

Das *Triacetat VII* bildet feine Nadelchen, die sich in kaltem Wasser und Methanol leicht lösen, in heißem Äthanol ziemlich leicht. Sie sind recht schwer löslich in siedendem *n*-Propanol, unlöslich in Äther und siedendem Chloroform.

$C_{13}H_{21}NO_8 \cdot HCl$ (355.8) Ber. C 43.88 H 6.23 Cl 9.97 3 $COCH_3$ 36.30
Gef. C 44.06 H 6.35 Cl 9.89 (ionog.) $COCH_3$ 36.1

3-Acetamino-3-desoxy-2,4,6-tri-O-acetyl-methyl- β -D-hexopyranosid (VIII): 55 mg *V* wurden in 1 ccm Pyridin mit 1 ccm *Acetanhydrid* 42 Stdn. bei Raumtemp. acetyliert. Nach der Zerstörung überschüssigen Anhydrids mit Methanol gab Eindampfen ein farbloses Öl, das in 10 ccm Chloroform aufgenommen wurde. Man extrahierte mit 3 ccm *n* H_2SO_4 und 2mal mit 3 ccm gesätt. $NaHCO_3$ -Lösung. Trocknen und Eindampfen der Chloroformlösung lieferte einen weißen Rückstand, der aus wenig Chloroform/Äther/Pentan umkristallisiert wurde. Farblose Prismen mit Schmp. 159° und $[\alpha]_D^{25}$: -22° ($c = 1$, in Chloroform). Ausb. 101 mg (98% d. Th.).

$C_{15}H_{23}NO_9$ (361.3) Ber. C 49.85 H 6.42 Gef. C 49.63 H 6.53

Hydrolyse des Aminohexosids V: Nach 3stdg. Hydrolyse in 4*N* HCl bei 100° liefert *V* ein reduzierendes Aminozucker-hydrochlorid, das sich bisher nicht hat kristallisieren lassen, auch nicht durch Impfen mit krist. 3-Amino-D-mannose $\cdot HCl$. Von letzterem unterscheidet es sich durch etwas geringere Wanderungsgeschwindigkeiten auf dem Papierchromatogramm¹⁵⁾ und bei der Papierelektrophorese¹⁶⁾ sowie durch Farbnuancen bei der Ninhydrin- und Anilinphthalat-Entwicklung. R_3 -Aminomannose $\cdot HCl = 0.96$; Verhältnis der elektrophoret. Beweglichkeit = 0.95 ($2\frac{1}{2}$ Stdn. bei pH 1.9 und 50 Volt/cm).

¹⁵⁾ In Äthylacetat/Pyridin/Wasser/Eisessig (5:5:3:1) nach F. G. FISCHER und H. DÖRFEL, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **301**, 224 [1955].

¹⁶⁾ In der Wieland-Pfleiderer-Apparatur.

ERNST BAYER, KURT NETHER und HORST EGETER

Natürliche und synthetische Anthocyan Komplexe, III¹⁾

Synthese der blauen, im Kornblumenfarbstoff enthaltenen Chelate

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe
(Eingegangen am 8. Juli 1960)

Herrn Professor Dr. Richard Kuhn in dankbarer Verehrung gewidmet. E. B.

Die im blauen Kornblumenfarbstoff enthaltenen Eisen(III)- und Aluminiumchelate werden synthetisiert und deren Struktur angegeben. Die synthetischen Cyanin-Chelate unterscheiden sich vom natürlichen Komplex nur dadurch, daß an Stelle des Polysaccharides Anionen gebunden sind. — Komplexe des Cyanidins mit anderen Metallionen, wie Uran, Titan und Kupfer werden beschrieben.

Der aus blauen Kornblumen isolierte, kristalline Farbstoff ist ein Eisen-Aluminium-Komplex, bei dessen Spaltung ein Polysaccharid, Eisen(III)- und Aluminiumionen sowie Cyanin erhalten werden¹⁾. Es ist nun schon früher gezeigt worden, daß sich

¹⁾ I. Mitteil.: E. BAYER, Chem. Ber. **91**, 1115 [1958]. II. Mitteil.: E. BAYER, ebenda **92**, 1062 [1959].

aus Eisen(III) bzw. Aluminium(III) und Cyanin oder dessen Aglukon Cyanidin in Lösung blaue Anthocyankomplexe bilden, die in ihren Lichtabsorptionsspektren dem natürlichen Kornblumenfarbstoff entsprechen.

Durch optische Messungen nach der Methode der kontinuierlichen Variation von P. JOB²⁾ konnte nachgewiesen werden¹⁾, daß die Komplexbildung von Cyanidin mit Eisen- und Aluminiumionen stufenweise verläuft und sich 3 Komplextypen erkennen lassen, bei denen das molare Verhältnis Anthocyan:Metallion 3:1, 2:1 und 1:1 beträgt. Nach den analytischen Befunden am isolierten Kornblumenfarbstoff kommen im natürlichen Farbstoff 2 Moll. Anthocyan auf je 1 Metallion. Die Synthese von Cyaninkomplexen und die Aufklärung ihres Baues sollte deshalb zu einer klaren Vorstellung führen, wie im Kornblumenfarbstoff das Metall an das Anthocyan gebunden ist, welche strukturellen Bestandteile für die blaue Farbe verantwortlich sind und wie das Polysaccharid im natürlichen Farbstoff angeordnet sein könnte.

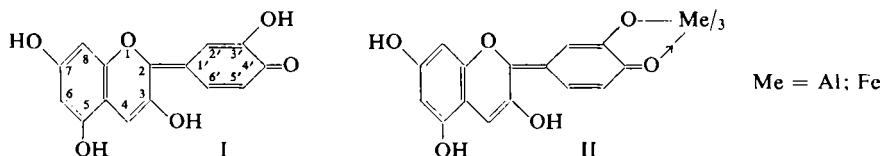
ALUMINIUM- UND EISENKOMPLEXE DES CYANIDINS

Zunächst wurden die Metallkomplexe des Aglukons Cyanidinchlorid hergestellt, welches präparativ nach R. ROBINSON und R. ROBERTSON³⁾ gut zugänglich ist. Da nach den optischen Messungen auch mit Cyanidin verschiedene Komplextypen existieren sollten, versprach eine präparative Gewinnung eines einheitlichen Komplextyps nur dann Erfolg, wenn schon bei der Darstellung das für das Endprodukt zu erwartende Verhältnis Anthocyan:Metall peinlich genau eingehalten wird, da nur dann die Bildungstendenz für einen Typ bevorzugt sein sollte.

Die Bildung des 3:1-Types sollte nach der Grundgleichung:



verlaufen, wobei MeX_3 Salze des dreiwertigen Aluminiums und Eisens bedeutet. Setzt man die nach obiger Gleichung berechneten Mengen Cyanidinchlorid, Eisenchlorid bzw. Aluminiumchlorid und Natronlauge um, fallen blauviolette Komplexverbindungen aus, die nach der Analyse 3 Moleküle Anthocyan je 1 Eisen(III)- bzw. Aluminiumion enthalten. Zunächst bleibt die Frage offen, wo das Eisen an das Cyanidin gebunden ist. Da die Komplexbildung in schwach saurem Medium (pH 5–6) verläuft, wo die neutrale, chinoide Form (I) des Cyanidins vorliegt⁴⁾, muß



die Diskussion der Struktur des Komplexes von dieser Formulierung ausgehen. Bei den Tri-[cyanidino]-eisen(III)- bzw. -aluminiumchelaten handelt es sich um Neutralverbindungen. Es muß je ein Wasserstoff einer Hydroxylgruppe durch eine Metallbindung ersetzt sein. Prinzipiell müßten zunächst alle Hydroxylgruppen für die

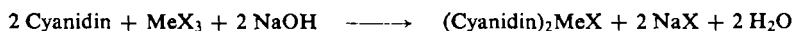
²⁾ Ann. Chimie 9, 113 [1928].

³⁾ J. chem. Soc. [London] 1928, 1526.

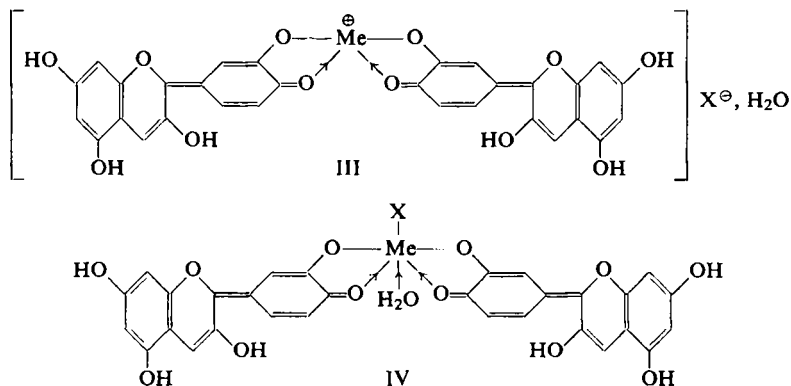
⁴⁾ J. S. BUCK und I. M. HEILBRON, J. chem. Soc. [London] 121, 1203 [1922].

Metallbindung in Betracht gezogen werden. Da das Metallion zur Erfüllung der maximalen Koordinationszahl 6 in dem 3:1-Komplex mit mindestens zwei Liganden in einem Anthocyanmolekül in koordinative Wechselwirkung treten sollte, wäre aus sterischen Gründen ein Ersatz des Wasserstoffes in Nachbarstellung zur C=O-Gruppe, nämlich der Hydroxylgruppe in 3'-Stellung, am wahrscheinlichsten. Daß die Komplexbildung tatsächlich an den Substituenten in 3',4'-Stellung angreift, läßt sich nun sehr einfach nachweisen. Denn beim Pelargonidin, welches sich vom Cyanidin durch Fehlen der Hydroxylgruppe in 3'-Stellung unterscheidet, kann weder in Lösung eine Komplexbildung optisch nachgewiesen werden, noch können Komplexe präparativ isoliert werden. Wie schon früher beschrieben worden ist⁵⁾, können aus diesem Grund auch Blüten, welche nur Pelargonidinglykoside enthalten, nicht in tiefblauen Varianten auftreten. Die Struktur der Tri-[cyanidino]-eisen(III)- bzw. -aluminiumchelate wird demnach nur der Formulierung II gerecht.

Für den Vergleich mit dem Kornblumenfarbstoff war nun insbesondere die Reindarstellung der Chelate mit 2 Anthocyanmolekülen je 1 Metallatom interessant. Eine Verbindung dieses Typs läßt sich nach den Angaben im Versuchsteil isolieren, wenn man entsprechend obiger Gleichung mit Aluminiumsulfat die Darstellung des 3:1-Typs versucht. In reinerem Zustand und mit besseren Ausbeuten erfolgt die Bildung der 2:1-Komplexe jedoch, wenn die Verhältnisse an den Reaktionspartnern entsprechend der Grundgleichung:



eingesetzt werden. Hierbei sollten Chelate erhalten werden, die am Metallatom noch ein Anion, z. B. den Säurerest X^\ominus des eingesetzten Metallsalzes MeX_3 oder aber eine Hydroxylgruppe enthalten. Beide Typen konnten, wie im Versuchsteil näher beschrieben ist, isoliert werden. Da Pelargonidin auch unter den hier angegebenen Bedingungen keine Komplexe bildet, findet die Bindung des Metallions an das Anthocyan wiederum in 3',4'-Stellung statt und es bleiben für die Formulierung der 2:1-Komplexe dann noch die Strukturformeln III und IV zu diskutieren:



Diese beiden Strukturformeln unterscheiden sich in der Koordinationszahl des Zentralatoms. Da besonders beim 3-wertigen Eisen die normale Koordinationszahl 6

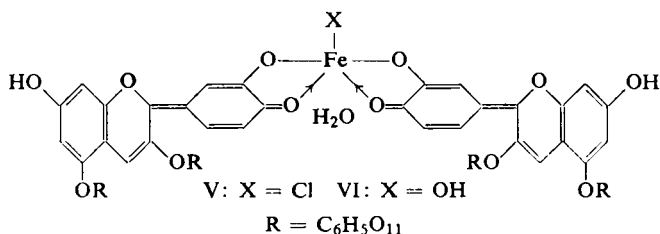
⁵⁾ E. BAYER, Chem. Ber. 92, 1067 [1959].

beträgt, neigen wir zur Formulierung IV, bei der das Metallatom koordinativ abgesättigt ist. Die koordinative Fixierung des Liganden X ist jedoch nicht sehr fest. Wie unten bei der Behandlung der Cyaninkomplexe beschrieben wird, läßt sich der Ligand X sehr leicht austauschen. Es konnten neben der Stammbase mit $X = OH$ auch Verbindungen mit $X = SO_4$ und $X = Cl$ dargestellt werden.

ALUMINIUM- UND EISEN(III)-CHELATE DES CYANINS

Ausgehend von der Komplexbildung beim Cyanidin, sollte nun der im natürlichen Kornblumenfarbstoff vorhandene Komplextyp mit Cyanin als Ligand synthetisch in Substanz zugänglich werden und damit das Jahrzehnte diskutierte Problem der blauen Farbe der Kornblume einer endgültigen Lösung nahegebracht werden.

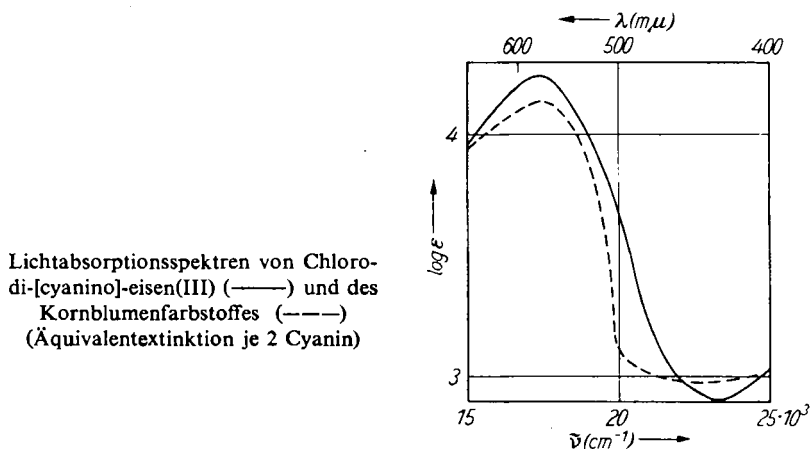
Da im natürlichen Kornblumenfarbstoff zwei Moleküle Cyanin auf ein Eisen- bzw. Aluminiumion kommen, wurde der Darstellung dieses Komplextyps besondere Sorgfalt gewidmet. Setzt man eine Lösung von 0.2 Mol Cyanin in 0.1 *n* HCl mit 0.1 Mol Aluminiumchlorid oder Eisenchlorid um, entsteht zunächst eine Vertiefung der Farbe nach Violettrot. Die Farbe vertieft sich nach Blauviolett, wenn die 0.1 *n* HCl mit Natronlauge neutralisiert wird und geht schließlich in Tiefblau über, wenn noch weitere 0.2 Mol Natronlauge zu dem Ansatz gegeben werden. Das p_H der Lösung liegt bei etwa 5, im Bereich desjenigen der Pflanzenzellen. Da die Darstellung bei Raumtemperatur vorgenommen wird, sollten diese schonenden Bedingungen auch die Modellreaktion für die in vivo verlaufende Komplexbildung darstellen. Aus der blauen Lösung läßt sich nun durch Fällern mit Aceton der blaue Komplex V gewinnen, der analog aufgebaut ist wie die Verbindung IV, und dem somit die Struktur eines Chloro-di-[cyanino]-eisens(III) (V) bzw. Chloro-di-[cyanino]-aluminiums zukommt:



Neben der analytischen Übereinstimmung im Verhältnis Anthocyan:Metall stimmen diese Verbindungen noch in zwei weiteren wesentlichen Eigenschaften mit dem natürlichen Farbstoff überein. Vor allem wäre hier das Lichtabsorptionsspektrum zu nennen, welches in Abbild. 1 dem natürlichen Kornblumenfarbstoff gegenübergestellt wird. Die blaue Farbe wird letzten Endes also dadurch bedingt, daß durch die Chelatbildung ein Anion der chinoiden Form des Cyanins stabilisiert wird. Nach W. SPERLING und H. KUHN⁶⁾ ist die blaue Farbe dieser Struktur mit dem Elektronengasmodell von H. KUHN⁷⁾ zu deuten. Als zweite übereinstimmende Eigenschaft wäre die gute Löslichkeit in Wasser zu nennen, die z.B. eine Reinigung der Verbindung V erschwert. Beim tagelangen Stehenlassen in wäßriger Lösung oder besser

⁶⁾ Privatmitteilung, *Experientia* [Basel] **16**, 237 [1960]. ⁷⁾ *Chimia* [Zürich] **9**, 237 [1955].

beim mehrstündigen Erwärmen der Lösung auf 50° oder auch bei Zugabe der berechneten Menge Natronlauge entsteht durch Hydrolyse der Hydroxo-Komplex VI, der schwerlöslich ist und in blauschwarzen Blättchen kristallisiert.



Die Hydroxogruppe ist demnach fester an den Liganden gebunden als das Chloranion. Die präparativ isolierten Komplexe V unterscheiden sich nur noch durch eine Eigenschaft von dem natürlichen Kornblumenfarbstoff. An Stelle des Chlors ist ein Polysaccharid gebunden. Da dieses Saccharid neben anderen Pentosen und Hexosen bei der Hydrolyse Galakturonsäure liefert⁸⁾, treten im natürlichen Kornblumenfarbstoff an Stelle der Cl^- oder OH^- die Carboxylatanionen des Polysaccharids und führen zu einer makromolekularen Verknüpfung der Anthocyankomplexe obigen Baues durch das Polysaccharid.

Wie bevorzugt die Ausbildung des 2:1-Komplextyps ist, geht daraus hervor, daß dieser auch dann entsteht, wenn die Reaktionspartner Cyanin und Metallsalz im Verhältnis 3:1 eingesetzt werden.

CHELATE DES CYANINS UND CYANIDINS MIT ANDEREN METALLIONEN

Schon früher ist gezeigt worden¹⁾, daß außer Aluminium- und Eisen(III)-Ionen auch noch andere dreiwertige Kationen und Uranylionen im physiologischen pH -Bereich mit Cyanin und Cyanidin blaue Chelate bilden, während bei den zweiwertigen Schwermetallionen, wie z. B. Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} sich nach den optischen Messungen nur noch eine geringe Komplexbildungstendenz und bei den Erdalkalitionen bei $pH < 7$ überhaupt keine Komplexbildung mehr erkennen läßt. Wir haben diese Befunde nun präparativ untermauert. Denn eine genaue Kenntnis der Komplexbildungstendenz von Cyanin und Cyanidin vermag auch eine Antwort auf die Frage zu geben, ob außer den Aluminium- und Eisenchelaten auch noch Cyaninchelate mit anderen Zentralatomen in blauen Blütenfarbstoffen vorkommen könnten.

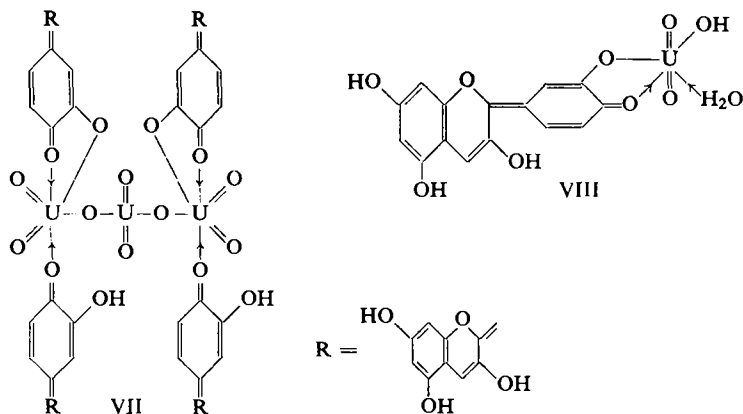
Mit Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} und Cyanin bzw. Cyanidin konnten keine definierten einheitlichen Substanzen erhalten werden. Diese Befunde decken sich mit

⁸⁾ E. BAYER, G. KUPFER und A. FINK, unveröffentlicht.

der Beobachtung, daß Cyanin in wäßriger Lösung bei pH 4–7 bei Gegenwart dieser Ionen keine Blaufärbung zeigt. Für die Ausbildung tiefblauer Blütenfarben können diese Metalle somit keine Rolle spielen. Mit Cu wurde wohl eine Komplexverbindung erhalten. Die braune Farbe dieser Verbindung weist jedoch darauf hin, daß hier bereits eine — offenbar durch das Cu^{2+} katalysierte — Oxydation des Cyanidins eingesetzt hat.

Blauviolette Komplexverbindungen des Cyanidins konnten nur noch mit Titan(III)- und Uranylionen isoliert werden. Nach der Analyse dieses Komplexes kommen 2 Cyanidin auf ein Titan(III). Die Verbindung ist demnach analog Formel V mit Chlor an der 5. Koordinationsstelle aufgebaut. Da in Pflanzen ganz allgemein kein größerer Titangehalt festzustellen ist, sollten Titanchelate in Blüten ebenso wenig eine Rolle spielen wie Uranchelate.

Es seien hier lediglich noch zwei Uranchelate erwähnt, deren Aufbau von den bisher behandelten Komplextypen abweicht. Setzt man unter den im Versuchsteil angegebenen Bedingungen 2 Moll. Cyanidin mit 1 Mol. Uranylacetat um, können pyritfarbene Kristalle einer Verbindung mit 4 Molekülen Cyanin je 3 Uranylionen isoliert werden. Hierbei muß es sich um einen Mehrkernkomplex handeln, bei dem zwei 2:1-Chelate durch eine $-O-U-O-$ Brücke verbunden sind. Die Formel VII für diese Verbindung wird durch die gut reproduzierbare Darstellungsweise und die übereinstimmenden Analysendaten gestützt.



Eine weitere Besonderheit machte die Beschäftigung mit den Urankomplexen reizvoll. Prinzipiell sollten nach den optischen Messungen auch Chelate isoliert werden können, bei denen ein Anthocyan ein Metallatom bindet. Beim Eisen und Aluminium ist eine Reindarstellung dieses Typs nicht gelungen.

Mit Uranylacetat und Cyanidin läßt sich hingegen die Verbindung VIII, das Hydroxo-dioxo-aquo-cyanidino-uran(VI) in guter Ausbeute erhalten.

Abschließend möchten wir noch die Frage diskutieren, ob mit Cyanidinglykosiden und Magnesium blaue Blütenfarbstoffe entstehen können. HAYASHI⁹⁾ hat aus *Com-*

⁹⁾ K. HAYASHI, Y. ABE und S. MITSUI, Proc. Japan Acad. **34**, 169, 373 [1958]; S. MITSUI, K. HAYASHI und S. HATTORI, The Botanical Magazine, Tokyo **72**, 325 [1959].

melina communis einen blauen Komplex isoliert, der ein Delphinidinglykosid und außerdem Magnesium enthält. Wir wollen uns hier nicht mit der Frage beschäftigen, unter welchen Bedingungen sich Magnesiumkomplexe von Delphinidin bilden und rein isolieren lassen, sondern lediglich die Komplexbildung zwischen Cyanidin und Erdalkalitionen betrachten, da solche Verbindungen von HAYASHI⁹⁾ auch für Cyanidinglykoside zur Diskussion gestellt werden.

Da wir in dem durch Elektrophorese und Dialyse gereinigten blauen Kornblumenfarbstoff keine Erdalkalitionen nachweisen konnten, erübrigt sich eine Diskussion von Magnesiumverbindungen für den von uns erhaltenen Farbstoff. Erdalkalitionen konnten von uns nur in Produkten nachgewiesen werden, die nicht durch Dialyse gereinigt worden waren. Nach den früher mitgeteilten optischen Messungen entstehen auch bei $p_H < 7$ mit Erdalkalisalzen und Cyanidin oder Cyanidinglykosiden keine blauen Chelate. Die Versuche zur präparativen Isolierung eines Magnesiumkomplexes bei p_H -Werten unter 7 schlugen ebenfalls fehl. Wie im Versuchsteil angegeben ist, konnten wir bei Cyanidin und Cyanin im schwach sauren p_H -Bereich keinen Magnesiumkomplex bilden und isolieren. Es konnte lediglich die Farbbase des Anthocyans in reiner Form gewonnen werden. Unter den Milieubedingungen, in denen unsere Eisen(III)- und Aluminiumchelate sowie der blaue Kornblumenfarbstoff beständig sind, sind demnach keine Magnesiumkomplexe existenzfähig. Es wurde auch versucht, ob man bei Gegenwart von Zuckern, Polysacchariden, Flavonolen, Phenolen, Pyridin oder Aminosäuren als stabilisierenden Liganden einen Magnesiumkomplex erhalten könne. Auch hierbei konnten keine stabilen, blauen Magnesiumchelate erhalten werden. Eine Fixierung von Magnesium an Cyanin oder Cyanidin ist demnach nur im schwach alkalischen Medium möglich, unter Bedingungen, bei denen auch Alkalisalze entstehen können. Daß diese Bedingungen jedoch nicht mit den Eigenschaften der natürlichen Anthocyanchelate übereinstimmen können, ist schon früher eingehend dargelegt worden¹⁾.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir bestens für die Unterstützung dieser Arbeiten. Fräulein A. FINK danken wir für die geschickte Hilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

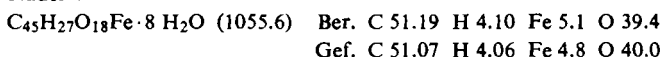
1. *Tri-[cyanidino]-aluminium*: Zu 96.8 mg Cyanidinchlorid¹⁰⁾ in 10 ccm Methanol wird eine Lösung von 13.3 mg wasserfreiem Aluminiumchlorid in 2 ccm Methanol gegeben und kurz durchgeschüttelt. Es tritt Farbvertiefung nach Violettrot ein. Tropfenweise werden nun mit einer Bürette 3.0 ccm genau eingestellte 0.1 *n* NaOH zugefügt. Der innerhalb von 2–3 Stdn. ausfallende Niederschlag wird abzentrifugiert und mehrmals mit je 2 ccm Methanol und anschließend mit Wasser gewaschen. Ausb. an 48 Stdn. über konz. Schwefelsäure getrocknetem violettblauem *Tri-[cyanidino]-aluminium* 53 mg (50% d. Th.).

$C_{45}H_{27}O_{18}Al \cdot 10 H_2O$ (1062.8) Ber. C 50.8 H 4.4 Al 2.5 Gef. C 50.3 H 4.1 Al 2.7

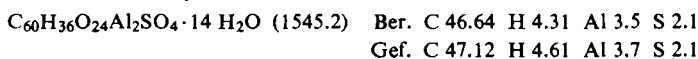
2. *Tri-[cyanidino]-eisen(III)*: Zu einer Lösung von 132.1 mg Cyanidinchlorid in 15 ccm Methanol gibt man 22.1 mg in 2 ccm Methanol gelöstes, wasserfreies *Eisen(III)-chlorid* und läßt langsam aus einer Bürette 5.45 ccm 0.1 *n* NaOH zufließen. Danach wird 10 Min. auf dem Dampfbad erhitzt und 12 Stdn. zur Kristallisation im Kühlschrank stehengelassen.

¹⁰⁾ Herstellung nach l.c.³⁾.

Der danach ausgefallene Niederschlag wird abzentrifugiert, mit Methanol und Wasser gewaschen und 48 Stdn. über konz. Schwefelsäure getrocknet. Ausb. 39.9 mg (25% d. Th.) violettblaue Nadeln.

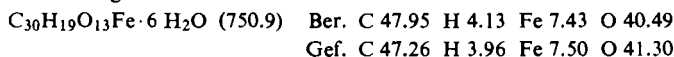


3. *Bis-[di-(cyanidino)-aluminium]-sulfat*: Zu einer Lösung von 145.2 mg *Cyanidinchlorid* in 15 ccm Methanol gibt man eine *Aluminiumsulfat*-Lösung, die durch Auflösen von 50 mg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ in 2 ccm Wasser und anschließender Zugabe von 2 ccm Methanol erhalten worden ist. Tropfenweise wird nun 0.1 *n* NaOH langsam zugegeben. Ab etwa 2.8 ccm setzt langsam die Ausfällung ein, die sich bis zur berechneten Natronlaugemenge von 4.5 ccm verstärkt. Zur Vervollständigung der Fällung wird über Nacht im Kühlschrank stehengelassen, danach der Niederschlag abzentrifugiert, mit Methanol und Wasser gewaschen und 24 Stdn. im Exsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet. Ausb. 75 mg blaues *Bis-[di-(cyanidino)-aluminium]-sulfat*.



4. *Hydroxo-di-[cyanidino]-eisen(III)*: 64.5 mg *Cyanidinchlorid* werden in 15 ccm Methanol gelöst und hierzu eine mit 2 ccm Methanol versetzte Lösung von 27.8 mg *Eisen(II)-sulfat-heptahydrat* in 2 ccm Wasser gegeben. Unter Schütteln an Luft wird zunächst 1 ccm 0.1 *n* NaOH zugefügt. Das zweiwertige Eisen oxydiert sich hierbei zur dreiwertigen Stufe und zunächst entsteht eine tiefblaue Fällung (A), die abzentrifugiert wird. Zur Reaktionslösung wird nochmals 1 ccm 0.1 *n* NaOH gegeben, zur Vervollständigung der Fällung (B) 2 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen und dann abfiltriert. Beide Fällungen werden mit Methanol und Wasser gewaschen und 12 Stdn. im Exsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet.

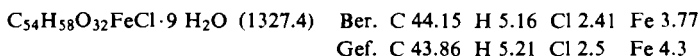
Analyse und Eigenschaften der zuerst ausgefallenen Verbindung stimmen mit dem unter 2. beschriebenen Tri-[cyanidino]-eisen(III) überein, welches in einer Ausbeute von 15.8 mg erhalten wird. Bei der Fällung B handelt es sich um das gesuchte *Hydroxo-di-[cyanidino]-eisen(III)*. Ausb. 10 mg.



5. *Hydroxo-di-[cyanino]-aluminium*: 73 mg nach WILLSTÄTTER und Mitarb.¹¹⁾ aus Rosen isoliertes *Cyaninchlorid* löst man in 50 ccm 0.1 *n* HCl auf dem Dampfbad und gibt eine Lösung von 15 mg wasserfreiem *Aluminiumchlorid* in 3 ccm Wasser zu. Zur Neutralisation läßt man genau 53.25 ccm 0.1 *n* NaOH zutropfen und läßt die tiefblaue Lösung 12 Stdn. stehen. Die danach ausgefallenen schwarzblauen Blättchen werden abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und zur Analyse 48 Stdn. im Exsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet. Ausb. 46 mg schwarzblaues *Hydroxo-di-[cyanino]-aluminium*.



6. *Chloro-di-[cyanino]-eisen(III)*: Zu einer Lösung von 65 mg *Cyaninchlorid* in 50 ccm 0.1 *n* HCl werden 16.2 mg wasserfreies *Eisen(III)-chlorid* in 2 ccm Wasser gegeben und genau 52 ccm 0.1 *n* NaOH zugesetzt. Zu der blauen Reaktionslösung fügt man etwa 150 ccm Aceton und erhält hierbei die schwarzblaue Fällung des *Chloro-di-[cyanino]-eisens(III)*, welches abgesaugt und mit sehr wenig Methanol gewaschen wird. Die Substanz ist in Wasser mit tiefblauer Farbe sehr gut löslich. Ausb. 25 mg, welche 6 Stdn. über Diphosphorpentoxyd bei 12 Torr und 60° getrocknet werden.



¹¹⁾ R. WILLSTÄTTER und J. NOLAN, Liebigs Ann. Chem. **408**, 1 [1915].

7. *Hydroxo-di-[cyanino]-eisen(III)*: 65 mg *Cyaninchlorid* setzt man wie bei 6. mit 16.2 mg *Eisen(III)-chlorid* um und läßt dann die tiefblaue, wäßrige Reaktionslösung 3–4 Tage bei Raumtemperatur stehen. Hierbei entsteht langsam das Hydroxo-di-[cyanino]-eisen(III), welches wasserunlöslich ist und ausfällt. Die Hydrolyse der Chlorverbindung kann auch durch Erwärmen der blauen Lösung auf 50° beschleunigt werden. Ausb. 10 mg schwarzblaues *Hydroxo-di-[cyanino]-eisen(III)*. Zur Analyse wird 24 Stdn. im Exsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet.

$C_{54}H_{59}O_{33}Fe \cdot 5 H_2O$ (1380.9) Ber. C 46.92 H 5.00 Fe 4.04 O 44.03

Gef. C 46.76 H 5.31 Fe 4.2 O 43.7

8. *Titankomplexe des Cyanidins*: Zu 96.8 mg *Cyanidinchlorid* in 15 ccm Methanol fügt man 0.01 ccm *Titantrichlorid*-Lösung (Fa. MERCK, Darmstadt). Nach Zusatz von 8 ccm 0.1 *n* NaOH färbt sich die Lösung zunehmend blau, und es fallen 65 mg eines blauschwarzen Titankomplexes aus, der mit Methanol und Wasser gewaschen und im Exsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet wird.

Gef. C 47.67 H 2.9 Cl 6.9 O 34.2 Ti 7.5

9. *Hydroxo-dioxo-aquo-cyanidino-uran(VI) (VIII)*: 64.5 mg *Cyanidinchlorid* in 15 ccm Methanol werden zur Lösung von 84.8 mg *Uranylacetat-dihydrat* in 2 ccm Wasser gegeben und 2 ccm 0.1 *n* NaOH zugefügt. Man läßt 12 Stdn. stehen, saugt dann den in braunschwarzen, glitzernen Blättchen auskristallisierenden Niederschlag ab, wäscht mit Methanol und trocknet bei 60° und 20 Torr über Diphosphorpentoxyd. Ausb. 78 mg.

$C_{15}H_{10}O_9U \cdot H_2O$ (590.0) Ber. C 30.51 H 2.03 O 27.12 U 40.34

Gef. C 30.95 H 2.05 O 26.7 U 40.3

10. *Mehrkernkomplex des Urans entsprechend Formel VII*: 96.8 mg *Cyanidinchlorid* in 15 ccm Methanol und 63.6 mg *Uranylacetat-dihydrat* in 2 ccm Wasser werden zusammengegeben. Nach Zufügen von 3 ccm 0.1 *n* NaOH fallen schwarzblaue Blättchen aus, die mit Methanol gewaschen und in der Trockenpistole bei 60° und 20 Torr über Diphosphorpentoxyd getrocknet werden. Ausb. 75 mg.

$C_{60}H_{38}O_{32}U_3 \cdot 5 H_2O$ (2075.2) Ber. C 34.68 H 2.33 O 28.39 U 34.40

Gef. C 34.84 H 2.58 O 29.4 U 33.2

11. *Versuch zur Darstellung eines Magnesiumkomplexes des Cyanidins*: 129.0 mg *Cyanidinchlorid* werden in 20 ccm Methanol gelöst und mit 42.9 mg *Magnesiumacetat* in 6 ccm Wasser/Methanol (1:1) zusammengegeben. Sofort tritt eine Farbänderung von Tiefrot nach Violett ein. Nun wird die Reaktionslösung 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und 12 Stdn. stehen gelassen. Der schwarze Niederschlag wird abzentrifugiert und auf einem Porzellan-Filtertiegel A 2 mehrmals mit Wasser und Methanol ausgewaschen. Die feinpulvrige tief blauschwarze Substanz wird im Exsiccator (14 Torr) über konz. Schwefelsäure 48 Stdn. zur Analyse getrocknet. Ausb. 56.0 mg (92.0% d. Th., ber. auf die Farbbase des Cyanidins).

$C_{15}H_{12}O_7$ (304.2) Ber. C 59.21 H 3.95 O 36.9 Mg —

Gef. C 58.99 H 4.08 O 36.7 Mg 0.01