparat (Mischprobe). In Löslichkeit und Krystallform läßt sich kein Unterschied erkennen.

Eine kleine Probe des aus Catechin gewonnenen Präparates wurde im Vakuum der Volmer-Pumpe aus einem bis zu 350° gesteigertem Bade destilliert. Die ersten wie die letzten Tropfen des Destillates hatten, aus Alkohol umkrystallisiert, einen unveränderten Schmelzpunkt.

### 166. Otto Ohmann: Über die Entzündung eines Aluminium-Natriumperoxyd-Gemisches mittels Wassers.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 17. Mai 1920.]

(Eingegangen am 12. Juni 1920.)

Die Erwärmung, die bei der Umsetzung von Natriumperoxyd und Wasser auftritt, ist so beträchtlich, daß, wie bereits bekannt, organische Stoffe wie Sägespäne oder Papier dadurch entflammt werden können. Bei einer Untersuchung des Verhaltens von Metallen und Metalloxyden zum Natriumperoxyd, bezw. zu der erwähnten Umsetzung, fand ich, daß ein geeignetes Gemisch von Aluminiumpulver und Natriumperoxyd durch einen Tropfen Wasser zur Entzündung und Verpuffung gebracht wird. Am wirksamsten erwies sich ein sehr feines

<sup>1)</sup> Kostanecki und Tambor, B. 35, 1868 [1902].

<sup>2)</sup> B. 40, 720 [1907].