

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.

Es ist häufig beobachtet worden⁷⁾, daß bei methoxylierten Flavyliumsalzen die Ergebnisse der Entmethylierung durch Jodwasserstoffsäure Schwankungen unterworfen sind und in noch nicht definierbarer Weise von den Bedingungen abhängen. Bei Pelargonidin-, Cyanidin- und Delphinidin-Derivaten begegnet die vollständige Abtrennung der Methylgruppen öfters Schwierigkeiten. Merkwürdigerweise ist es schwieriger, Trimethyl-cyanidin und Tetramethyl-delphinidin ganz zu entmethylieren, als Pentamethyl-cyanidin bzw. Hexamethyl-delphinidin. Nach E. S. Gatewood und R. Robinson⁸⁾ ist z. B. 3-O-Methyl-delphinidin besonders schwer zu entmethylieren. Wiewohl Malkin und Nierenstein von diesen Beobachtungen Notiz nahmen, verwarfen sie doch die so naheliegende Möglichkeit, daß ihre synthetischen Präparate unvollkommen entmethyliert waren, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Die analytischen Werte stimmten mit der Theorie für $C_{15}H_{11}O_6Cl$, H_2O befriedigend überein. In dieser Hinsicht ist zu beachten, wie schwierig oft eine Differenz um CH_2 zu erkennen ist, namentlich wenn es sich nur um eine Beimischung handelt, oder wenn ein Unterschied im Wasser-Gehalt einen Ausgleich ergeben kann. Die genaue Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Werte bei Malkin und Nierenstein dürfte zufällig gewesen sein.

2. Die Abwesenheit von Methoxyl galt durch einen negativen Versuch im Zeisel-Apparat für bewiesen. Wir haben indessen Proben von unvollständig entmethyliertem Trimethyl-cyanidin geprüft und daraus kein Jodmethyl im Zeisel-Apparat unter den üblichen Bedingungen oder bei dem Pregl-Zeisel-Verfahren für OCH_3 -Bestimmung abspalten können. Dennoch enthielten sie OCH_3 und gaben Jodmethyl unter den Bedingungen der Pregl-Herzig-Meyer-Methode.

Eine Probe (S), die in den Farbreaktionen Malkin und Nierensteins vermeintlichem Pentahydroxy-flavyliumsalz näher stand als dem Cyanidinchlorid, ergab uns bei der Analyse Werte (Gef. C 51.1, H 4.4, Cl 9.7, Cl nach Trocknen bei 140° 10.6, Gewichtsverlust bei 140° im Vakuum über P_2O_5 9.7, CH_3 bei 2-stdg. Erh. auf 360° 3.0), die zur Theorie stimmten für $2C_{16}H_{13}O_6Cl + C_{15}H_{11}O_6Cl + 6H_2O$ (C 51.2, H 4.4, Cl 9.6, H_2O 9.8, CH_3 2.7). Diese Probe S ergab im Pregl-Zeisel-Apparat 0.0% OCH_3 .

Die Eisenchlorid-Reaktion von S war annähernd gleich intensiv wie bei einer äquivalenten Menge von Cyanidinchlorid. Demgemäß ist zu vermuten, daß die darin enthaltene Methyl-Verbindung 3-O-Methyl-cyanidinchlorid ist. Zunächst war Kern-Substitution durch Methyl als möglich erschienen. Aber das kann nicht für den Glucose-Rest in den Anthocyanen gelten. Und wir vermochten mit befriedigendem Erfolg die Farbreaktionen gleich zu machen von S und von einer Mischung aus Chrysantheminchlorid und Cyanidinchlorid in Methylalkohol, entsprechend dem Verhältnis nach obenstehender Analyse unter Berücksichtigung des höheren Molekulargewichts vom Anthocyan.

3. Auch die Kondensation von 2.4.6-Triacetoxy-benzaldehyd mit ω .3.4-Triacetoxy-acetophenon lieferte ein Pentahydroxy-flavyliumsalz mit denselben Abweichungen vom Naturprodukt wie bei dem mittels des Methyläthers synthetisierten Produkt.

⁷⁾ Siehe A. Robertson und R. Robinson, a. a. O.

⁸⁾ Journ. chem. Soc. London **1926**, 1959 u. zw. S. 1966.

Wir haben 3-mal versucht, dieses Ergebnis von Malkin und Nierenstein zu bestätigen. Aber es gelang nicht, die angegebene große Ausbeute von Flavylumsalz zu isolieren. Statt dessen erhielten wir in allen Fällen in der Hauptmenge ein in 0.1-proz. Salzsäure unlösliches, dunkelrotes Produkt. Vollkommene Reinigung des löslichen Anteils ergab nur sehr kleine Mengen von Cyanidinchlorid, während der Rest unkrystallisierbar war.

So ist gewiß der kleine Anteil von wahren Cyanidinchlorid das einzige Produkt jener Kondensation, das auch durch Entmethylieren des Trimethylcyanidins erhalten werden kann. Es ist zu erwähnen, daß Malkin und Nierenstein nicht, wie es in unseren Versuchen geschah, von fertigem ω .3.4-Triacetoxy-acetophenon ausgingen, sondern von einem in hellgelben Nadeln vom Schmp. 94° krystallisierten Stoff, den sie für ω -Chlor-3.4-diacetoxy-acetophenon hielten. Diese Verbindung ist indessen als eine farblose Substanz vom Schmp. 110° bekannt⁹⁾.

Die Schlußfolgerungen von Malkin und Nierenstein scheinen uns dadurch entkräftet zu sein.

London und München.

394. Richard Kuhn und Theodor Wagner-Jauregg: Vergleich von natürlichem und synthetischem Cyanidin.

[Aus d. Laborat. für allgem. u. analyt. Chemie d. Eidgen. Techn. Hochschule Zürich.]
(Eingegangen am 31. Oktober 1928.)

Das von R. Willstätter¹⁾ aus Rosen, Kornblumen, Dahlien und anderen Blüten isolierte Cyanidin ist von R. Willstätter²⁾ und R. Robinson³⁾ auf unabhängigen Wegen synthetisch erhalten worden. T. Malkin und M. Nierenstein⁴⁾ bestreiten in einer kürzlich erschienenen Arbeit die Identität des natürlichen Farbstoffes mit dem synthetischen. Sie führen eine größere Zahl von Unterschieden an, die besonders in einer Reihe von Farbreaktionen zu Tage treten. Ihre Schlußfolgerung ist, daß nur dem synthetischen Produkt die Formel eines 3.5.7.3'.4'-Pentaoxy-flavylumchlorids zukommt. Für das Cyanidin wird eine Stellungs-Isomerie, nämlich die Verknüpfung des 3.4-Dioxy-phenyl-Restes mit dem Kohlenstoff-Atom 4 des Pirylium-Ringes, in Betracht gezogen.

Unsere Nachprüfung hat ergeben, daß zwischen dem durch Hydrolyse von Cyaninchlorid aus Dahlien nach R. Willstätter⁵⁾ erhaltenen, und dem aus dem *O*-Benzoyl-cyanidinchlorid nach R. Robinson⁶⁾ gewonnenen Cyanidin keine Unterschiede feststellbar sind. Beide Präparate besitzen dieselbe Krystallform und in Lösungen von gleichem p_H dieselbe Farbe.

⁹⁾ vergl. H. Voswinckel, B. **42**, 4651 [1909], u. zw. S. 4652, Fußnote.

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

²⁾ R. Willstätter und H. Mallison, Sitzber. Preuß. Akad. Wiss. **1914**, 775; R. Willstätter, L. Zechmeister und W. Kindler, B. **57**, 1944 [1924].

³⁾ D. D. Pratt und R. Robinson, Journ. chem. Soc. London **127**, 172, 1182 [1925]

⁴⁾ B. **61**, 791 [1928].

⁵⁾ R. Willstätter und A. E. Everest, A. **401**, 226 [1913].

⁶⁾ A. Robertson und R. Robinson, Journ. chem. Soc. London **1928**, 1526.