

Das aus der Nitril-säure durch Abspaltung von Kohlendioxyd entstandene Nitril muß demnach, im Einklang mit dem Ergebnis der optischen Untersuchung, wesentlich Δ^2 -Derivate gewesen sein.

Verseifung des Nitrils: Durch Kochen des Nitrils mit 10-proz. Kalilauge erhielt Straßmann neben β -Oxy-isoeptylsäure eine Säure vom Sdp. 216—217°, von der er durch eine eingehende Untersuchung nachwies, daß sie die Δ^2 -Isoheptensäure darstellte.

Als wir den Versuch mit unserem Nitril nach den Angaben von Straßmann wiederholten, entstand eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure, die unter 12 mm Druck bei 117—118° siedete und folgende physikalische Konstanten besaß:

$d_4^{17.2} = 0.9430$; $d_4^{20} = 0.941$; $n_a = 1.44274$, $n_D = 1.44569$, $n_\beta = 1.45354$, $n_\gamma = 1.46017$ bei 17.2°; $n_D^{20} = 1.4444$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_7H_{12}O'O'' \mid^-$ (128.10) . . .	35.40	35.59	0.65	1.04
Gef.	36.00	36.20	0.75	1.22
EM	+ 0.60	+ 0.61	+ 0.10	+ 0.18
ES	+ 0.47	+ 0.47	+ 15%	+ 17%

Die Zahlen lassen erkennen, daß nicht reine Δ^2 -Isoheptensäure vorlag, sondern ein Gemisch von ihr mit dem isomeren Δ^1 -Derivat.

Dies wurde durch den Verlauf der Oxydation mit Ozon bestätigt; denn aus dem Reaktionsgemisch konnte unschwer ein *p*-Nitrophenyl-hydrason vom Schmp. 101—102° gewonnen werden, das eine Mischung der Derivate vom Isovaler- und Isobutyr-aldehyd darstellte.

Marburg, Chemisches Institut.

171. Karl Freudenberg und Ludwig Purrmann: **Raumisomere Catechine, III. (13. Mitteilung über Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen¹⁾.)**

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 9. März 1923.)

Bisher sind vier Catechine isoliert worden²⁾: *d*-Catechin, in Alkohol inaktiv, in Aceton rechtsdrehend; *d,l*-Catechin; *l*-Epi-catechin, in Alkohol stark linksdrehend; *d,l*-Epi-catechin. Außerdem mußte *l*-Catechin in Gemischen angenommen werden, die in Alkohol inaktiv waren und in Aceton schwach nach links drehten.

Über den Zusammenhang dieser Catechine läßt sich Folgendes aussagen: Das von Kostanecki untersuchte Gambir-Catechin ist reines *d*-Catechin. Es geht durch Umlagerung in ein Catechin-Gemisch über, aus dem *d,l*-Catechin abgeschieden werden konnte. Dasselbe *d,l*-Catechin ist der Hauptbestandteil des Catechin-Gemisches aus Pegu-Catechu (Aca-Catechin, aus Acacia stammend) und läßt sich daraus abscheiden. Dieses Gemisch enthält meistens außerdem *l*-Catechin; vermischt man die alkohol-inaktiven, in Aceton linksdrehenden Anteile nach Maßgabe der Drehung mit *d*-Catechin,

¹⁾ 11. und 12. Mitteilung, B. 55, 2813 [1922]; A. 429, 284 [1922].

²⁾ B. 55, 1734 [1922].

so wird in theoretischer Ausbeute *d,l*-Catechin erhalten. Aus alledem läßt sich folgern, daß das als *d,l*-Catechin bezeichnete Präparat wirklich wie sein Name ausdrückt das zu dem *d*-Catechin gehörige Racemat ist.

Wir haben jetzt auch *l*-Catechin fassen können, als wir 500 g eines aus Pegu-Catechu gewonnenen Catechin-Gemische (Aca-Catechin aufarbeiteten. Es fand sich in den alkohol-inaktiven Anteilen, aus denen es an der Hand seines Drehungsvermögens in Aceton erkannt und abgeschieden werden konnte. Es erweist sich in allem als der Antipode des *d*-Catechins und liefert mit diesem zusammen *d,l*-Catechin. Der Zusammenhang dieser Catechine ist also jetzt gesichert und entspricht der Bezeichnung *d*-, *l*- und *d,l*-Catechin.

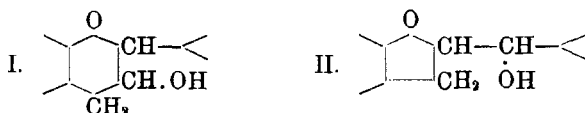
Weiter war bekannt, daß reine *d,l*-Catechin durch Umlagerung teilweise in die als *d,l*-Epi-catechin bezeichnete Catechin-Art übergeht. Dieses Präparat wurde alsdann als häufiger Anteil des Aca-Catechins festgestellt. Meistens ist es in diesem Catechin-Gemisch von einem in Alkohol links drehenden Catechin begleitet, das einstweilen *l*-Epi-catechin genannt wurde.

Bei der Darstellung größerer Mengen von *l* Epi catechin aus den in Alkohol aktiven Anteilen des oben erwähnten Catechin-Gemisches zeigte sich, daß unser bisheriges Präparat noch nicht einheitlich gewesen war; statt 42° dreht es 69° nach links (in Alkohol). Die Frage, ob das *d,l*-Epi-catechin wirklich das Racemat des vorausgreifend als *l*-Epi-catechin bezeichneten Präparates ist, mußte bisher offen gelassen werden. Wir können aber jetzt die Richtigkeit dieses Zusammenhanges beweisen.

Früher war es gelungen, *d,l*-Catechin teilweise in *d,l*-Epi-catechin umzulagern und diese beiden Catechine durch Krystallisation voneinander zu trennen. Damit war das Vorhandensein von 2 asymmetrischen Kohlenstoffatomen wahrscheinlich geworden. Wenn daher ein aktives Catechin der gleichen Umlagerung unterworfen wird, wofür seiner Zugänglichkeit halber allein das *d*-Catechin in Frage kommt, so müssen 4 Catechine: *d*-Catechin, *d,l*-Catechin, *d*-Epi-catechin und *d,l*-Epi-catechin nebeneinander entstehen. Die Aufgabe, dieses Gemisch zu trennen, mußte früher zurückgestellt werden; nachdem aber jetzt die Trennung eben dieser Catechin-Arten in der *l*-Reihe gelungen war (aus Aca-Catechin), stand der Umlagerung des *d* Catechins und der Isolierung der Umlagerungsprodukte nichts mehr im Wege. Sie ist denn auch geglückt. Dabei war folgende Erscheinung vor auszusehen: Das in Alkohol inaktive *d*-Catechin mußte ein in Alkohol rechtsdrehendes Catechin-Gemisch liefern, weil dabei etwas *d*-Epi-catechin, das in Alkohol stark nach rechts drehen sollte, entstehen mußte. Auch dies traf zu, sogar in einem Ausmaße, das zunächst unerklärlich schien. Bei der Aufarbeitung landten sich *d*- und *d,l*-Catechin, *d*- und *d,l*-Epi-catechin. Das *d*-Epi-catechin erwies sich als der Antipode des *l*-Epi-catechins und lieferte mit diesem zusammen das als *d,l*-Epi-catechin bezeichnete Produkt, das also wirklich das zu den aktiven Epi-catechinen gehörende Racemat ist und seinen Namen mit Recht trägt.

Die Erscheinung, daß ein das aktive Epi-catechin enthaltendes Gemisch in Alkohol höher dreht, als es das anwesende Epi-catechin allein erwarten läßt, hat seinen Grund darin, daß aktives Epi-catechin in der alkoholischen Lösung des entsprechenden aktiven Catechins (das für sich allein in Alkohol nicht dreht) höher dreht, als in Alkohol allein. In gemeinsamer Lösung mit *d,l*-Catechin zeigen die aktiven Epi-catechine das gleiche Verhalten. Aktives Catechin wird in Alkohol durch die Gegenwart von *d,l*-Epi-catechin nicht beeinflusst; es bleibt darin aktiv.

Die Catechin-Reihe und die Epi-catechin-Reihe ist somit, jede für sich, in ihrem Zusammenhange aufgeklärt und in allen Gliedern bekannt. Es bleibt die früher aufgeworfene Frage zu beantworten, ob die beiden Reihen zueinander wirklich im Verhältnis der Stereo-Isomerie stehen; sie könnten auch struktur-isomer sein. Zur Erklärung der letzteren Annahme käme nur der Übergang des 6-Rings in den 5-Ring³⁾ (oder umgekehrt) in Frage entsprechend dem Schema:



Auch diese Deutung setzt die Gegenwart von 2 asymmetrischen Kohlenstoffatomen voraus. Da die Umwandlung von *d*-Catechin in *d,l*-Catechin mit Sicherheit als echte Racemisierung erkannt ist, so ist das in dem Racemat enthaltene *l*-Catechin durch die Umlagerung beider Kohlenstoffatome entstanden. Diese Umlagerung kann sich an den 2 Kohlenstoffatomen mit wahrnehmbar verschiedener oder mit nicht wahrnehmbar verschiedener Geschwindigkeit vollziehen.

1. Fall: Die Umlagerungsgeschwindigkeit der zwei C-Atome sei wahrnehmbar verschieden; ohne Ringverschiebung. Neben der ursprünglichen aktiven Form müssen 2 Racemate und eine weitere aktive Form entstehen; also genau wie es das Experiment ergibt.

2. Fall: Die Umlagerungsgeschwindigkeit sei nicht wahrnehmbar verschieden; ohne Ringverschiebung. Aus *d*-Catechin wird *l*-Catechin entstehen, das mit einem Teile des im Überschuß vorhandenen *d*-Catechins zu *d,l*-Catechin zusammentritt; von den beiden weiteren, tatsächlich festgestellten Umwandlungsprodukten, nämlich *d*- und *d,l*-Epi-catechin könnte gleichzeitig nur das letztere entstehen.

3. Fall: Die Umlagerungsgeschwindigkeit sei wahrnehmbar verschieden; zugleich Ringverschiebung. Das eine Ringsystem wäre den Catechinen, das andere den Epi-catechinen zuzuschreiben. (Andernfalls wäre die Ringverschiebung nicht wahrnehmbar.) Jede der beiden Formen müßte in 2 Racematen nebst 2 aktiven Formen auftreten (andernfalls wäre die verschiedene Geschwindigkeit nicht wahrnehmbar). Da nur 2 Racemate nebst je einer zugehörigen aktiven Komponente wahrgenommen werden, ist entweder die verschiedene Geschwindigkeit oder die Ringverschiebung nicht wahrnehmbar.

4. Fall: Die Umlagerungsgeschwindigkeit sei nicht wahrnehmbar verschieden; zugleich Ringverschiebung. Bei der Umlagerung müßte neben *d*-Catechin (das z. B. durch Formel I ausgedrückt sei) dessen Racemat entstehen; dazu käme *d*-Epi-catechin (das alsdann durch II auszudrücken wäre) nebst seinem Racemat, wie es dem Experiment entspricht.

Somit kommen nur die Fälle 1 und 4 in Betracht. Unter diesen ist dem Falle 1 bei weitem der Vorzug zu geben, denn es ist höchst wahrscheinlich, daß die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome mit verschiedener Geschwindigkeit umgelagert werden. Wäre die Umlagerung nicht wahrnehmbar verschieden, so müßte zur Erklärung der 4 Isomeren entsprechend Fall 4 die Hilfhypothese der Ringverschiebung zugezogen werden; der Fall 4 birgt also 2 Momente in sich, die ihn unwahrscheinlich machen, so daß er so gut wie ausgeschlossen erscheint.

³⁾ Die folgenden Ausführungen gelten aber auch für jede andere Art der Strukturisomerie.

Eine letzte Möglichkeit: Strukturisomerie bei nur einem asymmetrischen Kohlenstoffatom wäre nur durch Umlagerung im Kohlenstoffgerüst zu erklären. Dafür liegen keinerlei Anzeichen vor.

Wir erklären somit unsere Beobachtungen an den verschiedenen Catechinen nach Fall 1 damit, daß Stereoisomerie an 2 asymmetrischen Kohlenstoffatomen vorliegt. Gegen eine strukturelle Verschiedenheit spricht auch die Beobachtung, daß die Tetramethyläther des Catechins wie des Epicatechins dieselbe Farbenreaktion mit Schwefelsäure zeigen⁴). 2 asymmetrische Kohlenstoffatome können im Catechin übrigens nur vorkommen, wenn das aliphatische Hydroxyl sekundär ist. Daß es sich nicht wie eine gewöhnliche sekundäre Alkoholgruppe verhält, ist seiner besonderen Lage zuzuschreiben.

Zur Umlagerung wird das *d*-Catechin in Wasser einige Stunden auf 110—125° erhitzt. Das Gemisch der so entstehenden Catechine entspricht in allen Punkten — nur mit anderem Vorzeichen — dem Catechin-Gemisch aus Pegu-Catechu (*Aca*-Catechin). Völlig mit diesem identische Mischungen erhält man durch Umlagerung von *l*-Catechin; auch dieses, in Alkohol inaktive Catechin liefert ein in Alkohol stark drehendes Gemisch. Damit wird immer wahrscheinlicher, daß das Catechin-Gemisch im Pegu-Catechu gleichfalls durch Umlagerung von *l*-Catechin entstanden ist. Tatsächlich wird das Acaciaholz energisch ausgekocht, so daß die Umlagerung gar nicht ausbleiben kann. Das Pflanzenmaterial dagegen, aus dem *d*-Catechin gewonnen wird, macht keine so rohe Behandlung durch⁵). Dementsprechend fanden wir in einem Gambir-Block neben ganz überwiegend (17%) *d*-Catechin nur sehr wenig (1.2%) *d,l*-Catechin, während die Epi-Reihe hier nicht wahrgenommen wurde.

Ferner haben wir zwei aus Indien bezogene, zuverlässig aus *Acacia* stammende Proben untersucht, die etwa 60% krystallisierendes Catechin erhielten. Die eine, nahezu inaktive, bestand fast ganz aus *d,l*-Catechin⁶), die andere in ungefährer Überein-

⁴) vergl. B. 55, 1748 [1922]. ⁵) B. 54, 1207 [1921].

⁶) Diese Probe ist die bereits früher (B. 55, 1942 [1922]) erwähnte; hier liegt also ein nahezu einheitliches, inaktives »*Aca*-Catechin« vor, wie es auch Hr. Nierenstein in Händen hat. Der Schmelzpunkt liegt bei raschem Erhitzen (die Substanz zersetzt sich, vergl. B. 51, 1672 [1918]) bei 214—216°, korr. Bei langsamem Erhitzen und ohne Korrektur kann sehr wohl der Schmp. 204—205° gefunden werden, wie ihn Hr. Nierenstein für den inaktiven Anteil des »*Aca*-Catechins« findet, der also *d,l*-Catechin ist. Ich muß aber erneut darauf hinweisen, daß die von Hrn. Nierenstein übernommenen Schmelzpunkte der Derivate des »*Aca*-Catechins« weder für das *d,l*-Catechin, noch für sonst ein einheitliches Catechin zutreffen. Hr. Nierenstein, B. 55, 3831 [1922], teilte unlängst mit, daß einige Fachgenossen damit beschäftigt sind, meine Einwände gegen seine Angaben zu prüfen. Ich möchte hinzufügen, daß mir dies höchst erwünscht ist, und zugleich anregen, daß vor allem die Frage geprüft wird, ob Kostaneckis methyliertes Reduktionsprodukt aus *d*-Catechin oder »*Aca*-Catechin« nach der von mir angegebenen Reinigung (B. 53, 1427 [1920], 54, 1208 [1921]) bei 83—84° schmilzt oder bei 87—88°, wie ich behaupte (B. 54, 1204 [1921]). Solange sich Hr. Nierenstein zu dieser Grundfrage des ganzen Problems nicht ausführlich äußert, ist allerdings jede weitere Diskussion überflüssig. Wenn Hr. Nierenstein vollends heute noch die optische Aktivität des Gambir-Catechins bezweifelt (B. 55, 3831 [1922]), so setzt er damit nur den Wert seiner auch sonst in keiner Weise überzeugenden Kritik herab. Das Gambir-Catechin (*d*-Catechin) dreht in wäßrigem Aceton 17°, sein Acetylderivat (Schmp. 132°, korr.) in Acetyltetrachlorid 40° nach rechts, was sich überaus leicht nachprüfen läßt.

stimmung mit A. G. Perkins »Aca-Catechin« etwa zur Hälfte aus *d,l*-, zur Hälfte aus *l*-Catechin. Es handelt sich offenbar um Krystallisate, die bei der Eindickung der Acacia-Extrakte abgeschieden und so von den in den Mutterlaugen bleibenden Epi-catechinen abgetrennt wurden⁷⁾.

Beschreibung der Versuche.

Isolierung der Catechine aus Acacia-Catechu (Pegu-Catechu).

Die Äther-Extrakte⁸⁾ von 8 kg Pegu-Catechu, die über 500 g wogen, wurden mit 3 l Wasser aufgenommen und bei 50° vom Äther befreit. 11 g Quercetin blieben ungelöst. Aus der Lösung krystallisierte die Hauptmenge als ein in Alkohol —50°⁹⁾ drehendes Gemisch von wenig *l*-Epi-catechin mit den in Alkohol nicht drehenden Isomeren (*l*-Catechin, *d,l*-Catechin nebst wenig *d,l*-Epi-catechin). Bei erneuter Krystallisation (aus 4½ l Wasser) schied sich nur alkohol-inaktives Catechin-Gemisch ab. Die vereinigten Mutterlaugen wurden bei Unterdruck auf 750 cm eingengt und gaben beim Stehen ein reichliches Krystallisat von der spez. Drehung —30° in Alkohol. Die Mutterlauge wurde erneut eingengt und mit Äther 48 Stdn. erschöpft. Die in den Äther übergegangenen Anteile erwiesen sich als nahezu alkohol-inaktiv. Der das *l*-Epi-catechin enthaltende, in Alkohol drehende Anteil wurde im Vakuum-Trockenschrank bei 90° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, fein zerrieben und im Soxhlet-Apparat 6 Stdn. derart ausgeäthert, daß etwa die Hälfte in Lösung ging. Der ungelöste Teil zeigte jetzt in Alkohol eine Drehung von etwa —40°. Er wurde mit soviel Wasser von 70° behandelt, daß die feinen Krystalle in Lösung gingen und das nahezu reine grobkrystalline *l*-Epi-catechin zu Boden sank. Dieses zeigte jetzt eine Drehung von mehr als —60° in Alkohol und wurde durch einmalige Krystallisation aus heißem Wasser auf die Enddrehung von —69° (in Alkohol) gebracht. Die sämtlichen Mutterlaugen wurden bei Unterdruck eingengt und zur Krystallisation gebracht. Anteile, die weniger als —25° (in Alkohol) drehten, wurden solange aus Wasser umgelöst, bis ihre Drehung auf diesen Wert stieg; sobald er erreicht war, setzte die oben geschilderte Behandlung mit Äther ein. Die letzten wäßrigen Mutterlaugen wurden stets mit Äther ausgezogen. Oft traten zwischendurch gallertige Abscheidungen auf. Sie wurden scharf abgesaugt, durch gelindes Anwärmen verflüssigt und der Krystallisation überlassen.

Das *d,l*-Epi-catechin findet sich zur Hauptsache in Begleitung des *l*-Epi-catechins; es wird an seiner Krystallform (dicke Prismen) erkannt und abgesondert, sobald es in den alkohol-inaktiven Anteilen auftritt. Es läßt sich von beigemengtem *l*- und *d,l*-Catechin durch Abschlämmen befreien und aus Wasser umkrystallisieren.

Der größte Anteil bestand aus alkohol-inaktivem *l*- und *d,l*-Catechin. Um diese beiden Arten voneinander zu trennen, wurde wiederholt aus Wasser umkrystallisiert und die fortschreitende Trennung durch Polarisation

⁷⁾ A. G. Perkin und A. E. Everest, Natural colouring Matters, London 1918, S. 47.

⁸⁾ B. 55, 1740 [1922].

⁹⁾ Sämtliche Angaben in dieser Arbeit über die Drehung beziehen sich auf krystallwasser-freie Substanzen. Die Schmelzpunkte sind korrigiert angegeben.

der Lösung in wäßrigem Aceton verfolgt. Das *l*-Catechin reicherte sich in den leichter löslichen Anteilen an. Sobald in wäßrigem Aceton eine Drehung von -10° erreicht war, blieb bei weiterer Krystallisation der racemische Anteil zur Hauptsache in der Mutterlauge; schließlich wurde reines *l*-Catechin von $[\alpha]_{\text{Hg}}^{\text{gelb}} = -16.7^\circ$ (in wäßrigem Aceton; 0° in Alkohol) erhalten.

Der aus *d, l*-Catechin bestehende Hauptanteil wurde solange umkrystallisiert, bis er sowohl in Alkohol wie in Aceton völlig inaktiv war.

Das Mengenverhältnis der Catechine war ungefähr:

320 g <i>d, l</i> -Catechin	30 g <i>d, l</i> -Epi-catechin
60 » <i>l</i> -Catechin	30 » <i>l</i> -Epi-catechin.

Zur endgültigen Reinigung, insbesondere des *d, l*-Epi-catechins, ist das früher mitgeteilte Verfahren¹⁰⁾ mit Aceton und Tonerde anzuwenden.

Krystallisierte Catechin-Proben aus Indien.

1. Probe. Das Material konnte unmittelbar aus Wasser krystallisiert werden. Die Ausbeute an weißem Catechin betrug 50—60% des Rohproduktes. Es war in Aceton nahezu inaktiv ($[\alpha]_{\text{Hg}}^{\text{gelb}}$ in 50% Aceton = -1.5° ($\pm 1^\circ$)). Die Pentacetylverbindung schmolz bei $165-166^\circ$ und gab keine Depression mit Pentacetyl-*d, l*-catechin. Die wäßrigen Mutterlauge enthielten kein zweites Catechin.

2. Probe. Das Material wurde mit Äther erschöpft und der Auszug aus Wasser krystallisiert. Ausbeute 60%. Drehung in Alkohol konnte nicht wahrgenommen werden, in wäßrigem Aceton betrug sie dagegen -7.7° . Das Catechin bestand demnach zur einen Hälfte aus *l*-Catechin, zur anderen aus *d, l*-Catechin, dem vielleicht noch etwas *d, l*-Epi-catechin beigemischt war.

Gambir-Catechin.

Eine Probe Gambir aus Indragiri (Sumatra) wurde fein gemahlen, mit Sand vermischt und im Extraktionsapparate erschöpft. Neben dem aus *d*-Catechin bestehenden Hauptanteil ließ sich eine geringe Menge *d, l*-Catechin fassen, Epiformen konnten nicht nachgewiesen werden. Zur Verarbeitung von Mengen bis zu 500 g verfährt man zweckmäßig in folgender Weise: 500 g Gambir werden in 4 l Wasser von 70° gelöst, mit 50 ccm 10-proz. Bleiacetat-Lösung versetzt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Das klare Filtrat wird im Vakuum auf 1 l eingeeengt und zur Krystallisation gebracht. Die Mutterlauge wird weiter eingeeengt und nachhaltig ausgeäthert. Erhalten wurden 85 g *d*-Catechin und 6 g *d, l*-Catechin.

Umlagerung von *d*-Catechin.

Die früher beschriebene Umlagerung von *d, l*-Catechin in *d, l*-Epi-catechin wurde in Kochsalzlösung vorgenommen. Jetzt wurde gefunden, daß folgendes Verfahren vorteilhafter ist. 100 g wasserhaltiges *d*-Catechin wurden im Ölbad in einer Druckflasche in 300 ccm Wasser gelöst. Nachdem die Flüssigkeit in lebhaftes Sieden geraten war, wurde die Flasche geschlossen und ihr Inhalt $9\frac{1}{2}$ Stdn. auf 125° erhitzt. Die Hauptmenge der Catechine krystallisierte beim Erkalten. Die beiden ersten Krystallisate, zusammen 41 g, drehten in Alkohol $25-26^\circ$ nach rechts; die folgenden Krystallisationen waren alkohol-inaktiv. Das Gemisch wurde genau wie die Catechine der

¹⁰⁾ B. 55, 1740 [1922].

Reihe aufgearbeitet. Erhalten wurden 10 g *d,l*-Catechin, 1.5 g *d,l*-Epicatechin und 2 g *d*-Epicatechin; in den davon abfallenden nicht weiter verarbeiteten Krystallisaten waren weitere Anteile dieser Catechine, sowie unverändertes *d*-Catechin enthalten.

Umlagerung von *l*-Catechin.

3 g wurden im Einschlußrohr in 9 ccm Wasser 7 Stdn. auf 108—112° erhitzt. Beim Erkalten wurden 2 g zurückerhalten, die in Alkohol eine spez. Drehung von —20° zeigten. Demnach waren erhebliche Mengen *l*-Epicatechin entstanden.

Die einzelnen Catechine.

Den früheren Angaben über das *d*-Catechin und seine Derivate ist die Acetylbestimmung des Monacetyl-*d*-catechins beizufügen. Sie wurde nach einem Verfahren ausgeführt, über das demnächst berichtet werden soll.

0.3617 g Sbst.: 2.19 ccm n_{D}^{20} -Na OH. — 0.3555 g Sbst.: 2.27 ccm n_{D}^{20} -Na OH.

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_7$ (332.22). Ber. $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ 12.95. Gef. $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ 13.02, 13.73.

l-Catechin.

l-Catechin. 0.4104 g Sbst. verloren bei 75° und 15 mm Druck über Phosphorperoxyd 0.0836 g Wasser.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6 + 4 \text{ aq.}$ Ber. H_2O 19.88. Gef. H_2O 20.36.

Die wasserhaltige Substanz schmilzt bei 93—97° im Krystallwasser; wasserfrei schmilzt sie bei 174—175° unscharf ohne Zersetzung zu einem dicken undurchsichtigen

Sirup. Sie ist in Alkohol inaktiv; $[\alpha]_{\text{Hg}}$ gelb in 50-proz. Aceton = $\frac{-0.55^\circ \times 7.389}{0.2576 \times 0.9464 \times 1} = -16.7^\circ$ Ein anderes Präparat ergab —15.9°. *d*-Catechin dreht +17° und schmilzt ebenso.

Pentacetyl-*l*-catechin schmilzt wie die *d*-Form bei 132°; $[\alpha]_{\text{Hg}}$ gelb in Acetylentetrachlorid:

$$\frac{-1.34^\circ \times 11.99}{0.256 \times 1.589 \times 1} = -39.4^\circ \text{ (d-Verbindung: } +40.6^\circ \text{)}.$$

Tetramethyl-*l*-catechin. Zur Methylierung kann sowohl das freie Catechin wie auch dessen Pentacetylverbindung¹¹⁾ verwendet werden. 15 g wasserhaltiges Catechin oder die gleiche Menge seiner Pentacetylverbindung werden in 90 ccm Methylalkohol, der hier dem Äthylalkohol bedeutend vorzuziehen ist, gelöst. Bei der Acetylverbindung muß hierbei erwärmt werden. Als dann werden 40 ccm Dimethylsulfat und sofort in dünnem Strahl aus einem Tropftrichter 40 ccm 50-proz. Kalilauge unter Schütteln zugegeben. Die Reaktion dauert wenige Minuten. Nach dem Erkalten wird die trübe, alkalische Flüssigkeit in dünnem Strahl unter Rühren in 1.5 l Wasser eingegossen. Der nahezu farblose Tetramethyläther wird nach 1 Stde. abgesaugt. Zur Reinigung wird das feuchte Produkt in der gerade notwendigen Menge warmen Methylalkohols gelöst und mit Tonerde aufgehellt. Nach der Filtration scheidet sich das Tetramethylcatechin in einer Ausbeute von 60—80% der Theorie in farblosen Krystallen vom Schmp. 142—143° aus.

$$[\alpha]_{\text{Hg}} \text{ gelb} = \frac{+0.21^\circ \times 7.51}{0.1708 \times 1.589 \times 0.5} = +12.0^\circ (\pm 2^\circ).$$

¹¹⁾ Über diese Modifikation des Methylierungsverfahrens, die vor allem bei Phloroglucin-Abkömmlingen gute Ergebnisse liefert, wird später berichtet.

Tetramethyl-*d*-catechin schmilzt beim gleichen Reinheitsgrade ebenso¹²⁾ und dreht 12° nach links.

d, l-Catechin.

Das *d, l*-Catechin bildet den Hauptbestandteil des aus Pegu-Catechu abgeschiedenen Catechin-Gemisches. Es krystallisiert in farblosen Nadeln, und schmilzt nach vorherigem Sintern unter Zersetzung bei 214—216°¹³⁾.

0.4570 g Subst. verloren bei 100° über Phosphorpentoxyd bei 15 mm 0.0714 g.

$C_{15}H_{14}O_6 + 3aq.$ Ber. H_2O 15.7. Gef. H_2O 15.6.

Durch Vermischung gleicher Mengen *d*- und *l*-Catechin wird ein dem obigen völlig gleiches Präparat erhalten.

Die Pentacetylverbindung dieser beiden Proben von *d, l*-catechin schmilzt bei 166°. Das Gemisch gleicher Teile Pentacetyl-*d*-catechin mit der entsprechenden *l*-Verbindung (Schmp. der einzelnen Komponenten 132°) schmilzt zunächst bei 158—159°; nach einmaliger Krystallisation aus Methylalkohol steigt der Schmp. auf 166°.

l-Epi-catechin

ist ein sandiges, reinweißes Pulver aus schweren, gedrungenen Krystallen, die mehrere Millimeter lang werden können, sich in Wasser schwerer lösen, aber auch träger krystallisieren, als die anderen Formen. Das lufttrockne Präparat enthält 4 Mol. Krystallwasser.

0.2077 g Subst. verloren bei 78° und 15 mm über P_2O_5 0.0428 g.

Ber. H_2O 19.9. Gef. H_2O 20.4.

5.215 mg entwässerte Subst.: 11.792 mg CO_2 , 2.325 mg H_2O . — 0.1151 g entwässerte Subst.: 0.2606 g CO_2 , 0.0523 g H_2O .

$C_{15}H_{14}O_6$ (290.1). Ber. C 62.05, H 4.86.

Gef. » 61.67, 61.75, » 4.99, 5.08.

l-Epi-catechin schmilzt unter Zersetzung bei 245° (korr.).

$$[\alpha]_{\text{Hg gelb}} \text{ in Alkohol} = \frac{-1.37^\circ \times 8.747}{0.2094 \times 0.839 \times 1} = -68^\circ,$$

$$\text{in 50proz. Aceton} = \frac{-1.22^\circ \times 6.812}{0.292 \times 0.951 \times 0.5} = -60^\circ.$$

Pentacetyl-*l*-epi-catechin. Aus 1 g *l*-Epi-catechin wurden 1.3 g reine Acetylverbindung erhalten, die bei 153—154° schmilzt und in farblosen Nadeln krystallisiert. Das Gemisch mit Pentacetyl-*l*-catechin schmilzt sehr unscharf zwischen 137—140°.

$$[\alpha]_{\text{Hg gelb}} \text{ in Acetylentetrachlorid} = \frac{0.25^\circ \times 11.78}{0.2498 \times 1.588 \times 0.5} = -15^\circ.$$

Eine andere Probe ergab -14.5°.

0.1320 g Subst.: 0.2898 g CO_2 , 0.0567 g H_2O .

$C_{25}H_{24}O_{11}$ (500.19). Ber. C 59.97, H 4.84.

Gef. » 59.89, » 4.81.

Tetramethyl-*l*-epi-catechin. Die Verbindung wurde als reinweißes Krystallpulver erhalten, das aus breiten Prismen besteht und nach wiederholter Krystallisation aus Methylalkohol bei 153—154° schmilzt. Der Misch-Schmelzpunkt mit Tetramethyl-*l*-catechin (143°) liegt bei 131—133°.

2.715 mg, 0.1266 g Subst.: 6.509 mg, 0.3041 g CO_2 , 1.685 mg, 0.0730 g H_2O .

$C_{19}H_{22}O_6$ (346.19). Ber. C 65.86, H 6.35.

Gef. » 65.38, 65.53, » 6.90, 6.45.

¹²⁾ B. 55, 1795 [1922]. ¹³⁾ früher (B. 54, 1212 [1921]) war 216—218° angegeben.

$$[\alpha]_{\text{Hg gelb}} \text{ in Acetylentetrachlorid} = \frac{-2.050 \times 11.496}{0.2418 \times 1.588 \times 1} = -61.5^{\circ}.$$

Eine andere Bestimmung ergab -60.9° .

d-Epi-catechin

zeigt in Krystallform und Löslichkeit keinen Unterschied von *l*-Epi-catechin. Es schmilzt bei 245° u. Zers.

$$[\alpha]_{\text{Hg gelb}} \text{ in 96-proz. Alkohol} = \frac{+0.950 \times 8.4348}{0.1382 \times 0.839 \times 1} = +69^{\circ}.$$

Die Pentacetylverbindung schmilzt bei 153° .

0.1939 g lufttrockene Stbst. verloren bei 78° unter 15 mm über P_2O_5 0.0388 g.
4 aq. Ber. H_2O 19.9. Gef. H_2O 20.2.

Die Pentacetylverbindung schmilzt bei 153° .

$$[\alpha]_{\text{Hg gelb}} = \frac{+0.500 \times 10.89}{0.2163 \times 1.588 \times 1} = +16^{\circ}.$$

Das Tetramethyl-*d*-epi-catechin schmilzt bei 153° und dreht in Acetylentetrachlorid nach rechts.

$$\frac{+0.760 \times 10.84}{0.0855 \times 1.588 \times 1} = +60.9^{\circ}.$$

d,l-Epi-catechin.

Wie bereits früher¹⁴⁾ angegeben, existiert dieses Catechin in 2 Formen. Das völlig reine Präparat neigt zur Abscheidung in der grobkristallinen Form (dicke, glitzernde Platten); bei der Krystallisation über 50° werden außerdem feine Nadelchen erhalten. Es ist uns nicht gelungen, diese frei von Platten zu erhalten. Dem mag es zuzuschreiben sein, daß eindeutige Zahlen für den Krystallwassergehalt nicht ermittelt werden konnten (6.1%, 7.3%, 18.6%). Das in Platten krystallisierte Produkt enthält 4 Krystallwasser.

0.2900 g Stbst. verloren bei 118° über P_2O_5 bei 14 mm 0.0590 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6 + 4\text{aq.}$ Ber. H_2O 19.9. Gef. H_2O 20.3.

Krystallwasserfrei schmilzt dieses Catechin bei $229-232^{\circ}$.

0.2840 g Stbst.: 0.6460 g CO_2 , 0.1218 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6$ (290.11). Ber. C 62.05, H 4.86.
Gef. » 62.00, » 4.80.

Pentacetyl-*d,l*-epi-catechin.

Zu Büscheln vereinigte Krystalle, die der Reihe nach aus Methylalkohol, Alkohol und Alkohol-Eisessig umkrystallisiert wurden und bei 167° schmelzen¹⁵⁾. Der Misch-Schmelzpunkt mit Pentacetyl-*d,l*-catechin (Schmp. 165°) liegt bei $145-150^{\circ}$

0.1240 g Stbst.: 0.2736 g CO_2 , 0.0559 g H_2O .

$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_{11}$ (500.19). Ber. C 59.98, H 4.83.
Gef. » 60.18, » 5.04.

Gleiche Teile Pentacetyl-*d*-, sowie Pentacetyl-*l*-epi-catechin wurden zusammen aus Methylalkohol umkrystallisiert; der Schmp. lag bei $165-166^{\circ}$

Den gleichen Schmelzpunkt zeigte das Acetylderivat des durch Umlagerung von *d*-Catechin gewonnenen *d,l*-Epi-catechins.

¹⁴⁾ B. 55, 1742 [1922].

¹⁵⁾ also einige Grade tiefer als früher angegeben (B 55, 1743 [1922]).

Die spezifische Drehung der Catechin-Gemische.

1. 0.1164 g *d*-Catechin und 0.1056 g *d,l*-Epi-catechin = 0.2220 g Gemisch; in 6.5 ccm 96-proz. Alkohol inaktiv.

2. 0.1098 g *l*-Epi-catechin und 0.1113 g *l*-Catechin = 0.2211 g Gemisch; in 96-proz. Alkohol $[\alpha]_{\text{Hg gelb}} = \frac{-1.03^\circ \times 6.857}{0.2211 \times 0.839 \times 1} = -38.0^\circ$; berechnet für *l*-Epi-catechin allein $= \frac{-69^\circ \times 0.1098}{0.2211} = -34.28^\circ$.

3. 0.0942 g *d,l*-Catechin und 0.0452 g *l*-Epi-catechin zusammen 0.1394 g; $[\alpha]_{\text{Hg gelb}} = \frac{-0.32^\circ \times 10.67}{0.1394 \times 0.839 \times 1} = -29^\circ$; ber. für das *l*-Epi-catechin allein $= \frac{-69^\circ \times 0.0452}{0.1394} = -22.35^\circ$.

Also bewirkt die Gegenwart des *l*- oder *d,l*-Catechins eine Erhöhung der Drehung beim *l*-Epi-catechin, während das *d*-Catechin durch die Gegenwart der Epi-Formen anscheinend nicht beeinflusst wird.

Die Chemische Fabrik E. Merck hat wiederholt in sehr entgegenkommender Weise für uns größere Mengen Pegu-Catechu extrahiert und hat auch sonst unsere Arbeit nachhaltig gefördert. Wir sind ihr dafür zu großem Danke verpflichtet.

172. Hans Fischer, Bernhard Weiß und Max Schubert: Einige Umsetzungen des 2.4-Dimethyl-pyrrols.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 24. März 1923.)

Für synthetische Versuche mit Pyrrolen sind die Ausgangsmaterialien teuer und schwierig zu erreichen. Relativ am leichtesten zugänglich ist das von Knorr gewonnene 2.4-Dimethyl-pyrrol (I), das leicht durch Abspaltung der Carbäthoxy-Reste aus 2.4-Dimethyl-3.5-dicarbäthoxy-pyrrol erhalten werden kann. Schon früher wurde dieses Pyrrol zu Synthesen benutzt¹⁾ und neuerdings haben wir es wiederum eingehenden Umsetzungen unterzogen und damit eine Reihe neuer Körper erhalten, die weiter benützt werden sollen für synthetische Versuche in der Blut- und Gallenfarbstoff-Reihe. Die Tafel (S. 1196) erteilt darüber Aufschluß.

Das 2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol (XV) faßten wir ins Auge als Ausgangsmaterial für die Einführung einer Seitenkette in β -Stellung, wobei die Einführung des Äthylrestes zum Kryptopyrrol, des Propionsäurerestes zur Kryptopyrrol-carbonsäure, nach nachträglicher Abspaltung des Acetylrestes, führen mußte. Dieses Pyrrol XV ist von Magnanini²⁾ zuerst durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf 2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-carbonsäure erhalten worden, dann von C. U. Zanetti und E. Levi³⁾ nach Knorr aus Nitroso-acetylaceton und Acetessigester.

Billiger und einfacher ist die direkte Darstellung aus 2.4-Dimethyl-pyrrol durch Umsetzung mit Acetonitril. Hierbei wurde ein prachtvoll krystallisierendes Ketimin als salzsaures Salz in grünen

¹⁾ H. Fischer und J. Bäumer, B. 47, 3272 [1914]; H. Fischer und W. Zerweck, B. 55, 1942 [1922], 56, 519 [1923].

²⁾ B. 21, 2866 [1888]. ³⁾ B. 27, Ref. 585 [1894].