

Wenn Darzens' Annahme richtig wäre, daß die von ihm angegebene Kondensations-Methode zur Herstellung von disubstituierten Glycidsäure-estern generell anwendbar sei, so bleibt nur die Möglichkeit übrig, daß die Umlagerung schon bei der Destillation des Esters eingetreten sei. Um eine Destillation bei höherer Temperatur zu vermeiden, wurde deshalb nach dem Abdestillieren des Äthers bei gewöhnl. Temperatur der Monochlor-essigsäure-äthylester im Vakuum entfernt und das Salz der Glycidsäure durch Zusetzen von Natriumäthylat direkt aus dem rohen Glycidsäure-ester hergestellt. Das in Wasser gelöste Salz wurde mehrmals mit Äther durchgeschüttelt, um etwa noch vorhandenes Benzophenon zu entfernen, dann die braungefärbte Wasser-Lösung in einem Scheidetrichter mit Äther übergossen und mit verd. Schwefelsäure sauer gemacht. Nach dem Umschütteln wurde die Äther-Lösung sofort abgetrennt, mit Knochenkohle entfärbt und mit wasser-freiem Na-Sulfat getrocknet.

In einen Teil der Äther-Lösung wurde trockner Chlorwasserstoff eingeleitet, nach beendigter Reaktion die Lösung eingedampft und der Rückstand einige Tage über festem Kali im Vakuum-Exsiccator aufbewahrt. Das dickflüssige Produkt enthielt Chlor, aber eine genaue Analyse war nicht möglich. Die Säure ist wegen ihrer schweren Krystallisierbarkeit noch nicht in reiner Form erhalten worden. Sie ist aber wahrscheinlich eine Chlorhydrinsäure.

Ein anderer Teil der Äther-Lösung wurde zu einer dicken Flüssigkeit eingedunstet. Die so gewonnene Säure hat andere Eigenschaften als die vorher erwähnte Ketonsäure; bei der Destillation gibt sie einen Aldehyd, wie qualitativ mit Fuchsin-Lösung nachgewiesen werden konnte.

Diese Versuche beweisen, daß die Umlagerung in eine Ketonsäure bei der Destillation des Glycidsäure-esters eingetreten ist.

L. und, Organ.-chem. Laborat. d. Universität.

392. Robert Robinson und Richard Willstätter: Notiz über Chrysanthem in und Asterin.

(Eingegangen am 10. November 1928.)

In der Winter-Aster (*Chrysanthemum indicum* L.) findet sich ein Monoglucosid des Cyanidins (Chrysanthem in), in der Sommer-Aster (*Aster chinensis* L.) ein Gemisch von Monoglucosiden des Pelargonidins und Cyanidins²⁾. Nach ihrer Trennung durch fraktionierte Krystallisation hatte das Cyanidin-Derivat (Asterin) einige Unterschiede gegenüber Chrysanthem in aufgewiesen, namentlich war es in Alkohol, aber auch in verd. Säuren leichter löslich und krystallisierte in derben Prismen, nicht wie Chrysanthem in in rhomben-förmigen Blättchen. Bei den Anthocyanen genügen indessen, wie wir an verschiedenen Beispielen gezeigt haben, Spuren von Beimischungen, um die Löslichkeits-Verhältnisse und die Krystallform wesentlich zu beeinflussen. Es ist nun gelungen, das Cyanidin-glucosid

¹⁾ R. Willstätter und E. K. Bolton, A. **412**, 136 [1916].

²⁾ R. Willstätter und Ch. L. Burdick, A. **412**, 149 [1916].

aus der Aster in reinerem Zustand als früher zu erhalten. Der Farbstoff (0.2 g) wurde in das Pikrat verwandelt und dieses 4-mal aus halbgesättigter wäßriger Pikrinsäure umkrystallisiert. Beim Zersetzen des Pikrats mit 2 bis 3 ccm 3-proz. alkoholischer Salzsäure und Aufbewahren bei 0° krystallisierten glänzende Krystalle des Chlorids aus. Sie stimmen nun mit Chrysanthem in überein im Aussehen, in der sehr charakteristischen Krystallform (spitzwinklige, rhombenförmige Blättchen), die beim Umkrystallisieren auftrat, und auch im Löslichkeits-Verhalten gegen Alkohol und verd. Mineral-säuren. Der Vergleich der Farbreaktionen mit den Farbstoffen aus Chrysanthem und aus Atern, der mit Puffer-Lösungen in einem Bereich von $p_H = 2-11.6$ quantitativ geprüft wurde, ergab gleichfalls genaue Übereinstimmung. Asterin ist also mit Chrysanthem identisch, und es bedarf nicht mehr der besonderen Bezeichnung für dieses Atern-Anthocyan.

London und München.

**393. Robert Robinson und Richard Willstätter:
Bemerkungen zur Abhandlung von T. Malkin und M. Nierenstein „Zur Kenntnis des Cyanidins, I.“**

(Eingegangen am 10. November 1928.)

Im Widerspruch zur geltenden Strukturformel des Cyanidins sollen nach einer vergleichenden Untersuchung von Malkin und Nierenstein¹⁾ Cyanidinchlorid und synthetisches 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavyliumchlorid von einander verschieden sein. Die Cyanidin-Formel, die sich aus dem Abbau ergeben hatte, ist aber bestätigt durch die Reduktion des Quercetins zum Cyanidinchlorid²⁾, durch Synthesen des Farbstoffs auf verschiedenen Wegen³⁾ und auch indirekt durch die Reduktion des synthetischen *O*-Pentamethylcyanidinchlorids zum Pentamethyläther des *d, l*-Epi-catechins und des natürlichen Cyanidinchlorids zum *d, l*-Epi-catechin selbst⁴⁾. Die Prüfung von natürlichem und synthetischem Cyanidin, die nach unseren gemeinsam wiederholten Beobachtungen die Identität bestätigte, soll hier nicht behandelt werden, da Hr. Prof. R. Kuhn in Zürich sich zu einer unabhängigen Nachprüfung des Vergleichs freundlich bereit erklärt hat⁵⁾. Vielmehr sollen nur die wahrscheinlichen Fehlerquellen der Arbeit von Malkin und Nierenstein aufgesucht werden⁶⁾.

¹⁾ B. **61**, 791 [1928].

²⁾ R. Willstätter und H. Mallison, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. **1914**, 769.

³⁾ R. Willstätter, L. Zechmeister und W. Kindler, B. **57**, 1938 [1924]; D. D. Pratt und R. Robinson, Journ. chem. Soc. London **127**, 166 und 1182 [1925]; A. Robertson und R. Robinson, Journ. chem. Soc. London **1928**, 1526.

⁴⁾ K. Freudenberg, H. Fikentscher, M. Harder und O. Schmidt, A. **444**, 135 [1925]. ⁵⁾ vergl. die Mitteilung von R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg auf S. 2506 ff. dieses Heftes.

⁶⁾ vergl. A. Robertson und R. Robinson, Synthese des Cyanidinchlorids mit Hilfe von *O*-Benzoyl-phloroglucin-aldehyd, Journ. chem. Soc. London **1928**, 1526, u. zw. S. 1530.