

SHORT COMMUNICATION

MASSENSPEKTROSKOPISCHER KONSTITUTIONSBEWIS DES DICATECHINS

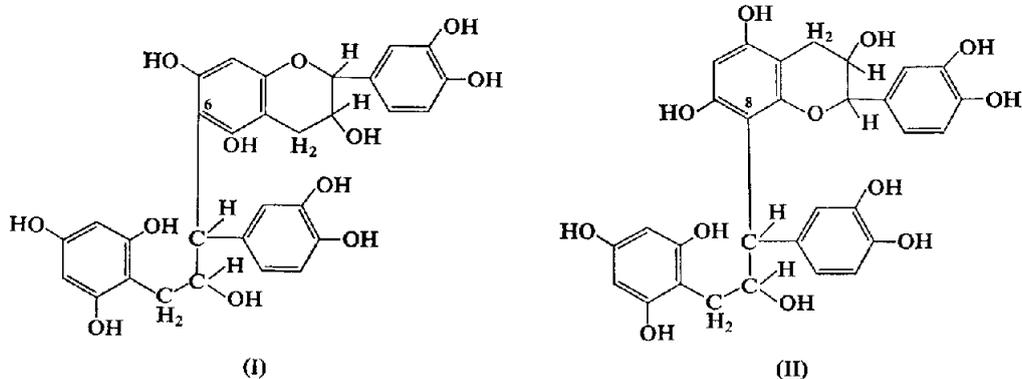
KLAUS WEINGES und DIETMAR NAGEL

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Received 14 June 1967)

Abstract—The structure which was earlier proposed for the dicatechin produced by acid catalysed polymerization of (+)-catechin has now been confirmed from mass spectrum of its diacetyl nonamethyl ether. The bifunctionality of the dicatechin molecule enables it to yield higher molecular weight products. Also, after elimination of water from the dicatechin, the anhydrodicatechin so formed can then further polymerize.

Aus (+)-Catechin entsteht durch säurekatalysierte Polymerisation primär das Dicatechin,^{1,2} dessen Konstitution I bzw. II aus den Ergebnissen der Polymerisation einfacher Hydroxyflavane³ und aus der Analyse seines kristallisierten Hendekaacetats aufgestellt wurde.



Aus dem Hendekaacetyl-dicatechin konnte jetzt der Diacetyl-nonamethyläther hergestellt werden, dessen Massenspektrum die Konstitution (I) bzw. (II) bestätigt. Ein Entscheidung für (I) oder (II) war aus dem Massenspektrum nicht zu treffen; wir ziehen aber aus Untersuchungen⁴ über die Reaktivität der C-Atome 6 und 8 des Catechins die Konstitution (II) vor.

Abbildung 1 zeigt das Massenspektrum des Diacetyl-nonamethyl-dicatechins. Der Molekülpeak mit der Massenzahl (MZ) 790 stimmt mit dem berechneten Molekulargewicht überein.

Der Zerfall des Diacetyl-nonamethyl-dicatechins läßt sich an Hand der Massenspektren

¹ K. FREUDENBERG und J. M. ALONSO de LAMA, *Liebigs Ann. Chem.* **612**, 78 (1958).

² K. FREUDENBERG und K. WEINGES, *Liebigs Ann. Chem.* **668**, 92 (1963).

³ K. FREUDENBERG und K. WEINGES, *Liebigs Ann. Chem.* **590**, 140 (1954).

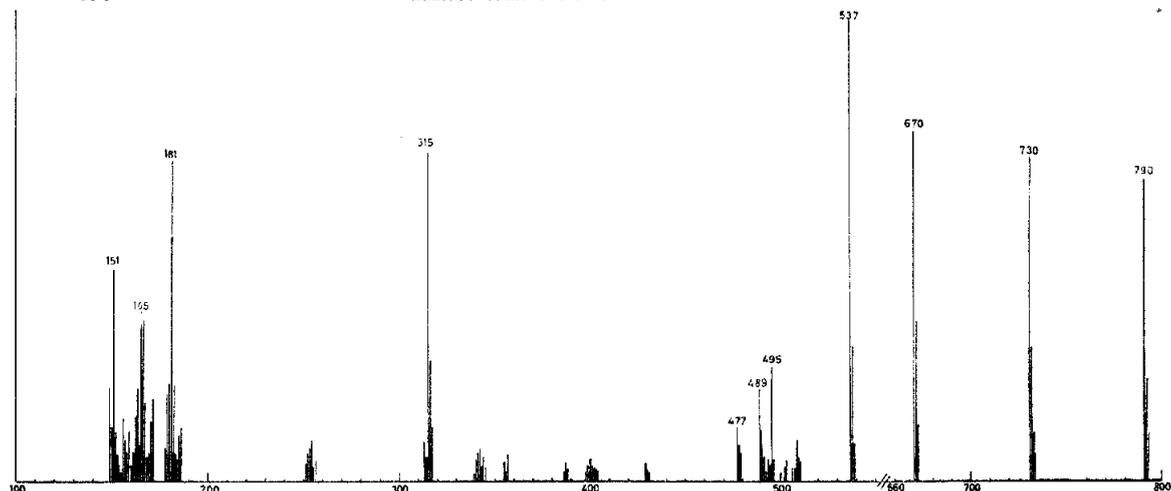


ABB. 1

8-substituierter Tetramethyl-monoacetyl-catechine⁴ ("obere" Molekülhälfte von II) und des 1-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-2-acetoxy-3-(2,4,6-trimethoxy-phenyl)-propans⁵ ("untere" Molekülhälfte von II) erklären. Danach müssen die Hauptbruchstücke nach dem folgenden Zerfallsschema (s. Abbild. 2) entstanden sein: Die Fragmente mit der MZ 730 und 670 entstehen aus dem Molekülion durch Abspaltung eines bzw. zweier Essigsäure-Moleküle (MZ 60). Eine weitere Spaltungsreaktion des Molekülions führt zum Bruchstück der MZ 537. Das dabei abgespaltene Fragment der MZ 253 ist instabil und zerfällt weiter in das 2,4,6-Trimethoxy-benzyl-kation (MZ 181) bzw. unter Umlagerung in das stabilere Tropyliumkation (MZ 181). Vom Spaltstück der MZ 537 wird zunächst Keten (MZ 42) eliminiert; anschließend spaltet sich das gebildete Bruchstück (MZ 495) in zwei Fragmente mit der MZ 315 und 180, das weiter in ein stabiles Dimethoxy-tropyliumkation (MZ 151) zerfällt.

Durch den Zerfall des Diacetyl-nonamethyläthers ist die von uns früher aufgestellte Konstitution I bzw. II des Dicatechins bestätigt. Als bifunktionelles Molekül kann das Dicatechin analog dem Bildungsmechanismus⁶ weiter zu höhermolekularen Produkten reagieren oder unter Wasserabspaltung in das Anhydro-dicatechin^{7, 8} übergehen, das dann weiter polymerisieren kann.

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

⁴ K. WEINGES, unveröffentlicht.

⁵ K. WEINGES, F. TORIBIO und E. PAULUS, *Liebigs Ann. Chem.* **688**, 127 (1965).

⁶ K. WEINGES, Y. NAYA und F. TORIBIO, *Chem. Ber.* **96**, 2870 (1963).

⁷ W. MAYER und F. MERGER, *Liebigs Ann. Chem.* **644**, 79 (1961).

⁸ W. MAYER, F. MERGER und G. FRANK, *Liebigs Ann. Chem.* **675**, 126 (1964).

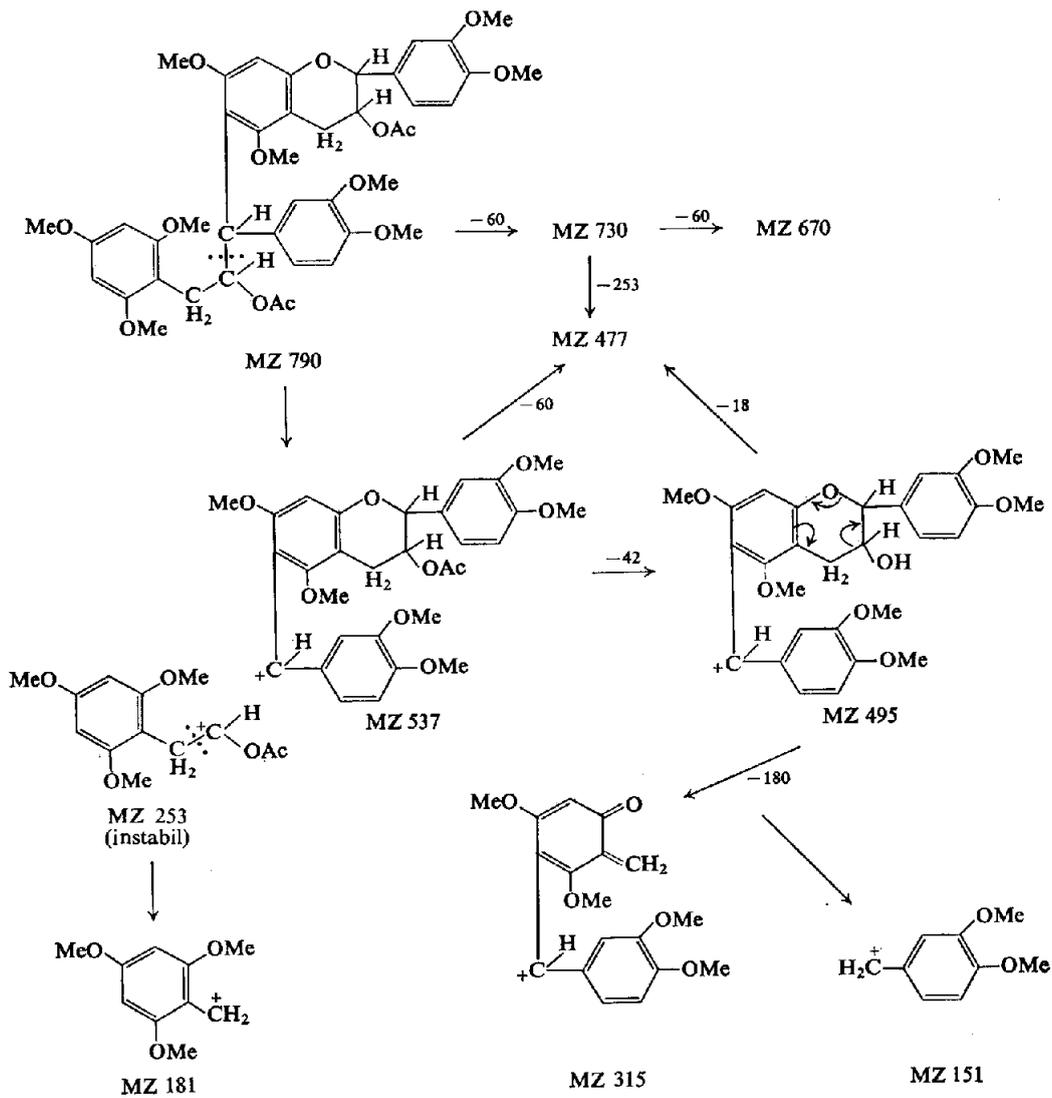


ABB. 2. ZERFALLSSCHEMA DES DIACETYL-NONAMETHYL-DICATECHINS.