

Unter genau gleichen Bedingungen wurde die Methylen-leukobase der Dehydrierung mit Ferricyankalium unterworfen. Die ausfallende Ferricyan-verbindung lieferte auch bei stunden-langem Schütteln nur Spuren Indocyanin. Der Unterschied im Verhalten beider Leukobasen, der nicht auf Schwermetall-Spuren beruhen kann, läßt sich am besten demonstrieren, wenn man die Äther-Lösungen mit wäßriger Ferricyankalium-Lösung ohne Zusatz von Säure schüttelt. Aus der Lösung der Methin-leukobase beginnt schon nach 2 Min. Indoleninrot auszukristallisieren. Im Versuch mit der Methylen-leukobase erfolgt die Cyanin-Bildung in so geringem Ausmaße, daß auch nach 12 Stdn. noch keine Krystallisation zu beobachten ist.

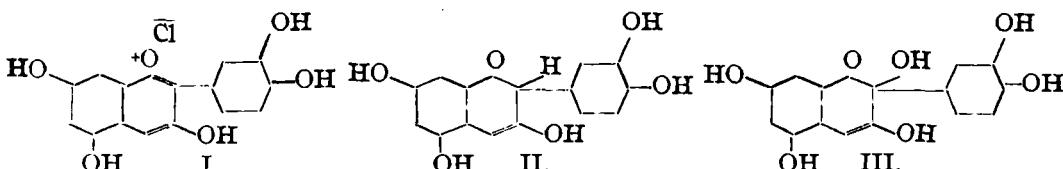
### 343. Richard Kuhn und Alfred Winterstein: Reduktionen mit Zinkstaub in Pyridin, II. Mitteil.: Cyanidin.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg,

Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 13. Oktober 1932.)

Versetzt man die violettstichig rote Lösung von Cyanidin-chlorid (I) in Pyridin mit Zinkstaub und einigen Tropfen Eisessig<sup>1)</sup>, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort Entfärbung ein. Das fast farblose Filtrat<sup>2)</sup> wird bei Luft-Zutritt in kürzester Zeit wieder tief blau<sup>3)</sup>. Der zurückgebildete Farbstoff erweist sich nach Salzsäure-Amylalkohol- und Soda-Probe, sowie spektroskopisch als unverändertes Cyanidin. In der entfärbten Lösung ist ein sehr empfindliches Leuko-cyanidin anzunehmen, dessen Konstitution (II) vermutlich der Cyanidin-pseudobase (III) entspricht.



Diese Beobachtung vervollständigt die von R. Willstätter<sup>4)</sup> hervorgehobene Analogie zwischen Cyanidin- und Triphenyl-methan-Farbstoffen.

<sup>1)</sup> Die Anwendung des Farbstoff-chlorids macht abweichend von Erfahrungen am Indoleninrot-chlorid den Zusatz von Säure nicht entbehrlich. Die Pyridin-Lösung läßt sich auch durch Zinkstaub allein entfärben, doch kommt es dabei nur zur Bildung der Pseudobase. Das farblose Filtrat wird nämlich auf Zusatz von Wasser tief kornblumenblau, ohne daß Sauerstoff erforderlich ist.

<sup>2)</sup> Zur Demonstration lösen wir den Farbstoff in einem Gemisch gleicher Teile Pyridin und Wasser, fügen eine Spur Eisessig zu und saugen unter peinlichstem Luft-Abschluß durch eine Schicht von Zinkstaub in ein Vakuum von 0.01 mm Hg.

<sup>3)</sup> Unter gewissen Bedingungen wird bei der Dehydrierung eine tief smaragdgrüne Lösung erhalten, die gelbe Nebenprodukte enthält.

<sup>4)</sup> Sitzungsber. Preuß. Akad. 1914, 402.

Die Eigenschaft des Cyanidins, umkehrbar hydrierbar und dehydrierbar zu sein, verdient pflanzen-physiologisch Beachtung. Das Leuko-cyanidin steht hinsichtlich seiner Hydrierungs-Stufe in der Mitte zwischen Cyanidin und Catechin. Es könnte als Vorstufe dieser Verbindungen im Pflanzenreiche eine Rolle spielen. Nach botanischen Beobachtungen<sup>5)</sup> soll die Bildung von Anthocyanen an die Gegenwart von Luft-Sauerstoff gebunden sein.

**344. Robert Schwarz und Wilhelm Reinhardt: Beiträge zur Chemie des Germaniums, XI. Mitteil.: Weitere organische Germaniumverbindungen.**

[Aus d. Anorgan. Abtlg. d. Chem. Instituts d. Universität Frankfurt a. M.]  
(Eingegangen am 18. Oktober 1932.)

Es erschien uns aus systematischen Gründen die Feststellung von Interesse, ob das Germanium, ähnlich wie die übrigen Elemente der vierten Gruppe, imstande ist, mit einem reinen Kohlenstoffskelett ein heterocyclisches System zu bilden. Zunächst richteten wir unsere Bemühungen auf ein sechsgliedriges Ringsystem und versuchten, zu einem Derivat des Cyclohexans zu kommen, in dem ein Kohlenstoffatom durch 4-wertiges Germanium ersetzt ist.

Es gelang, ausgehend von  $\alpha, \epsilon$ -Dibrom-pentan das 1,1-Diäthyl-cyclopentamethylen-germanium darzustellen, indem die Magnesiumverbindung der genannten Kohlenstoffverbindung mit Germaniumtetrachlorid umgesetzt wurde. Ersetzt man die beiden, noch am Germanium verbliebenen Chloratome des Cyclopentamethylen-germaniumdichlorids (I) unter Verwendung von Äthyl-magnesiumbromid durch Äthylgruppen, so erhält man das 1,1-Diäthyl-cyclopentamethylen-germanium, eine farblose, modrig riechende Flüssigkeit (II).



Der Versuch, an ein schon diphenyliertes Germaniumatom die Pentamethylenkette anzugliedern und so in einer einzigen Reaktion zu einem reinen Germanium-Kohlenwasserstoff zu kommen, ließ sich nicht bewerkstelligen.

Organische Verbindungen mit Germanium-Stickstoff-Bindung sind bisher lediglich in Form des von Ch. A. Kraus<sup>2)</sup> hergestellten Triphenyl-germanium-amids und des entsprechenden Imids und Nitrids bekannt. Wir konnten diese Klasse von Verbindungen durch die Synthese des Tetra-*N*-pyrrolyl-germaniums erweitern. Während sich Pyrrol selbst gegen Germaniumtetrachloride auch beim Erhitzen indifferent verhält, ließ sich Pyrrol-kalium mit dem Tetrachlorid umsetzen, wobei sämtliche vier Chloratome durch den Pyrrol-Rest ersetzt werden.

<sup>1)</sup> F. Czapek, Biochemie d. Pflanzen, 3. Aufl., Jena 1922, Band I, S. 590f.

<sup>2)</sup> X. Mitteil.: Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 208, 65 [1932].

<sup>3)</sup> Ch. A. Kraus u. Ch. B. Wooster, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 372 [1930].