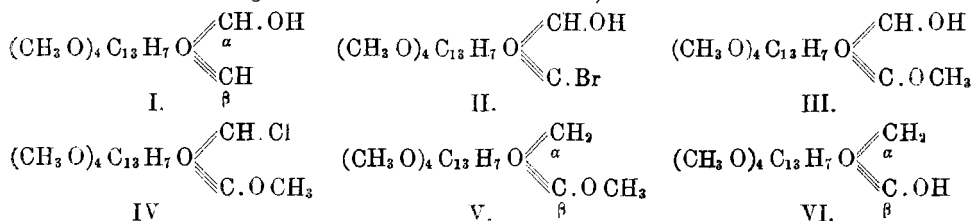


306. M. Nierenstein: Catechin, V.<sup>1)</sup>: Strukturisomere Catechine.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bristol.]

(Eingegangen am 7. Juni 1923.)

Wie ich<sup>2)</sup> vor kurzem gezeigt habe, läßt sich das Tetramethyl-acacatechin (I) leicht bromieren, wobei die Monobrom-Verbindung (II) entsteht. Von dieser gelangt man beim Erhitzen mit Methylalkohol zur Verbindung III, die sich mit Thionylchlorid zu IV chlorieren und dann nach der Methode von Grignard zu V reduzieren läßt<sup>3)</sup>.

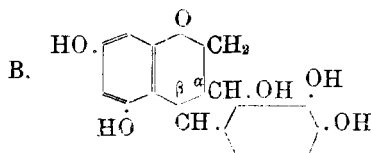
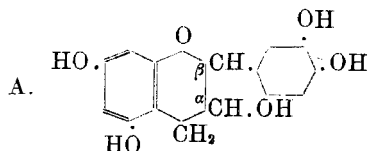


Die Fortsetzung dieser Arbeit ergab, daß die Pentamethyl-Verbindung V mit dem Pentamethyl-Derivat des Catechins »C« identisch ist. Dieses Catechin kommt bekanntlich in kleinen Mengen im Würfel-Gambir<sup>4)</sup> und im Pegu-Catechu<sup>5)</sup> (Acacia-Catechu-Extrakt) vor; ich bezeichne es als Iso-acacatechin. Pentamethyl-iso-acacatechin (V) ist also ein Strukturisomeres des Pentamethyl-acacatechins (vergl. Formel I). Diese beiden Verbindungen lassen sich teilweise entmethylieren<sup>6)</sup>, wobei Tetramethyl-iso-acacatechin (VI) und Tetramethyl-acacatechin (I) entstehen. Die Entmethylierung der betreffenden Hydroxyle findet an dem mit  $\alpha$  bezeichneten Kohlenstoff des Pentamethyl-acacatechins und an dem mit  $\beta$  bezeichneten Kohlenstoff des Pentamethyl-iso-acacatechins (V) statt, da das Tetramethyl-iso-acacatechin (VI) wie das Tetramethyl-acacatechin<sup>7)</sup> bei der Oxydation in alkalischer Lösung Dimethyl-phloroglucin und Veratrumsäure geben<sup>8)</sup>. Ob die beiden Catechine im Kern-Holz von Acacia

<sup>1)</sup> Vierte Mitteilung: Nierenstein, Soc. 121, 604 [1922].

<sup>2)</sup> l. c.

<sup>3)</sup> Solange die Polemik mit Hrn. Freudenberg von andern Seiten (vergl. Nierenstein, B. 55, 3831 [1922]) nicht geklärt ist, halte ich es nicht für angebracht, dem Catechin eine graphische Formel zu geben. Die von mir hier angewandten Formeln drücken die diskutierten Reaktionen in befriedigender Weise aus, und es kommt dabei nicht darauf an, ob dem Catechin Formel A (Freudenberg) oder B (Nierenstein) zugrunde liegt.



<sup>4)</sup> Perkin und Yoshitake, Soc. 81, 1167 [1902].

<sup>5)</sup> Nierenstein, Soc. 121, 609 [1922].

<sup>6)</sup> Zahlreiche Versuche, das Tetramethyl-iso-acacatechin vollständig zu entmethylieren, sind fehlgeschlagen. In dieser Hinsicht verhält sich das Iso-acacatechin wie Gambir-Catechin und nicht wie Acacatechin (Nierenstein, B. 55, 3832 [1922]).

<sup>7)</sup> Perkin, Soc. 87, 400 [1905]; Nierenstein, Soc. 121, 610 [1922].

<sup>8)</sup> vergl. die Formeln A und B in Fußnote 3.

Catechu (Willd.) vorkommen, muß einstweilen dahingestellt bleiben, da bekanntlich für die Gewinnung des Pegu-Catechus (*Acacia-Catechu-Extrakt*) nicht nur *Acacia Catechu* (Willd.), sondern auch *Acacia catechuoides* (Benth.) und *Acacia Sundra* (D. C.) zur Verwendung kommen<sup>9)</sup>.

Es sei hier auch erwähnt, daß ich in den Blätter-Bruchstücken, die dem Pegu-Catechu öfters anhaften, Quercetin (Schmp. und Misch-Schmp. des Pentaacetyl-Derivates: 190—192°) nachgewiesen habe. Die botanische Untersuchung derselben, die ich dem Direktor der Royal Botanic Gardens in Kew verdanke, ergab, daß die von mir bearbeiteten Blätterstücke wahrscheinlich den *Dipterocarpaceae* und *Verbenaceae* angehörten. Des weitem lasse ich noch folgenden Passus aus dem Berichte des Direktors folgen: »apparently the leaves submitted bear no relation to the tree producing the cutch.« So lange also Quercetin in den catechu-haltigen Pflanzen nicht nachgewiesen ist, scheint es mir verfrüht, einen genetischen Zusammenhang zwischen Catechin und Quercetin zu vermuten<sup>10)</sup>, besonders da die Catechu-Extrakte mit andern Pflanzen öfters verunreinigt sind<sup>11)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

**Iso-acacatechin:** Bei der Gewinnung dieses Catechins habe ich mich genau an die Vorschrift von Perkin und Yoshitake<sup>12)</sup> gehalten. Es wurden so gewonnen:

11.0 g	Iso-acacatechin aus	3200 g	Würfel-Gambir,
1.3 »	»	1300 »	Pegu-Catechu I,
0.8 »	»	460 »	Pegu-Catechu II.

Alle drei Präparate krystallisierten aus Wasser in derben, kleinen Nadeln, die bei 237—238° schmolzen (Perkin und Yoshitake: 235—237°) und optisch inaktiv waren (in Wasser, Alkohol und Aceton). Krystallwasser ließ sich nicht nachweisen, wie es schon Perkin und Yoshitake gefunden haben. Zur Analyse kamen Iso-acacatechin aus Würfel-Gambir und Pegu-Catechu.

$C_{15}H_{14}O_6$ . Ber. C 62.0, H 4.9. Gef. 61.7, 61.8, H 5.0, 5.1.

**Tetramethyl-iso-acacatechin (VI):** 1. 3 g Iso-acacatechin aus Würfel-Gambir und 1 g Iso-acacatechin aus Pegu-Catechu wurden nach der von Perkin<sup>13)</sup> beim Acacatechin beschriebenen Methode methyliert. Die Ausbeute war 65 % und 60 % der Theorie. 2. 5 g der Verbindung V, d. h. synthetisches Pentamethyl-iso-acacatechin, wurden in 50 ccm über Natrium getrockneten Benzols mit 20 ccm einer Lösung von 5.8 g Acetylchlorid in 100 ccm Benzol (= 1 Mol. Acetylchlorid) 3 Stdn. geschüttelt und dann in einem Vakuum verdunstet. 3. 3 g Pentamethyl-iso-acacatechin aus Würfel-Gambir wurden mit 12 ccm der gleichen Lösung in derselben Weise verarbeitet. Die so erhaltenen vier Präparate krystallisierten aus Tetrachlorkohlenstoff in kleinen prismatischen Nadeln, die bei

<sup>9)</sup> Sir D. Prain, Journ. Asiatic Soc. of Bengal 66, 508 [1897].

<sup>10)</sup> Perkin und Yoshitake, l. c.; Ryan und Walsh, Sc. Proc. Roy. Dublin Soc. 15, 113 [1916]; Freudenberg, B. 53, 1416 [1920].

<sup>11)</sup> Nach Hooper, Indian Agricultural Ledger 1906, Nr. 3, S. 44, werden folgende Pflanzen für die Verfälschung des Extraktes verwendet: *Terminalia Oliveri*, *T. tomentosa*, *T. bialata*, *T. Chebula*, *Xylia dolabriformis*, *Lagerströmia Flosregina* und *Odina Woodier*.

<sup>12)</sup> l. c. <sup>13)</sup> Soc. 87, 400 [1905].

171—172° schmolzen (Misch-Schmelzpunkte) und die optisch-inaktiv waren (in Benzol, Alkohol und Chloroform). Alle vier Präparate wurden analysiert.

$C_{15}H_{22}O_6$ . Ber. C 65.9, H 6.4. Gef. C 66.1, 65.9, 66.0, 65.8, H 6.6, 6.5, 6.6, 6.3.

Des weitem wurden auch 5 g Pentamethyl-acacatechin mit 20 ccm der Acetylchlorid-Lösung entmethyliert. Das so gewonnene Tetramethyl-acacatechin hatte den früher<sup>14)</sup> gefundenen Schmp. 135—137° (Misch-Schmp.).

**Monoacetyl-tetramethyl-iso-acacatechin:** Je 1 g Tetramethyl-iso-acacatechin aus Würfel-Gambir und der Substanz VI wurden mit Essigsäure-anhydrid acetyliert. Beide Präparate krystallisierten aus Alkohol in kleinen Nadeln, die bei 157—158° schmolzen (Misch-Schmelzpunkte) und die optisch inaktiv waren (in Alkohol und Aceton).

$C_{21}H_{24}O_7$ . Ber. C 64.9, H 6.2. Gef. C 64.6, 64.7, H 6.3, 6.4.

**Monobenzoyl-tetramethyl-iso-acacatechin:** Je 1 g Tetramethyl-iso-acacatechin aus Würfel-Gambir und der Substanz VI, in 50 ccm Pyridin gelöst, wurden mit 7.5 g Benzoylchlorid unter Eiskühlung benzoylet. Beide Produkte wurden zuerst aus Methylalkohol und dann aus Tetrachlorkohlenstoff und Benzol (2:3) umkrystallisiert. Beide Substanzen krystallisierten in kleinen Nadeln, die bei 141—142° schmolzen (Misch-Schmelzpunkte) und die optisch inaktiv waren (in Benzol und Alkohol).

$C_{26}H_{26}O_7$ . Ber. C 69.9, H 5.3. Gef. C 68.7, 68.8, H 5.9, 6.0.

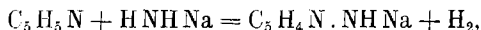
**Pentamethyl-iso-acacatechin:** Das synthetische Produkt, d. h. die Substanz V, wurde schon früher beschrieben<sup>15)</sup>. Des weitem wurden je 1 g Iso-acacatechin aus Würfel-Gambir und der Substanz VI in ätherischer Lösung mit Diazo-methan methyliert. Alle drei Produkte krystallisierten aus Alkohol in zu Sternen verwachsenen Nadeln, die bei 127° schmolzen (Misch-Schmelzpunkte).

$C_{20}H_{24}O_6$ . Ber. C 66.7, H 6.7. Gef. C 66.5, H 7.0.

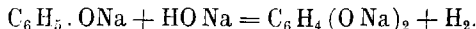
### 307. A. E. Tschitschibabin: Eine neue Darstellungsmethode von Oxyderivaten des Pyridins, Chinolins und ihrer Homologen.

(Eingegangen am 11. April 1923.)

Die von mir zusammen mit Hrn. Dr. O. A. Seide im Jahre 1914 entdeckte Aminierung<sup>1)</sup> Pyridin-Kerne enthaltender Verbindungen durch Natriumamid nach der Gleichung:



hat große Ähnlichkeit mit der Hydroxylierung durch die Alkali-Schmelze nach der Gleichung:



Es war von großem Interesse, festzustellen, inwieweit diese formale Analogie experimentell durchgeführt werden kann, und vor allem wollte ich untersuchen, ob man durch direkte Einwirkung von Ätzalkalien auf Pyridin, Chinolin und ihre Derivate diese Stoffe hydroxylieren kann.

In der Literatur finden sich Angaben, daß aus Monoxyverbindungen durch die Alkali-Schmelze auch in der Pyridin- und Chinolin-Reihe Dioxy- und Trioxyver-

<sup>14)</sup> Nierenstein, Soc. 119, 166 [1921]. <sup>15)</sup> Nierenstein, Soc. 121, 613 [1922].

<sup>1)</sup> H. 46, 1216 [1914].