

(0.001 Mol) wurden in 10 ccm Nitromethan 1 Stde. auf 40° erwärmt. Aus dem Filtrat kam nach längerem Stehenlassen bei 40° das Umsetzungsprodukt in weißen Drusen, die zur Reinigung in 1 ccm Methylalkohol gelöst und mit Aceton gefällt wurden. Sie zeigten nach 3-maligem Umfällen den Schmp. 212—214°. Ausb. 0.15—0.16 g (45—48% d. Th.).



Ber. C 46.57 H 6.01 N 16.72

Gef. C 46.76 H 6.18 N 16.57.

78. Otto Th. Schmidt und Georg Hüll: Über das Vorkommen von Catechin in den Fruchtschalen der Edelkastanie*).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen bei der Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 16. März 1945.)

Die Fruchtschalen der vor der Reife geernteten Edelkastanien enthalten *d*-Catechin, das in einer Ausbeute von etwa 0.6% isoliert wurde.

Die Fruchtschalen der vor der Reife geernteten Edelkastanien (*Castanea vesca*) sind weiß, nehmen aber im Verlauf von Stunden an der Luft eine stumpf-braune Farbe an. Diese bekannte Erscheinung legte die Vermutung nahe, daß — ähnlich wie bei der Kakaobohne¹⁾ — auch hier ein Catechin oder catechinähnlicher Stoff vorliegt, der sich in Gerbstoffrote umwandelt. In der Tat handelt es sich um *d*-Catechin selbst, das wir aus den Fruchtschalen der Edelkastanie in einer Menge von etwa 0.6% isoliert und identifiziert haben.

Beschreibung der Versuche.

Kurz vor der Reife geerntete Edelkastanien wurden aus ihrer stachligen Hülle genommen, geschält und die Schalen, soweit sie noch vollkommen farblos waren, sofort in etwa 300 ccm warmen absoluten Alkohol eingetragen und anschließend zur Zerstörung der Enzyme 1 Stde. auf dem Wasserbad bei 75° gehalten. Die von den Schalen abgegossene alkohol. Lösung (A) enthielt schon die Hauptmenge des Catechins und lieferte später die Hauptausbeute an dieser Verbindung.

Die so behandelten Schalen wurden an der Luft und im Vak.-Exsiccator getrocknet und darauf in einer Kugelmühle gemahlen. Das 150 g betragende Mahlgut wurde mehrmals mit je 500 ccm absolutem Alkohol ausgekocht. Das zurückgebliebene Material enthielt höchstens noch Spuren von Catechin; es zeigte bei längerem Aufbewahren an der Luft keine Verfärbung. Die alkohol. Lösungen wurden vereinigt und i. Vak. zum dünnen Sirup eingedampft; der Rest der Lösungsmittels wurde im Exsiccator entfernt. Nach mehrmaligem Auslaugen der zurückgebliebenen Substanz mit Wasser von 50° blieb eine grünliche, klebrige Masse ungelöst. Die hellgelben wässr. Extrakte wurden vereint i. Vak. auf 70 ccm eingeengt und im Schacherl-Apparat zuerst mit Benzol (von diesem Lösungsmittel wird nur sehr wenig aufgenommen), dann mit Äther erschöpfend extrahiert. Die Extraktion mit Äther wurde wiederholt, nachdem die wässr. Lösung auf die Hälfte eingeengt worden war. Die vom Äther aufgenommene Substanz krystallisierte teilweise schon während der Extraktion und schied sich im übrigen als braunes Harz ab. Ohne weitere Trennung wurden die vereinigten Äther-Extrakte eingedampft; der im Exsiccator getrocknete Rückstand bildete ein braunes, festes, weitgehend krystallines Produkt. Dieses wurde in 15 ccm trockenem Aceton leicht in Lösung gebracht und die Lösung allmählich unter kräf-

*) I. Mitteil. über natürliche Gerbstoffe; zugleich I. Mitteil. über die Gerbstoffe der Edelkastanie.

¹⁾ K. Freudenberg, R. F. B. Cox u. E. Braun, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 1913 [1932].

tigem Umschütteln mit 90 ccm Benzol versetzt. Dabei wurden vor allem die Verunreinigungen, aber auch ein Teil des Catechins als Sirup niedergeschlagen. Die hellgelbliche acetonisch-benzolische Lösung wurde abgegossen und i. Vak. eingedampft, der Rückstand in 10 ccm heißem Wasser gelöst, die Lösung mit Talkum geklärt und filtriert. Aus dem Filtrat krystallisierten in einigen Stdn. 200 mg *d*-Catechin in blaß rosafarbenen Nadeln. Die Aceton-Benzol-Reinigung wurde mit dem Rückstand der ersten Aceton-Benzol-Fällung noch 2 mal durchgeführt und lieferte nochmals 100 mg *d*-Catechin.

In gleicher Weise wurde auch die erste alkohol. Lösung (A) aufgearbeitet und ergab 600 mg *d*-Catechin.

Das Rohprodukt lieferte, aus Wasser umkristallisiert, 800 mg *d*-Catechin vom Schmp. 93—95° (Tetrahydrat). Nach dem Trocknen bei 55°/15 Torr über Diphenylphosphoroxyd (Gewichtsverlust 19.93%, ber. 19.89%) schmolz die Verbindung bei 174.5—175°; $[\alpha]_D^{20}$: $+0.29^\circ \times 2/1 \times 0.0402 = +14.4 \pm 1^\circ$ (wasserfr. Sbst., Aceton + Wasser 1 : 1). Diese spezif. Drehung ist etwas geringer als die von Freudenberg²⁾ für *d*-Catechin angegebene (+17.1°). Ob dieser Umstand durch eine Beimengung eines isomeren Catechins verursacht ist, haben wir in Anbetracht der kleinen Substanzmenge nicht festgestellt.

Das Catechin aus den Kastanienschalen wurde acetyliert und ergab in guter Ausbeute Pentaacetyl-*d*-catechin vom Schmp. 131—132°; $[\alpha]_D^{20}$: $+0.77^\circ \times 2/1 \times 0.040 = +38.5^\circ$ (Tetrachloräthan).

Die Misch-Schmelzpunkte mit Vergleichspräparaten, für deren Überlassung wir Hrn. Prof. Freudenberg zu Dank verpflichtet sind, zeigten keine Erniedrigung.

79. Otto Th. Schmidt, Manfred Heintzeler *) und Walter Mayer: Chebulinsäure, I. Mitteilung**).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]
(Eingegangen am 4. April 1947.)

Der schön krystallisierende Anteil der Gerbstoffe der Myrobalanen, die Chebulinsäure, enthält ein sauerstoffreiches Spaltstück, die „Spaltsäure“, von der wahrscheinlichen Formel $C_{14}H_{14}O_{11}$, in welchem ein bisher bei den natürlichen Gerbstoffen noch nicht beobachtetes Bauprinzip vorliegt. Die Untersuchung dieser Spaltsäure und ihrer Methylierungsprodukte (Hexamethyl-Spaltsäure $C_{20}H_{26}O_{11}$ und Trimethyl-Spaltsäure $C_{17}H_{20}O_{11}$) erlaubt bis jetzt folgende Aussagen: Von den 11 Sauerstoffatomen der Spaltsäure können 6 in drei Carboxylgruppen, 3 als vicinale, aromatische Oxygruppen und 1 als tertiäre Oxygruppe untergebracht werden. Für das 11. Sauerstoffatom ist ätherartige, vielleicht cyclische Anordnung anzunehmen. Die früher von anderer Seite postulierte Diphenylmethan-Anordnung des Kohlenstoffgerüsts der Spaltsäure kann ausgeschlossen werden.

Aus den früheren Untersuchungen¹⁾ ist für den Bau der Chebulinsäure, die auch unter dem Namen „Eutannin“ bekannt ist, folgende Vorstellung gewonnen worden: Ein Molekül

¹⁾ K. Freudenberg, O. Böhme u. A. Beckendorf, B. 54, 1904 [1921].

²⁾ M. Heintzeler, Dissertat. Heidelberg 1944.

**) Zugleich II. Mitteil. über natürliche Gerbstoffe; I. Mitteil.: O. Th. Schmidt u. G. Hüll, s. vorstehende Arbeit.

¹⁾ Fridolin, Dissertat. Dorpat 1884; W. Adolphi, Arch. Pharmaz., 230, 684 [1892]; H. Thoms, Apotheker Ztg. 21, 354 [1906]; C. 1906 I, 1829; Arb. aus d. Pharmaz. Inst. Berlin 9, 78 [1912]; W. Richter, Dissertat. Erlangen 1911; Arb. aus d. Pharmaz. Inst. Berlin 9, 85 [1912]; E. Fischer u. K. Freudenberg, B. 45, 918 [1912]; E. Fischer u. M. Bergmann, B. 51, 314 [1918]; K. Freudenberg, B. 52, 1238 [1919]; K. Freudenberg u. B. Fick, B. 53, 1728 [1920]; K. Freudenberg u. Th. Frank, A. 452, 303 [1927].