

## Ueber das angebliche Vorkommen von Brenzcatechin in Pflanzen.

Von C. Preusse.

(Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.  
(Der Redaktion zugegangen am 7. August).

Vor einiger Zeit <sup>1)</sup> brachte Gorup-Besanez die Mittheilung, dass er in grünen Blättern von *Ampelopsis hederaea* (wilder Wein) Brenzcatechin gefunden habe, und knüpfte daran die Bemerkung, dass ein solcher Befund in pflanzlichen Substanzen überhaupt nicht neu sei, indem schon Eichstedt im Jahre 1854 <sup>2)</sup> Brenzcatechin als einen Bestandtheil des Malabrischen Kino's nachgewiesen habe, der allerdings das Brenzcatechin erst beim Erhitzen des Saftes von *Pterocarpus Marsopium* behufs Gewinnung des trockenen Kino's sich bilden lässt. Dieser Vermuthung des Entstehens von Brenzcatechin im Kino ausserhalb der Pflanzen schliesst sich auch Gorup-Besanez an.

Auf diese Vorgänge gestützt nahm später Flückiger <sup>3)</sup> Gelegenheit, verschiedene Kinosorten auf Gegenwart von Brenzcatechin zu prüfen, und kam zu dem Resultate, dass sich aus allen von ihm untersuchten Proben von Kino durch Aether ein Körper ausziehen liess, der mit Eisenchlorid eine grüne, durch Kalkwasser in roth umzuwandelnde Farbe gebe. Diesen Körper meinte er für Brenzcatechin halten zu sollen. Betreffs der Entstehung desselben aber kam er auf Grund des Aussehens der ihm vorgelegenen Proben und auf Grund anderweiter Erwägungen zu der von Eichstedt und Gorup-Besanez abweichenden Ansicht, dass es in der Mutterpflanze des Kino direkt gebildet werde. Ueber weiteres Vor-

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft, Bd. IV, p. 965.

<sup>2)</sup> Annalen d. Chem. u. Pharm., Bd. 92, p. 101.

<sup>3)</sup> Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., Jahrg. V, p. 1.

kommen von Brenzcatechin in Pflanzen hat sodann Kraus <sup>1)</sup> Mittheilung gemacht, welcher es als einen Bestandtheil aller herbstlich gefärbten Blätter betrachtet.

Als ein Ausscheidungs-Produkt des Thierkörpers wurde es zuerst von Müller und Ebstein <sup>2)</sup>, später von Fleischer <sup>3)</sup> und von Fürbringer <sup>4)</sup> gefunden. Von Baumann <sup>5)</sup> wurde das Auftreten desselben im Menschen- und im Pferde-Harn in Form einer Aetherschwefelsäure nachgewiesen.

Gegenwärtig beschäftigt mit der Lösung der Aufgabe, aus welchen Bestandtheilen des Thierkörpers das Brenzcatechin gebildet werde, kam es mir zunächst darauf an, ein Verfahren zu finden, durch welches das Brenzcatechin von anderen Körpern, die mit ihm die zur Erkennung anwendbaren Reactionen gemein haben, getrennt werden könne.

In dieser Beziehung bot eine Beobachtung Baumann's, die er in seiner Arbeit „über das Vorkommen des Brenzcatechins im Harn“ <sup>6)</sup> mittheilt, willkommenen Anhalt: Er gibt dort an, dass er in Zuckerobstsorten und in Trauben einen Körper gefunden habe, welcher auf Zusatz von Eisenchlorid sich grün färbt und diese Farbe mit Natriumbicarbonat oder Ammoniak in Violett <sup>7)</sup> umwandelt. Um diesen Körper in grösseren Mengen darzustellen, fällte er vorjährigen Aepfelwein mit Bleiacetat, filtrirte den Niederschlag ab, säuerte

<sup>1)</sup> Neues Repertorium f. Pharmacie, Bd. 23, p. 180.

<sup>2)</sup> Virchow's Archiv, Bd. LXII, p. 554.

<sup>3)</sup> Berl. Clin. Wochenschr. 1875, Nr. 39 u. 40.

<sup>4)</sup> Centrabl. f. d. med. Wissensch. 1875, p. 873.

<sup>5)</sup> Pflüger's Archiv f. Physiologie, Bd. XII, p. 63; Bd. XIII, p. 16.

<sup>6)</sup> Pflüger's Archiv, Bd. XII, p. 68.

<sup>7)</sup> Anmerkung. Es ist hier wie im Nachfolgenden immer nur die Rede von der Eisenreaction; denn da auch die Protocatechusäure und ähnliche Verbindungen ein gleiches Verhalten gegen Aetzkalklied, gegen ammoniakalische Silberlösung, gegen Fehling'sche Lösung, etc. wie das Brenzcatechin zeigen, so können diese Reactionen zur Unterscheidung nicht benutzt werden; wohl aber empfiehlt sich zur weiteren Charakterisirung eine Lösung von Protocatechusäure resp. von Brenzcatechin in Wasser der Destillation zu unterwerfen. Das Brenzcatechin geht mit den Wasserdämpfen über, während die Protocatechusäure sich nicht verflüchtigt. Eigenschaften welche meines Wissens bis jetzt in der Literatur nicht erwähnt sind.

ihn mit Essigsäure an, schüttelte mit Aether aus und verdampfte ihn.

Der in Wasser aufgenommene, stark saure Rückstand wurde mit Bariumcarbonat neutralisirt und nochmals mit Aether ausgeschüttelt. In den Aether ging nun allerdings eine Substanz über, welche nach dem Verdunsten desselben und Lösen des Rückstandes in Wasser mit Eisenchlorid eine sattgrüne Färbung annahm; letztere aber wandelte sich auf Zusatz von Natriumbicarbonat nicht in violett um, sondern es trat unter Abscheidung von Eisenoxyd Entfärbung ein. Es konnte somit aus der neutralen, die Barytsalze enthaltenden Lösung ein Körper, der die Eigenschaften des Brenzcatechins hatte, nicht abgeschieden werden. In der wässrigen Lösung selbst jedoch gelang es, mittelst Eisenchlorid eine grünblaue Färbung, die auf Zusatz von wenig Säure dunkler wurde, und die mit Natriumcarbonat sich in violett verwandelte, hervorzurufen. Es war somit klar, dass diese Reactionen nur einem Körper mit sauren Eigenschaften, vielleicht der Protocatechusäure oder irgend einer Gerbsäure, nicht aber dem Brenzcatechin zukamen.

Dieser Befund legte es nahe, die Protocatechusäure als häufig vorkommenden Repräsentanten der Körper, welche mit Brenzcatechin verwechselt werden können, neben letzterem zu prüfen und die Trennung beider zu versuchen.

Zu dem Zwecke wurde ein halbes Gramm reiner Protocatechusäure mit einem halben Gramm reinen Brenzcatechins gemischt, beide in wenig Wasser unter Zusatz von kohlen-saurem Natron bis zur stark alkalischen Reaction gelöst, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt, bis nichts mehr in denselben überging, der Aether verdunstet, der Rückstand über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Das Gewicht betrug 0,495 g. und der erhaltene Körper erwies sich durch seine Crystallform und durch vollkommene Löslichkeit in Aether als reines Brenzcatechin.

Ausserdem wurde Protocatechusäure allein mit kohlen-saurem Natron in Wasser gelöst, die Lösung mit Aether geschüttelt und festgestellt, dass keine Spur einer eisenchlorid-färbenden Substanz in denselben überging.

Das Experiment bewies somit, dass Protocatechusäure von Brenzcatechin auf diese Weise vollständig getrennt werden könne.

Um auch für die Gallussäure und ähnliche Säuren die Möglichkeit der Trennung von Brenzcatechin nachzuweisen, wurde Gallussäure in Wasser mit kohlensaurem Natron gelöst und die Lösung mit reinem Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben blieb die Eisenreaction mit dem nur spurenweise vorhandenen Rückstande aus.

Unter Anwendung des eben beschriebenen Verfahrens wurden nun Blätter von *Ampelopsis hederacea* in Bezug auf die Natur des in demselben enthaltenen, mit Eisenchlorid sich grün färbenden Körpers geprüft. Sie wurden zerschnitten, mit wenig Wasser übergossen und der wässerige Auszug mit Eisenchlorid versetzt. Es trat in einer Probe deutliche Grünfärbung, die sich auf Zusatz von doppelt kohlensaurem Natron in violett umwandelte, ein. Zu einem anderen Theil des Auszuges wurde Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction gesetzt und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben blieb nunmehr in dem mit Wasser aufgenommenen Rückstande jede Farbenveränderung mit Eisenchlorid aus.

Zur Controle, ob nicht in den Blättern von *Ampelopsis* Substanzen enthalten seien, welche die Eisenreaction trotz der Anwesenheit von Brenzcatechin verhindern, wurde einem dritten Theile des wässerigen und alkalisch gemachten Extractes weniger als 1 mg. Brenzcatechin zugefügt. Nachdem mit Aether ausgeschüttelt war, trat nach dem Verdunsten desselben und Lösen des Rückstandes in Wasser deutliches Grünwerden auf Zusatz von Eisenchlorid ein, und wurde die grüne Farbe durch Natriumcarbonat in violett umgewandelt.

Als auf diese Weise sich herausgestellt hatte, dass in den Blättern von *Ampelopsis hederacea* keine Spur von Brenzcatechin hatte gefunden werden können, wurden auch verschiedene Kinosorten, die mir durch gütige Vermittelung des Herrn J. D. Riedel in Berlin zugegangen waren, in ähnlicher Weise geprüft, und es ergab sich, dass in einer Probe

von Kino aus Afrika von *Pterocarpus erinaceus*, ferner in einer Probe Westindischen Kinos von unbenannter Abstammung, ferner in einer Probe Australischen Kinos von einer Eucalyptus-Art und einer anderen von *Eucal. oineikalis*, ferner in einer Probe von Cochín-Kino und zuletzt in einer von Malabrischem Kino Brenzcatechin nicht nachgewiesen werden konnte.

Um aber festzustellen, dass Brenzcatechin, dem Kino zugesetzt, sich in allen Fällen wieder finden lasse, wurde einzelnen Sorten, die vorher frei von Brenzcatechin befunden waren, weniger als 1 mg. zugemischt und dann geprüft. Die Eisenreaction trat jedesmal ein, obwohl in einem Falle die Färbung nicht von Bestand war.

Auf die oben angeführte Bemerkung von Kraus hin, dass in allen herbstlich gefärbten Blättern Brenzcatechin enthalten sei, wurden des Beispiels halber grün sowohl wie braun gefärbte Blätter von *Aesculus Hippocastanum* auf ihren Gehalt an Brenzcatechin geprüft, allein es gelang auch in diesem Falle nicht, aus der alkalischen Lösung durch Aether Brenzcatechin zu entnehmen. Zwar färbte sich der in Wasser gelöste, vom Aether befreite Rückstand mit Eisenchlorid grün, allein nach Zusatz von Natriumcarbonat trat unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat Entfärbung ein, ein sicheres Zeichen, dass Brenzcatechin nicht vorhanden war.

Da somit in den vorgelegenen Pflanzentheilen, resp. Extracten unter Anwendung der oben beschriebenen Methode Brenzcatechin in keinem Falle hat aufgefunden werden können, so muss das Vorkommen desselben in Pflanzen bis jetzt als nicht bewiesen erachtet werden.