

SHORT COMMUNICATION

ISOLIERUNG EINES KRISTALLISIERTEN DEHYDRIERUNGSDIMEREN AUS (+)-CATECHIN

KLAUS WEINGES und WERNER EBERT

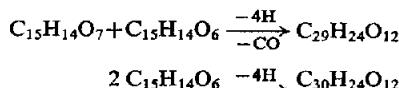
Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Received 14 June 1967)

Abstract—Oxidative coupling of (+)-catechin yields a crystalline dehydrogenated dimer with the molecular formula $C_{30}H_{24}O_{12}$ and also 8-hydroxy-(+)-catechin. The structure of the latter was proved by synthesis.

FRÜHER wurde darauf hingewiesen,¹ daß die löslichen, schwer- und unlöslichen Flavonoid-Gerbstoffe aus Hydroxy-flavanen entweder postmortale unter dem Einfluß von Säuren und Feuchtigkeit oder unter der Einwirkung von Dehydrasen entstehen. Während der erste Vorgang, die säurekatalysierte Polymerisation bzw. Polykondensation, recht gut untersucht wurde,² ist über die enzymatische Dehydrierung der Hydroxy-flavane wenig bekannt.

Ein Dehydrierungsdimeres aus (-)-Epicatechin und (-)-Epigallocatechin ist das bei der Teefermentierung und durch Dehydrasen entstehende Theaflavin³⁻⁵ $C_{29}H_{24}O_{12}$. (+)-Catechin (I) allein liefert bei der enzymatischen Dehydrierung mit Peroxydase/ H_2O_2 ein kristallisiertes Dehydrierungsdimeres $C_{30}H_{24}O_{12}$. Die Bildung der beiden Dimeren erfolgt nach den folgenden Summengleichungen:



Hieraus geht hervor, daß die enzymatische Dehydrierung der verschiedenen Hydroxy-flavanole, wie z.B. Gallocatechin, Catechin und Afzelechin, zu unterschiedlichen Dehydrierungspolymeraten führt.

Das Dehydrierungsdimeres des (+)-Catechins entsteht in ca. 10-proz. Ausbeute. Es wurde aus Aceton/Wasser in gelben Nadeln erhalten. Weitere Dehydrierung führt zu einem rotbraunen Polymerisat. Permethylierung liefert einen kristallisierten Heptamethyläther. Methylierung mit einer ätherischen Diazomethanlösung und anschließende Acetylierung ergibt einen Monoacetylhexamethyläther. Das Molekül enthält demnach 6 phenolische

¹ K. FREUDENBERG und K. WEINGES, *Liebigs Ann. Chem.* **590**, 140 (1955).

² Lit. siehe nachstehende Arbeit. K. WEINGES und D. NAGEL, *Phytochem.* **7**, 157 (1967).

³ E. A. H. ROBERTS und M. MYERS, *J. Sci. Food Agric.* **10**, 172 (1959).

⁴ Y. TAKINO, A. FERRETTI, V. FLANAGAN, M. GIANTURCO und M. VOGEL, *Tetrahedron Letters (London)* No. 45, 4019 (1965).

⁵ A. G. BROWN, C. P. FALSHAW, E. HASLAM, A. HOLMES und W. D. OLLIS, *Tetrahedron Letters (London)* No. 11, 1193 (1966).

OH-Gruppen und 1 aliphatische, d.h. neben zwei phenolischen muß auf jeden Fall eine der sekundären OH-Gruppen des Catechin-Moleküls an der Reaktion beteiligt sein. Die Tabelle 1 zeigt die Analysen und die physikalischen Konstanten des Dehydrierungsdimeren und seiner Derivate.

TABELLE 1. PHYSIKALISCHE KONSTANTEN DES DEHYDRIERUNGSDIMEREN UND SEINER DERIVATE

Summenformel	Analyse (%)	Schmp.	$[\alpha]_{D}^{25}$
$C_{30}H_{24}O_{12} \cdot 3H_2O$ (630,5)	Ber. C 57,19 H 4,80 Gef. C 57,18 H 4,90	schmilzt nicht unter 300° (Zers.)	-407,6° (c=2, in Aceton)
$C_{37}H_{38}O_{12}$ (674,6)	Ber. C 65,93 H 5,68 Gef. C 65,82 H 5,68 Ber. OCH ₃ 32,18 Gef. OCH ₃ 32,28	294° (Zers.)	-516,4° (c=2, in symm. $C_2H_2Cl_4$)
$C_{38}H_{38}O_{13}$ (702,6)	Ber. C 65,01 H 5,45 Gef. C 64,55 H 5,34 Ber. OCH ₃ 26,58 COCH ₃ 6,13 Gef. OCH ₃ 26,56 COCH ₃ 6,25	267° (Zers.)	-492,6° (c=2, in symm. $C_2H_2Cl_4$)

Die Mol.-Gew. wurden massenspektroskopisch bestimmt. Die Massen- und NMR-Spektren lassen bisher keine eindeutige Aussage über die Konstitution zu. Mit der Konstitutionsaufklärung sind wir z.Zt. beschäftigt.

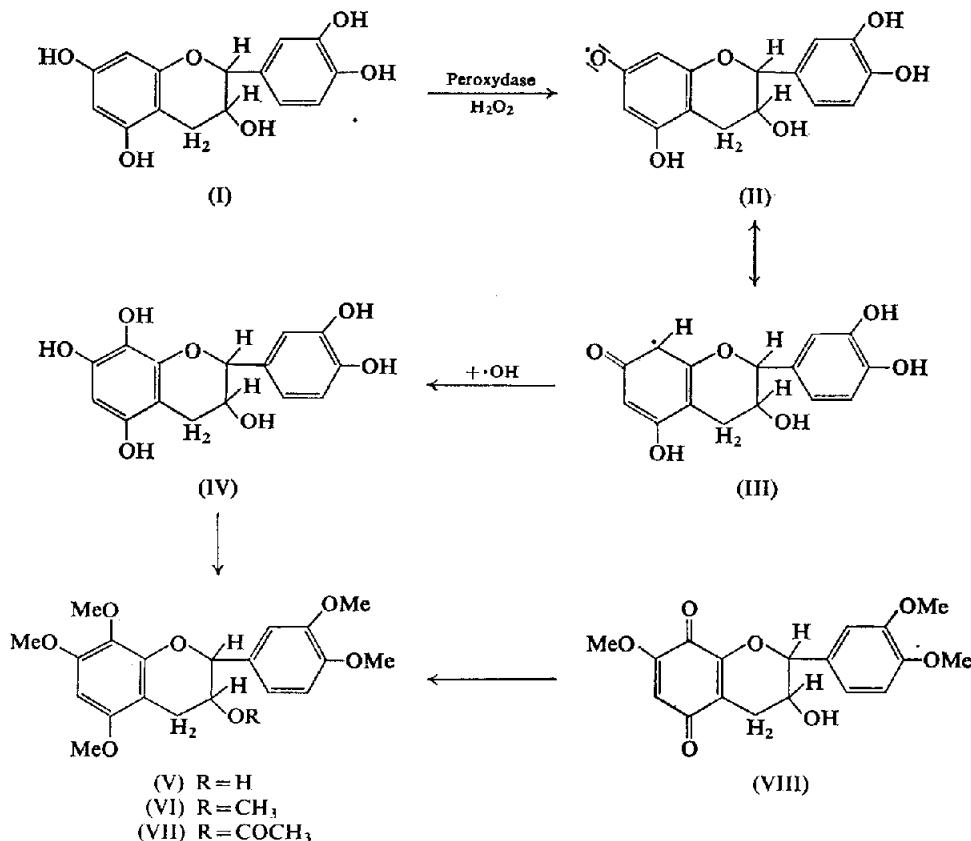
Als Nebenprodukt konnte in geringer Ausbeute das 8-Hydroxy-catechin (IV) isoliert werden. Die physikalischen Konstanten und die Analysen der Derivate (V), (VI) und (VII) sind in der Tabelle 2 angegeben.

TABELLE 2. PHYSIKALISCHE KONSTANTEN DER DERIVATE DES 8-HYDROXY-(+)-CATECHINS

Summenformel	Analyse (%)	Schmp.	$[\alpha]_{D}^{25}$
$C_{20}H_{24}O_7$ V (376,4)	Ber. C 63,88 H 6,43 Gef. C 63,75 H 6,44 Ber. OCH ₃ 41,27 Gef. OCH ₃ 40,93	141°	-42,9° (c=2, in symm. $C_2H_2Cl_4$)
$C_{22}H_{26}O_8$ VI (418,4)	Ber. C 63,10 H 6,21 Gef. C 63,17 H 6,23 Ber. OCH ₃ 37,05 COCH ₃ 10,25 Gef. OCH ₃ 36,68 COCH ₃ 10,08	138°	-24,2° (c=2, in Aceton)
$C_{21}H_{26}O_7$ VII (390,4)	Ber. C 64,71 H 6,67 Gef. C 64,43 H 6,65 Ber. OCH ₃ 47,70 Gef. OCH ₃ 47,76	109°	-28,3° (c=2, in Aceton)

Die Bildung des 8-Hydroxy-catechins (IV) aus (I) läßt sich über einen Radikalmechanismus, der auf der folgenden Seite abgebildet ist, erklären: Durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms entsteht das Phenoxyl-Radikal (II), das mit dem Radikal (III) in Mesomerie steht; (III) bildet mit einem OH-Radikal das 8-Hydroxy-catechin (IV).

Die Konstitution des 8-Hydroxy-catechins (IV) wurde durch Herstellung seines Pentamethyläthers (V) aus dem bekannten Tri-methyl-catechon (VIII)^{6,7} bewiesen. Reduktion von (VIII) und anschließende Methylierung der entstandenen phenolischen OH-Gruppen führt zu dem Pentamethyläther (V), der in allen physikalischen Eigenschaften identisch mit dem aus der Dehydrierung erhaltenen Pentamethyläther (V) von (IV) ist.



Das bei der Bildung des 8-Hydroxy-(-)-catechins (IV) als Zwischenprodukt auftretende C-8-Radikal (III) wird nach unseren bisherigen Ergebnissen auch für die Bildung des Dehydrierungsdimeren verantwortlich sein.

Anmerkung—Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung von Mitteln.

⁶ ST. V. KOSTANECKI und J. TAMBOR, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **39**, 4012 (1906).

⁷ K. FREUDENBERG, H. FIKENTSCHER und W. WENNER, *Liebigs Ann. Chem.* **442**, 309 (1925).