

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.

Ihre Farbreaktionen mit Eisenchlorid, Kupfersulfat und Uranylнитrat sind vollkommen identisch, sowohl in Bezug auf den Farbton, als auch in Bezug auf den zeitlichen Ablauf des Verblässens. Hr. Prof. Henri hatte die Güte, in seinem Laboratorium durch Hrn. Dr. Langseth die Absorptionskurven der von uns erhaltenen synthetischen und natürlichen Cyanidinchloride im Ultraviolett vergleichen zu lassen. Die im Versuchsteil wiedergegebenen Extinktionskoeffizienten beider Präparate stimmen innerhalb der Fehlergrenze der Methode völlig überein.

An der Richtigkeit der von R. Willstätter aufgestellten Cyanidin-Formel ist demnach nicht zu zweifeln. Wir vermuten, daß die Angaben von T. Malkin und M. Nierenstein auf Verunreinigung ihrer synthetischen Präparate beruhen, auf Begleitstoffen, die nach A. Robertson und R. Robinson⁷⁾ bei der Darstellung aus der Acetyl- bzw. Methoxylverbindung schwer vermeidlich zu sein scheinen.

Beschreibung der Versuche.

Das von uns verwendete natürliche Cyaninchlorid entstammte dem Besitze von Geheimrat R. Willstätter, dem wir für die Überlassung zu großem Dank verpflichtet sind. Die synthetische Benzoylverbindung verdanken wir der Freundlichkeit von Prof. R. Robinson.

Die Hydrolyse geschah nach der Vorschrift von R. Willstätter und A. E. Everest⁵⁾. Das Präparat von R. Robinson wurde aus Alkohol-Salzsäure umkrystallisiert und nach den Angaben von A. Robertson und R. Robinson⁸⁾ verseift. Die erhaltenen Produkte krystallisierten wir aus Alkohol unter Zusatz von Salzsäure um. Die Krystalle des natürlichen Produktes entsprachen der Fig. 3 von R. Willstätter und A. E. Everest⁹⁾. Sie waren violettbraun und erschienen heller als diejenigen des synthetischen Präparates, bei denen die violette Farbe stärker hervortrat. Unter dem Mikroskop zeigten diese die von R. Willstätter und F. Weil¹⁰⁾ beschriebenen Formen. Auf Ton verrieben, erschienen beide Präparate vollkommen gleichartig dunkel braunviolett, mit grünem Oberflächenschimmer. Der beschriebene Unterschied im Farbton beider Präparate war lediglich durch die feinere Ausbildung der „natürlichen“ Krystalle bedingt. Er verschwand bei nochmaligem Umkrystallisieren nahezu gänzlich.

Farbvergleich bei verschiedenem p_H .

Je 1 ccm 0.025-proz. Lösung von Cyanidinchlorid in 96-proz. Alkohol¹¹⁾ (zwiebelrote Farbe) + 5 ccm Puffer-Lösung (The British Drug Houses, London, Ltd.).

	Natürlich	Synthetisch
p_H 7.84	violettrot	genau so
	nach 3 Stdn., unverändert, aber heller	„
	„ 47 „ blaß zwiebelrot	„
p_H 11.00	grünblau	genau so
	nach 1 Stde. hell gelbgrün	„
	„ 3 Stdn. hell braungelb	„
	„ 27 „ hell bräunlich gelb	„

Je 1 ccm obiger Cyanidin-Lösungen + 5 ccm 2-n. Na_2CO_3 : grünstichig blau, in kurzer Zeit gelbbraun.

⁷⁾ a. a. O. ⁶⁾, S. 153off.

⁸⁾ a. a. O. ⁶⁾, S. 1528.

⁹⁾ a. a. O. ⁵⁾, S. 227.

¹⁰⁾ A. 412, 231, u. zw. S. 247, Fig. 2 [1916].

¹¹⁾ Bei mehrtägigem Stehen der 10-fach verdünnten Lösung verblaßt deren rote Farbe gänzlich.

Farbreaktionen.

Reagens	Konzentrat. d. Cyanidin-Lösung	Farbe (identisch für natürl. und synthet. Cyanidinchlorid)
0.2 ccm FeCl ₃ , etwa 1-proz.	1 ccm einer 0.025-proz. alkohol. Lösg. + 10 ccm Alkohol	tief indigblau, hellt sehr rasch auf. nach 2 Stdn. nur noch ganz schwach gefärbt nach 24 Stdn. ist nur mehr die hellgelbe Färbung des FeCl ₃ zu sehen
0.2 ccm CuSO ₄ , etwa 1-proz.	1 ccm einer 0.025-proz. alkohol. Lösg. + 10 ccm Alkohol	blauviolett, sehr unbeständig, nach 20 Min. fast farblos, nach 40 Min. vollkommen farblos.
0.1 ccm (UO ₂)(NO ₃) ₂ , etwa 1.9-proz.	1 ccm einer 0.025-proz. alkohol. Lösg. + 12 ccm Alkohol	indigblau, ziemlich beständig*, nach 28 Stdn. hell violettblau, nach 48 Stdn. farblos.

*) Breiter Absorptionsstreifen im Gelbgrün, ungefähr zwischen 569 und 533 $\mu\mu$.

Auch die unter anderen Konzentrations-Verhältnissen angestellten Farbreaktionen ergaben die völlige Übereinstimmung zwischen natürlichem und synthetischem Cyanidin, chlorid.

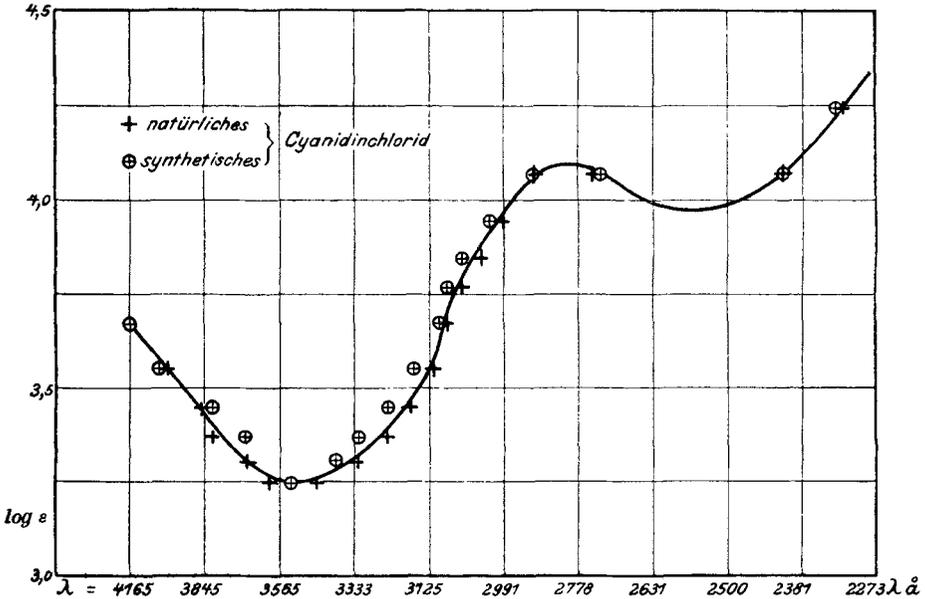


Fig. 1.

Ultraviolett-Absorption.

In Fig. 1 sind die Abszissen die Wellenlängen in Ångström-Einheiten, als Ordinaten die Logarithmen der molaren Extinktionskoeffizienten aufgetragen.

Hrn. Prof. V. Henri und Hrn. Dr. Langseth möchten wir für ihr freundliches Entgegenkommen auch an dieser Stelle herzlich danken.