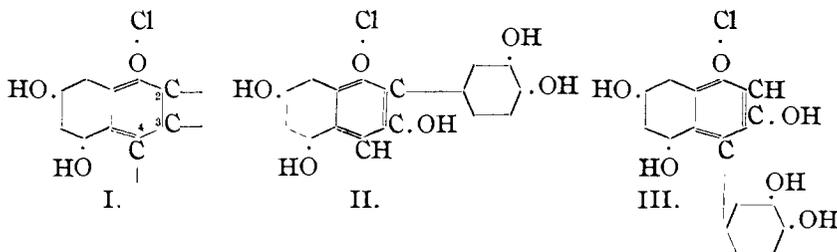


**121. T. Malkin und M. Nierenstein:**  
**Zur Kenntnis des Cyanidins, I.: Vergleichende Untersuchungen über**  
**Cyanidinchlorid und 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorid.**

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

(Eingegangen am 9. Februar 1928.)

Während die Untersuchungen von Willstätter<sup>1)</sup> im Cyanidinchlorid (II) mit aller Sicherheit den Pyrylium-Ring (I) nachgewiesen haben, ist die Orientierung der Substituenten in den Stellungen 2, 3 und 4 noch immer nicht endgültig festgestellt. Formel II beruht nämlich lediglich auf folgendem Beweismaterial: 1. Auf Vergleichen zwischen Cyanidinchlorid und 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorid (synthetisch dargestelltes Cyanidinchlorid<sup>2)</sup>, II), die sich auf die Krystallformen, Absorptionsspekttra und verschiedene Farbenreaktionen der beiden Verbindungen beziehen; 2. Auf dem Nachweis, daß Cyanidinchlorid bei der Alkali-Hydrolyse nicht Maclurin<sup>3)</sup>, wie es z. B. von Formel III, einer der sechs möglichen Formeln, die sich von dem Pyrylium-Ring (I) ableiten, zu erwarten wäre, sondern Phloroglucin und Protocatechusäure liefert. Hiermit ist aber die Formel III für Cyanidinchlorid nicht widerlegt. Man erhält nämlich bei der Reduktion des Cyanidins Catechin<sup>4)</sup>, das sich wiederum zu Maclurin<sup>5)</sup> abbauen läßt. Außerdem zerfällt auch das Maclurin bei der Alkali-Hydrolyse in Phloroglucin und Protocatechusäure<sup>6)</sup>, allerdings bei höherer Temperatur als das Cyanidin<sup>7)</sup>.



Schon beim Verhalten des Cyanidinchlorids und des 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorids gegen Wasserstoffsperoxyd stößt man in der Literatur auf Angaben, die sich nicht mit der Identität der beiden Substanzen vereinbaren lassen. So erhielten Willstätter und Everest<sup>8)</sup> aus Cyanidinchlorid ein krystallisierendes, gelbgefärbtes Oxydationsprodukt, während Pratt und Robinson<sup>9)</sup> ein solches bei dem 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorid

<sup>1)</sup> Willstätter und Mitarbeiter, A. **401**, 189 [1913], **408**, 12, 38, 161 [1915], **412**, 246 [1916].

<sup>2)</sup> Willstätter und Mallison, Sitzber. Preuß. Akad. Wiss. **1914**, 775; Willstätter, Zechmeister und Kindler, B. **57**, 1944 [1924]; Pratt und Robinson, Journ. chem. Soc. London **127**, 172, 1180 [1925].

<sup>3)</sup> Willstätter und Mallison, A. **408**, 24 [1915].

<sup>4)</sup> Freudenberg und Mitarbeiter, A. **444**, 143 [1925].

<sup>5)</sup> Hazleton und Nierenstein, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 2100 [1924].

<sup>6)</sup> Hlasiwetz und Pfaundler, A. **127**, 354 [1863].

<sup>7)</sup> Willstätter und Mallison, A. **408**, 24 [1915].

<sup>8)</sup> Willstätter und Everest, A. **401**, 231 [1913].

<sup>9)</sup> Pratt und Robinson, l. c., S. 172.

nicht nachweisen konnten. Beim Nachprüfen dieser tiefgehenden Widersprüche, wofür wir größere Mengen beider Verbindungen verwendet haben, finden auch wir, daß Cyanidinchlorid das gelbgefärbte Oxydationsprodukt und zwar in guter Ausbeute liefert, während das 3.5.7.3'.4'-Pentaoxyflavyliumchlorid auch nicht die geringste Spur dieses Oxydationsproduktes gibt. Wir sind zur Zeit noch mit der eingehenderen Bearbeitung dieses Oxydationsproduktes beschäftigt und werden über unsere Ergebnisse in einer späteren Arbeit ausführlich berichten; einstweilen möchten wir nur erwähnen, daß das Produkt kein Flavon ist, wie Willstätter und Everest vermutet haben. Die Substanz ist nämlich in Wasser ganz unlöslich, ihre alkoholische Lösung färbt sich tief rot mit Eisenchlorid und zieht nicht auf mit Tonerde gebeizte Baumwolle, auch bei Zusatz von Alkohol zur wäßrigen Suspension.

In Anbetracht dieser Erfahrungen haben wir Cyanidinchlorid aus Kornblumen und Rosenblättern mit dem 3.5.7.3'.4'-Pentaoxyflavyliumchlorid, das wir nach der bequemeren Methode von Pratt und Robinson<sup>10)</sup> dargestellt haben, verglichen. Qualitativ waren die Substanzen einander sehr ähnlich, doch ergaben quantitative Arbeitsbedingungen, wie wir sie besonders bei den Farbenreaktionen angewandt haben, daß das Cyanidinchlorid in fast allen Hinsichten von dem 3.5.7.3'.4'-Pentaoxyflavyliumchlorid verschieden ist.

Unseren so erhaltenen Resultaten dürften vielleicht folgende Umstände zugrunde liegen: 1. Dem von uns für unsere Vergleiche hauptsächlich angewandten Cyanidinchlorid aus Rosenblättern haften irgendwelche Verunreinigungen an. Dagegen sprechen allerdings das gleichartige Verhalten unserer Präparate aus Kornblumen und Rosenblättern, sowie die Elementaranalysen unserer Präparate und auch der Befund, daß das Absorptionsspektrum unseres Cyanidinchlorids aus Rosenblättern in jeder Hinsicht mit den Angaben von Willstätter und Everest<sup>11)</sup> über das Cyanidinchlorid aus Kornblumen und von Schou<sup>12)</sup> über ein Cyanidinchlorid-Präparat, das aus dem Laboratorium des Hrn. P. Karrer stammte, übereinstimmt.

2. Unser analysenreines 3.5.7.3'.4'-Pentaoxyflavyliumchlorid enthält irgendwelche Fremdsubstanz. Solche Verunreinigungen haben in letzter Zeit auch Robertson und Robinson<sup>13)</sup> in ihren synthetischen Anthocyanidinen vermutet. Sie nehmen nämlich an, daß beim Entmethylieren ihrer Zwischenprodukte partiell entmethylierte oder kern-methylierte Nebenprodukte entstehen, die dann die Farbenreaktionen, besonders die mit Natriumcarbonat, beeinflussen. Dies trifft aber für unser Präparat aus folgenden Gründen nicht zu: Im Zeiselschen Apparat geprüft, ist es nämlich ganz methoxyl-frei. Außerdem haben wir das 3.5.7.3'.4'-Pentaoxyflavyliumchlorid unter Verwendung der Acetyl-, statt der Methoxyl-Komponenten nach der Methode von Robinson dargestellt. Das so beim Verseifen mit verd. Salzsäure des acetyl-haltigen Zwischenproduktes gewonnene 3.5.7.3'.4'-Pentaoxyflavyliumchlorid zeigt genau dieselben Unter-

<sup>10)</sup> Pratt und Robinson, l. c., S. 1180.

<sup>11)</sup> Willstätter und Everest, l. c., S. 232.

<sup>12)</sup> Schou, Helv. chim. Acta **10**, 910 [1927].

<sup>13)</sup> Robertson und Robinson, Journ. chem. Soc. London **1927**, 1711. Auch der Krystallwasser-Gehalt als Vergleichsbasis zwischen den Anthocyanidinen und den Flavyliumverbindungen wird von Chapman, Perkin und Robinson, *ibid.*, S. 3038, in letzter Zeit angezweifelt; vergl. hierzu Malkin und Robinson, *ibid.* **127**, 1190 [1925].

schiede wie das beim Entmethylieren gewonnene Präparat. Da hier von einer Kern-Methylierung keine Rede sein kann, halten wir es für ganz unwahrscheinlich, daß den beiden, auf so ganz verschiedenen Wegen gewonnenen 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorid-Präparaten ein und dieselbe Fremdschubstanz beigemischt ist. Es spricht vielmehr das gleiche Verhalten der Substanzen für die Individualität des 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorids.

3. Die Verschiedenheiten könnten auf den molekularen Verhältnissen beruhen. Dies ist aber durch die Molekulargewichte der beiden Substanzen, die wir in alkoholischer Lösung nach der Methode von Menzies und Wright<sup>14)</sup> bestimmt haben, widerlegt. Wir finden: Mol.-Gew. des Cyanidinchlorids = 326.3, des 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorids = 345.3, während sich für  $C_{15}H_{11}O_6Cl$ ,  $H_2O$  das Mol.-Gew. = 340.5 berechnet. Auch die Dispersion beider Substanzen in Äthylalkohol ist monomolekular, wie ihre ultramikroskopische Untersuchung<sup>15)</sup> ergeben hat; wir betonen aber, daß wir für unsere Vergleiche äthylalkoholische Lösungen verwendet haben.

In Anbetracht dieser Erörterungen bleibt nur die eine Schlußfolgerung übrig, daß nämlich dem Cyanidinchlorid nicht die Formel II zugrunde liegt, und daß es ein Isomeres des 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorids ist. Die Konstitution des Cyanidinchlorids ist also nicht erwiesen, und man darf deshalb einstweilen nicht vom Cyanidin auf die Konstitution anderer Verbindungen schließen. So hat z. B. Freudenberg<sup>16)</sup> von dem Reduktionsprodukt des Cyanidinchlorids aus Preiselbeeren auf die Konstitution des Catechins geschlossen und es als *d,l*-Epi-catechin identifiziert. Über unsere Erfahrungen bei der Reduktion des Cyanidinchlorids, des 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorids und anderer Flavyliumchloride wird in einer späteren Mitteilung berichtet; einstweilen können wir uns aber nicht erklären, wie es Freudenberg gelungen ist, das Cyanidinchlorid zu Epi-catechin und das nach Pratt und Robinson gewonnene 3.5.7.3'.4'-Pentamethoxy-flavyliumchlorid zu Pentamethyl-epicatechin zu reduzieren. Mit unseren Erfahrungen beim Cyanidin- und 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorid läßt sich dies nicht vereinbaren.

### Beschreibung der Versuche.

Das Cyanidinchlorid aus Kornblumen haben wir nach der von Willstätter und Nolan<sup>17)</sup> für seine Gewinnung aus Rosenblättern beschriebenen Methode dargestellt. Aus  $7\frac{1}{2}$  kg getrockneter Blumenblätter erhielten wir 8.5 g reines Cyanidinchlorid. Wir möchten auch an dieser Stelle Hrn. O. V. Darbishire, Professor der Botanik, und Hrn. H. F. Gardiner, Assistent am Botanischen Institut der Universität Bristol, für das schöne Rohmaterial, das sie für uns gezogen haben, danken<sup>18)</sup>.

8.426 mg Subst.: 16.267 mg  $CO_2$ , 3.041 mg  $H_2O$ .

$C_{15}H_{11}O_6Cl$ ,  $H_2O$ . Ber. C 52.85, H 3.85. Gef. C 52.65, H 4.04.

Das Cyanidinchlorid aus Rosenblättern wurde aus Cyaninchlorid, das die Firma Schuchardt, Görlitz, für uns nach Willstätter und Nolan in

<sup>14)</sup> Menzies und Wright, Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 2314 [1921].

<sup>15)</sup> Für diese Untersuchung danken wir Hrn. M. C. Field.

<sup>16)</sup> Freudenberg und Mitarbeiter, A. **444**, 143 [1925].

<sup>17)</sup> Willstätter und Nolan, A. **408**, 5 [1914].

<sup>18)</sup> Für alle hier angeführten Analysen danken wir Frl. C. M. Fear.

freundlicher Weise dargestellt hatte, gewonnen. Aus 35 g Cyaninchlorid erhielten wir 11.5 g reines Cyanidinchlorid.

6.618 mg Subst.: 12.741 mg CO<sub>2</sub>, 2.307 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>Cl, H<sub>2</sub>O. Ber. C 52.85, H 3.85. Gef. C 52.51, H 3.90.

Das 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorid wurde nach Pratt und Robinson<sup>19)</sup> aus 42 g 2.4.6-Triacetoxy-benzaldehyd (Schmp. 157<sup>0</sup>) und 30 g ω-Methoxy-acetoveratron (Schmp. 65<sup>0</sup>) unter Verwendung der von Pratt und Robinson angegebenen Quantitäten dargestellt<sup>20)</sup>. Ausbeute 14.5 g.

6.253, 8.162, 6.224 mg Subst.: 12.146, 15.749, 11.996 mg CO<sub>2</sub>, 2.244, 2.816, 2.219 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>Cl, H<sub>2</sub>O. Ber. C 52.85, H 3.85. Gef. C 52.97, 52.62, 52.57, H 4.02, 3.86, 3.99.

Vergleichende Beobachtungen über Cyanidinchlorid und das 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorid aus der Methoxyverbindung.  
(Mitbearbeitet von Christina M. Fear.)

Die für diese Zwecke angewandten Präparate wurden durch Verreiben mit einer wäßrigen Lösung von Natriumacetat auf die Farbstoffbasen verarbeitet und dann durch Behandeln mit Salzsäure in die betreffenden Chloride übergeführt. Diese wurden schließlich aus Äthylalkohol und 12-proz. Salzsäure krystallisiert.

Qualitativ verglichen, stimmten die beiden Cyanidinchloride vollständig miteinander überein, doch haben wir nur das Cyanidinchlorid aus Rosenblättern mit dem 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorid verglichen.

1. Krystallformen der beiden Verbindungen: Unter dem Mikroskop sehen sich die beiden Substanzen zum Verwechseln ähnlich, doch zeigen die Krystalle des 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorids einen grünen, goldglänzenden Schimmer, der bei dem Cyanidinchlorid aus Kornblumen oder Rosenblättern zu fehlen scheint. Die X-Strahlen-Analysen, die wir Hrn. S. H. Piper, Dozent für Physik an der Universität Bristol, verdanken, zeigten, daß die Krystallform des Cyanidinchlorids mit der des 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorids nicht identisch ist. Für die X-Strahlen-Analyse haben wir die beiden Substanzen unter genauester Einhaltung derselben Bedingungen nochmals umkrystallisiert. Hr. Piper teilt Folgendes über die beiden Präparate mit:

„Ich habe mit Hilfe von Kupfer-K-Strahlen X-Strahlen-Photographien der beiden gepulverten Substanzen aufgenommen, die mir als „synthetisches“ bzw. „natürliches“ Cyanidinchlorid gekennzeichnet waren. Die Photographien zeigten ein ganz verschiedenes Aussehen, so daß die Krystalle, welche die in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Gitter-Abstände aufweisen, sicherlich nicht miteinander identisch sind.

A. Synthetisches Cyanidinchlorid. B. Natürliches Cyanidinchlorid.

α	β	α	β
3.11		3.13	3.13
3.24	3.23	3.37	
3.58		3.46	
3.69		3.76	
4.16		5.53	
4.63		9.77	

<sup>19)</sup> Pratt und Robinson, Journ. chem. Soc. London **127**, 1189 [1925].

<sup>20)</sup> Nach Pratt und Robinson schmilzt der 2.4.6-Triacetoxy-benzaldehyd bei 151<sup>0</sup> (l. c., S. 1184) und das ω-Methoxy-acetoveratron bei 62<sup>0</sup> (l. c., S. 170).

Der starke Gitter-Abstand 3.24 bei A zeigt sich nicht in der Photographie von B; andererseits fehlt die starke 3.13-Linie von B bei A. Es ist deshalb auch unwahrscheinlich, daß A- bzw. B-Krystalle in irgendwie beträchtlicher Menge in B bzw. A vorhanden sind. Das Verhalten miteinander gemischter Krystalle ist indessen im allgemeinen so kompliziert, daß das Fehlen von Linien keinen verlässlichen Beweis auch für das Fehlen der entspr. Krystalle darstellt. Im vorliegenden Falle sind die Krystalle beider Substanzen wahrscheinlich sehr klein und nur unvollkommen ausgebildet, da auch nach langer Exposition die Linien nur schwach und diffus erscheinen. Die in der Tabelle aufgeführten Gitter-Abstände sind bis auf 1% genau.“

2. Absorptionsspektren der Chloride und der Farbstoffbasen: Wie schon erwähnt, haben Willstätter und Everest<sup>8)</sup> über das Absorptionsspektrum des Cyanidinchlorids aus Kornblumen berichtet. Vor kurzem hat auch Schou<sup>12)</sup> das Absorptionsspektrum dieses Cyanidinchlorids untersucht. Was nun das Absorptionsspektrum des 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorids anbelangt, so liegt nur eine Bemerkung von Pratt und Robinson<sup>9)</sup> vor, daß es mit dem des Cyanidinchlorids identisch sein soll. Wie aus dem untenstehenden Bericht, den wir Hrn. S. Barratt, Dozent für physikalische Chemie am University College, London, verdanken, ersichtlich ist, sind weder die Chloride noch die Farbstoffbasen miteinander identisch. Hr. Barratt, der die Versuche gemeinsam mit Hrn. O. H. Walters ausgeführt hat, teilt uns über unsere vier Präparate (Chloride, Farbstoffbasen) Folgendes mit:

„Wir haben die Absorptionsspektren zweier Proben von „synthetischem“ bzw. „natürlichem“ Cyanidin im sichtbaren Teil mit einem Hilger-Apparat für konstante Ablenkung und im Ultraviolett mit einem Hilger-E<sub>3</sub>-Spektrographen untersucht. Unsere Photographien stimmen mit den Aufnahmen des natürlichen Produktes, die von Willstätter und Schou gemacht worden sind, überein. Ein kleiner Unterschied in den Spektren ist jedoch festzustellen: Die Absorptionsbanden der „synthetischen“ Farbstoffbase und ihres Chlorids erscheinen im Vergleich zu den Banden der „natürlichen“ Verbindungen ein wenig nach der Seite der großen Wellenlängen verschoben. Diese Verschiebung ist relativ so stark, daß man sie nicht einem experimentellen Fehler zur Last legen kann; doch würden genauere photographische Messungen nötig sein, bevor man den Betrag der Verschiebung mit einiger Genauigkeit schätzen könnte. Immerhin ist die Differenz, unserer Meinung nach, von einer Größenordnung, daß man sagen darf: Die Verbindungen sind nahezu miteinander identisch, aber es kann sich um kleine Unterschiede im Molekulargewicht oder in der relativen Stellung gewisser Gruppen innerhalb des Moleküls handeln.“

3.  $\psi$ -Basen der beiden Verbindungen: Qualitativ verglichen, zeigen die Verbindungen dasselbe Verhalten: Die Lösungen werden bei längerem Stehen farblos, doch tritt die rote Farbe beim Erwärmen mit Salzsäure wieder auf<sup>21)</sup>. Ganz anders verhalten sie sich dagegen beim quantitativen Arbeiten. Wir lösen 1 mg der beiden Salze in 9 ccm 0.5-proz. Salzsäure. Von dieser Lösung verdünnen wir 0.5 ccm mit 24.5 ccm dest. Wasser. Beim Stehenlassen der so verdünnten Lösungen wird das Cyanidinchlorid in 5 Stdn. farblos, während die Lösung des 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorids auch nach 10-tägigem Stehen noch ausgesprochen hellrot gefärbt ist. Erst bei weiterem Verdünnen, und zwar bei Zusatz von 10 ccm Wasser zu 10 ccm der oben beschriebenen verdünnten Lösung des 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorids, tritt nach 23-stdg. Stehen Entfärbung ein. Beide so entfärbte Lösungen färben sich wieder rot, wenn man je 5 ccm mit 2 ccm konz. Salzsäure 10 Min. erhitzt.

<sup>21)</sup> vergl. z. B. Willstätter und Everest, l. c., S. 230.

4. Farbennuancen und Löslichkeit der beiden Substanzen in verd. Salzsäure und in absol. Äthylalkohol:

Die Farbennuancen sind in verd. Salzsäure (je 1 mg in 9 ccm 0.5-proz. Säure):

für Cyanidinchlorid ..... hellrot  
für 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorid ..... tief rot.

in Äthylalkohol (je 50 mg in 20 ccm absol. Alkohol):

für Cyanidinchlorid ..... tief rotviolett  
für 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorid ..... hellrot, ohne daß dabei die violette Nuance in den Vordergrund tritt.

Die Löslichkeit in 3-proz. Salzsäure bei 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-stdg. Erwärmen auf 90° ist:

für Cyanidinchlorid ..... 18 %  
für 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy flavyliumchlorid ..... 68 %.

in Äthylalkohol bei 4-stdg. Stehen, Temperatur: 18°:

für Cyanidinchlorid ..... 74 %  
für 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorid ..... 94 %.

5. Farbenumschläge mit Natriumcarbonat: Wie Willstätter gezeigt hat, gibt Cyanidinchlorid ein schönes Kornblumenblau bei Zusatz von Natriumcarbonat. Dies trifft auch für unsere Präparate zu, deren blaue Farbe besonders schön beim Verdünnen zutage tritt. Genau dieselben Arbeitsbedingungen — wir haben während der letzten beiden Jahre zahlreiche Versuche dieser Art ausgeführt — rufen bei dem 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorid eine blau-violette Farbe, besonders bei weiterem Verdünnen mit Wasser, hervor. Erst bei Zusatz von mehr Natriumcarbonat erhält man ein violett-freies Blau. Wie quantitative Versuche zeigen<sup>22)</sup>, gibt das Cyanidinchlorid ein reines Blau schon bei  $p_H = 8.04$ , während das 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorid erst bei  $p_H = 11.57$  rein blau wird.

Reagens	Konzentration der Lösungen in Äthylalkohol	Farbenumschläge	
		Cyanidinchlorid	3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorid
1-proz. Lösung	1 ccm einer 0.002-proz. Lösung		
Eisenchlorid 0.2 ccm	mit 8 ccm Äthylalkohol verdünnt	blauviolett, farblos in 30 Min.	blau violett, hellblau, auch nach 5-tägigem Stehen
Natriumacetat 0.1 ccm	mit 4 ccm Äthylalkohol verdünnt	rotviolett, tiefblau in 5 Stdn.	tiefblau, hellblau in 5 Stdn.
Bleiacetat 0.2 ccm	mit 8 ccm Äthylalkohol verdünnt	blauviolett, farblos in 4 Stdn.	violett, dann blau in 5 Min., unverändert auch nach 5-tägigem Stehen
Kupfersulfat 0.2 ccm	mit 8 ccm Äthylalkohol verdünnt	violett, hellrot in 5 Min., farblos in 30 Min.	violett, unverändert auch nach 5-tägigem Stehen

<sup>22)</sup> Über diese Versuche soll an anderer Stelle ausführlich berichtet werden. Einsteilen sei nur erwähnt, daß diese Farbenumschläge nicht nur vom Alkaligehalt, sondern auch von der Zeitdauer abhängen. Die hier angeführten  $p_H$ -Werte beziehen sich auf die sofort eintretenden Farbenumschläge.

6. Andere Unterschiede: Über unsere weiteren Beobachtungen gibt die Tabelle auf S. 796 Auskunft.

Das für die Synthese des 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorids aus der Acetoxyverbindung erforderliche  $\omega$ -Chlor-3.4-diacetyl-acetophenon haben wir aus Diacetyl-protocatechusäurechlorid und Diazo-methan dargestellt<sup>23)</sup>.

Diacetyl-protocatechusäure gewinnt man leicht, wenn man je 25 g sorgfältig getrockneter Protocatechusäure in 250 ccm Essigsäure-anhydrid auflöst und zu der kalten Lösung 25 g wasser-freies Kaliumcarbonat in kleinen Portionen hinzusetzt. Unter schwachem Erwärmen und Kohlen-säure-Entwicklung findet dann die Reaktion statt. Man läßt über Nacht stehen und verdünnt mit viel Wasser, wobei das Rohprodukt, das 87% d. Th. entspricht, ausfällt. Schöne Nadeln aus viel Benzol, die bei 162° schmelzen<sup>24)</sup>.

Diacetyl-protocatechusäurechlorid,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_2 \text{C}_6 \text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ . Eine Suspension von Diacetyl-protocatechusäure in 40 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff wird mit 25 g frisch gepulvertem Phosphor-pentachlorid versetzt, wobei schon nach kurzem Stehen die Reaktion stattfindet. Nach einigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird von Spuren unveränderten Phosphor-pentachlorids dekantiert und mit viel Ligroin versetzt, wobei das Chlorid als harter Kuchen ausfällt. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus viel Ligroin, das mit etwas Tetrachlorkohlenstoff zur Klärung der Lösung versetzt ist, krystallisiert die Substanz in prächtigen, langen Nadeln, die bei 55° schmelzen. Ausbeute fast theoretisch.

5.131 mg Sbst.: 2.885 mg AgCl (Récesei)<sup>25)</sup>.

$\text{C}_{11} \text{H}_9 \text{O}_5 \text{Cl}$ . Ber. Cl 13.82. Gef. Cl 13.91.

$\omega$ -Chlor-3.4-diacetoxy-acetophenon,  
 $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_2 \text{C}_6 \text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ .

In eine Lösung von 16.5 g Diacetyl-protocatechusäurechlorid in 200 ccm über Calciumchlorid getrockneten Äthers werden 300 ccm Äther, der das Diazo-methan aus 20 ccm Nitroso-methylurethan enthält, hineindestilliert. Dabei findet unter Ausscheidung eines Zwischenproduktes, das unter Stickstoff-Entwicklung zerfällt, die Reaktion statt. Nach einigem Stehen wird die Lösung mit wenigen Tropfen Eisessig versetzt, bis sich kein Stickstoff mehr entwickelt, und dann der Äther verdampft. Der Rückstand, der als Krystallmasse zurückbleibt, wiegt, auf Ton abgepreßt, 17.2 g. Die Substanz krystallisiert aus Methanol, Äthylalkohol, viel Ligroin und Benzol. Für die Krystallisation eignet sich am besten ein Gemisch, das aus gleichen Teilen Ligroin (Sdp. 60—80°) und Benzol besteht. Große, hellgelb gefärbte Nadeln, die bei 94° schmelzen. Ausbeute 84% der Theorie.

7.489 mg Sbst.: 15.044 mg  $\text{CO}_2$ , 2.625 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 4.023 mg Sbst.: 2.081 mg AgCl (Récesei).

$\text{C}_{12} \text{H}_{11} \text{O}_5 \text{Cl}$ . Ber. C 55.21, H 3.92, Cl 13.10. Gef. C 54.79, H 3.92, Cl 12.89.

<sup>23)</sup> Nierenstein und Mitarbeiter, Journ. chem. Soc. London **107**, 1491 [1915], **117**, 1153 [1920]; Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 2554, 2557 [1924], **47**, 1728 [1925]; B. **60**, 1026 [1927]. — Vergl. auch Staudinger und Mitarbeiter, B. **49**, 1975 [1916]; Arndt und Mitarbeiter, B. **60**, 1364 [1927].

<sup>24)</sup> Nach E. Fischer und Mitarbeiter, B. **51**, 73 [1918], schmilzt die Diacetyl-protocatechusäure bei 157—158°.

<sup>25)</sup> Récesei, Chem.-Ztg. **50**, 785 [1926].

## 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorid aus dem Acetoxyderivat.

Beim Behandeln des  $\omega$ -Chlor-3.4-diacetoxy-acetophenons mit entwässertem Kaliumacetat in Alkohol findet zwar Eliminierung des Chlors in bekannter Weise (als Kaliumchlorid) statt, doch gelingt es nicht, das Triacetat z. B. durch Verdünnen mit Wasser zu isolieren. Das so erhaltene Produkt ist amorph und besteht aus einer Substanz, die sich mit Eisenchlorid grün färbt. Auch beim Verkochen mit Kaliumacetat in Eisessig macht man dieselben Erfahrungen. Verwendet man Silberacetat statt des Kaliumacetats, so entsteht ein schön krystallisierendes, halogenhaltiges, bei 105° schmelzendes Produkt, das wir nicht näher untersucht haben.

Wir haben daher die Kondensation auf folgendem Wege ausgeführt: 3 g  $\omega$ -Chlor-3.4-diacetoxy-acetophenon, in 60 ccm Eisessig gelöst, werden mit 8 g entwässertem Kaliumacetat am Steigrohr 4½ Stdn. erhitzt. Zu der kalten Lösung werden dann 3 g 2.4.6-Triacetoxy-benzaldehyd hinzugefügt und durch vorsichtiges Erwärmen in Lösung gebracht. In die abgekühlte Lösung leitet man 3 Stdn. lang einen kräftigen Strom trockner Salzsäure ein, wobei sich die Lösung unter Kaliumchlorid-Abscheidung tief rot färbt. Hierauf läßt man 48 Stdn. stehen, fällt mit viel Äther und wäscht den entstandenen roten Niederschlag auf der Pumpe mit Äther aus. Das so erhaltene Rohprodukt löst man in 1500 ccm 3-proz. Salzsäure und erhitzt die filtrierte Lösung 3 Stdn. auf dem Drahtnetz. Die abgekühlte Lösung wird mit 600 ccm konz. Salzsäure versetzt, wobei sich beim Stehen über Nacht 2.3 g rohes 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorid abscheiden. Das so erhaltene Rohprodukt wird durch Verreiben mit 35 ccm 10-proz. Natriumacetat-Lösung nach Robinson und Pratt<sup>26)</sup> auf die Farbstoffbase verarbeitet und dann in 275 ccm 3-proz. Salzsäure gelöst und mit 80 ccm konz. Salzsäure versetzt, wobei sich 1.8 g 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorid in tiefroten, dicken Krystallen abscheiden, denen aber der typische grüne Schimmer des auf anderem Wege dargestellten 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorids fehlt. Die quantitativen Farbenreaktionen mit Eisenchlorid, Kupfersulfat und Bleiacetat sind genau die des 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorids aus dem Methoxyderivat, doch gibt dieses Produkt schon ein reines Blau bei  $p_H = 10.14$ .

6.886 mg Sbst.: 13.376 mg CO<sub>2</sub>, 2.298 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>8</sub>Cl, H<sub>2</sub>O. Ber. C 52.85, H 3.85. Gef. C 52.97, H 3.74.

Zur weiteren Reinigung werden 0.7 g der Substanz in 20 ccm Methanol, in welches einige Blasen trockner Salzsäure eingeleitet wurden, gelöst und mit 20 ccm 12-proz. warmer Salzsäure versetzt. Beim Stehen werden so 0.55 g 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorid erhalten, das in prächtigen, goldglänzenden, grünschimmernden, dicken Nadeln krystallisiert. Dieses Produkt zeigt mit Alkali bei  $p_H = 11.57$  ein reines Blau. Nochmals umkrystallisiert, gab es wiederum ein reines Blau bei  $p_H = 11.57$ . In Anbetracht dieser Erfahrungen haben wir auch das Cyanidinchlorid wie das 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorid aus dem Methoxyderivat 2-mal aus Methanol, wie oben beschrieben, umkrystallisiert. Die so erhaltenen Präparate gaben mit Alkali wiederum ein reines Blau bei  $p_H = 8.04$  (Cyanidinchlorid) und  $p_H = 11.57$  (3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorid aus dem Methoxyderivat).

<sup>26)</sup> Robinson und Pratt, l. c., S. 172.

8.212 mg Subst.: 15.958 mg CO<sub>2</sub>, 2.858 mg H<sub>2</sub>O. — 4.513, 4.673 mg Subst.: 1.795, 1.970 mg AgCl (Nomura-Murai)<sup>27)</sup>.  
C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>Cl, H<sub>2</sub>O. Ber. C 52.85, H 3.85, Cl 10.42. Gef. C 52.99, H 3.89, Cl 9.84, 10.43.

Zum Schluß danken wir dem Colston Research Committee der Universität Bristol für die beträchtlichen Summen, welche diese kostspielige Arbeit erst möglich gemacht haben.

## 122. Willy Lange: Über ein Salz der Phosphor-hexafluorwasserstoffsäure, HPF<sub>6</sub>.

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

(Eingegangen am 24. Februar 1928.)

Vor einem Jahre wurde in einer kurzen Mitteilung über die Difluor-phosphorsäure, H[PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>], berichtet<sup>1)</sup>. Wie damals gefunden wurde, entsteht diese Säure durch Einleiten von Phosphoroxylfluorid in Wasser, durch Zusammenschmelzen von Phosphorpentoxyd mit Ammoniumfluorid und Auflösen der Schmelze in Wasser oder durch Eintragen von Phosphorpentoxyd in wäßrige Fluorwasserstoffsäure. Sie kann in Form des wenig löslichen, gut krystallisierenden Nitron-Salzes<sup>2)</sup> isoliert werden, da das Fluorid und die Phosphate des Nitrons leicht löslich sind.

Als der Nitron-Niederschlag aus der Phosphorpentoxyd-Flußsäure-Lösung näher untersucht wurde, konnten neben den schief geschnittenen Blättchen und Nadeln des Difluor-phosphates auch körnige Krystalle in geringer Menge beobachtet werden. Durch Umkrystallisieren gelang eine Trennung der beiden Substanzen; die erhaltenen Mengen des neuen Salzes waren jedoch nur gering, weil es zur Bildung übersättigter Lösungen neigt und daher zum Teil verloren geht. Immerhin konnten qualitativ in der neuen Nitron-Verbindung Fluor und Phosphor nachgewiesen werden.

Durch quantitative Bestimmung der Salzengen, die mit fortschreitender Zeit aus Proben der Phosphorpentoxyd-Fluorwasserstoff-Lösung mit Nitron jedesmal gefällt werden können, wurde festgestellt, daß die Niederschlags-Mengen in den ersten Stunden schnell abnehmen und schließlich bei einem verhältnismäßig geringen Wert konstant bleiben. Dabei verschwinden die Nadeln des Difluor-phosphats, und schließlich bleiben nur die körnigen Krystalle des Salzes der neuen Säure übrig, deren ausfallende Menge in 24 Stdn. keine merkliche Abnahme erfährt. Wird jedoch die Lösung des Phosphorpentoxyds in Flußsäure  $\frac{1}{4}$  Stde. erhitzt, so erhält man mit Nitron überhaupt keinen Niederschlag mehr. Aus diesen Versuchen kann geschlossen werden, daß die freie Difluor-phosphorsäure bei Zimmer-Temperatur nach mehreren Stunden vollständig hydrolysiert ist, während die neue Säure bei den vorliegenden Konzentrations-Verhält-

<sup>27)</sup> Nomura und Murai, Bull. Soc. chim. France [4] **35**, 217 [1924]. — Die sonst gute Methode von Réceci (l. c.) versagt bei den Pyrylium-Verbindungen, da sie zu einem Silberchlorid führt, das mit organischen Nebenprodukten verunreinigt ist.

<sup>1)</sup> B. **60**, 965 [1927].

<sup>2)</sup> Das Nitron-difluorphosphat ist in neutraler oder essigsaurer Lösung vollkommen beständig.