III. Über den Farbstoff der Preiselbeere;

von *Richard Willstätter* und *Heinrich Mallison*.

In den beiden ersten Abhandlungen dieser Reihe ist die Isolierung eines Blütenfarbstoffes, des Cyanins, aus der Kornblume und der Rose beschrieben worden. Die verschiedenen Verbindungsformen dieses Anthocyans rufen blaue, violette und rote Blütenfarbe hervor, die Farbe der Kornblume ist nämlich durch ein Alkalisalz des Cyanins, die Farbe der Rose durch die Verbindung von Cyanin mit Säure bedingt.

In der vorliegenden Arbeit und in einer der nachfolgenden sollen die Anthocyane aus mehreren Beerenfrüchten beschrieben werden. Wir haben den Farbstoff der Preiselbeere (*Vaccinium Vitis Idaea* L.) gewonnen und gefunden, daß er in seinen Eigenschaften dem Cyanin nahe steht; wir schlagen für ihn die Bezeichnung Idaein vor. Er findet sich in der orangeroten Frucht an Säure gebunden; Citronensäure, Benzoessäure und Gerbsäure kommen reichlich in der Preiselbeere vor.¹⁾

Die Gewinnung des Idaeins aus dem Extrakte, welchen die Haut der Preiselbeere mit Eisessig liefert, gelingt nach der Methode, mit der Willstätter und Everest das reine Cyanin aus seinem rohen Alkalisalz erhalten haben und mit der weiterhin die Isolierung von vielen anderen Anthocyanen durchgeführt wird: durch die Abscheidung in der Form schwer löslicher, gut kristallisierender Oxoniumsalze. Am besten eignet sich für das Idaein sein schönes Pikrat. Die Fällung eines Anthocyans mit Pikrinsäure haben zuerst Willstätter und Zollinger²⁾ bei dem Farbstoff der Weintraube angewandt; das Verfahren war sodann bei einer Anzahl anderer Anthocyane erfolgreich. Man kann also eine

¹⁾ C. Wehmer, *Die Pflanzenstoffe* (Jena 1911), S. 575.

²⁾ Siehe die Abhandlung VI dieser Reihe.

Methode, mit der es gelingt, die Pflanzenalkaloide abzuscheiden, auf die neue Gruppe von pflanzlichen Basen übertragen, deren alkalische Natur durch den vierwertigen Sauerstoff bedingt ist.

Das Idaein ist wie Cyanin in der Form seines prächtig krystallisierenden chlorwasserstoffsäuren Salzes analysiert worden. Es ist gleich den anderen Anthocyanen eine Zuckerverbindung und enthält als Farbstoffkomponente dasselbe Cyanidin, das im Farbstoff der Kornblume und Rose enthalten ist. Im Cyanin findet es sich mit zwei Molekülen Glukose verbunden, im Idaein mit einem Mol. Galaktose.

Dem Cyanidin ist in der ersten Abhandlung auf Grund einer nur vorläufigen analytischen Untersuchung die Formel $C_{16}H_{13}O_7Cl$ zugeschrieben worden. Sie ist, wie wir nun gefunden haben, abzuändern, nämlich durch die Formel $C_{15}H_{11}O_6Cl$ zu ersetzen. Willstätter und Everest hatten das Cyanidin für wasserfrei gehalten, während es tatsächlich mit einem ungewöhnlich fest gebundenen Molekül Wasser krystallisiert.¹⁾ Die Trocknung war im Vakuum der Quecksilberpumpe bei 55° versucht worden, der Austritt von Wasser wird aber erst bei 105° vollständig. Die Annahme von 16 Kohlenstoffatomen war aus der Analyse eines Präparates abgeleitet worden, welches noch ein halbes Molekül Wasser enthalten zu haben scheint.

Mit der festgestellten Formel des Cyanidins steht die Zusammensetzung des Idaeins in Einklang und seine

¹⁾ Solche Schwierigkeiten bei der Trocknung haben in der Geschichte der Pflanzenfarbstoffe keine geringe Rolle gespielt. Bei der Analyse des Quercetins und des Morins z. B. hat es Hlasiwetz und Pfaundler viel Mühe gekostet, die Präparate wasserfrei zu erhalten [Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch., math.-nat. Klasse, **36**, 401 (1859) und **50**, 6 (1864)]. Quercetin wird indessen doch noch leichter als Cyanidinchlorid entwässert; nach längerem Erwärmen auf 50° im Vakuum der Gaedepumpe fanden wir die Wasserabgabe des Quercetins vollständig.

hydrolytische Spaltung, die nach der Gleichung verläuft:

Für unsere Kenntnis der Anthocyane ist die Verbesserung der Formel des Cyanidins bedeutsam. Eine Anzahl anderer Anthocyanidine enthält Wasser ebenso fest gebunden, und nur mit der nämlichen Vorbereitung für die Analyse gelingt es, die Zusammensetzung zu ermitteln. Die durch Hydrolyse der Glukoside erhaltenen zuckerfreien Farbstoffe aus der Scharlachpelargonie (Pelargonidin) und aus dem Rittersporn (Delphinidin) bilden mit dem Cyanidin eine natürliche Familie, deren Glieder sich nur durch die Zahl der Hydroxyle unterscheiden, nämlich:

Das Cyanidin schien anfangs in seiner Zusammensetzung dem Brasilein ($\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5$) und dem Hämatein ($\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$) nahe zu stehen; nach den angeführten Formeln treten indessen die Anthocyanidine in engere Beziehung zu den in den Pflanzen so verbreiteten Farbstoffen der Flavon- und Flavonolgruppe. Sie haben dieselbe empirische Zusammensetzung:

Cyanidin ist nämlich isomer mit Luteolin, Kämpferol und Fisetin;

Pelargonidin ist isomer mit Apigenin und Galangin;

Delphinidin ist isomer mit Quercetin und Morin.

Auch im Verhalten zeigt sich eine Analogie, die für die Ermittlung des molekularen Aufbaus von Bedeutung ist. Die Anthocyanidine werden gleich den Flavonderivaten durch Erhitzen mit Alkalilauge zersetzt und liefern als Endprodukte zwei aromatische Spaltungsstücke, ein Phenol und eine Carbonsäure.

Auf Grund dieser Beobachtung waren die Ansichten

zu prüfen, mit welchen Willstätter und Everest die Konstitution des Cyanidins zu erklären versucht haben.

Das Cyanidin und die Anthocyanidine im allgemeinen sind als chinoide Oxoniumverbindungen aufgefaßt und auf das Phenopyrylium

zurückgeführt worden, welches H. Decker und Th. von Fellenberg¹⁾ in einer grundlegenden Untersuchung synthetisch erhalten und in der Form seines Eisenchlorid- und Goldchloriddoppelsalzes und vieler Substitutionsprodukte beschrieben haben. Unter die Phenopyryliumverbindungen hat Decker auch zahlreiche synthetisch erhaltene Farbstoffe eingereiht, namentlich die Benzopyranole, die C. Bülow²⁾ in einer großen Reihe von Arbeiten gewonnen hat.

Über die Anordnung der doppelten Bindungen im Phenopyrylium sind verschiedene Auffassungen möglich; wir legen unserer Betrachtung der Cyanidine die von W. H. Perkin³⁾ angenommene ortho-chinoide Formel zugrunde:

Der konstitutionelle Unterschied der Anthocyane von den Flavonen wurde von Willstätter und Everest in der chinoiden Anordnung des ätherartig gebundenen

¹⁾ Diese Annalen **356**, 281 (1907) und **364**, 1 (1908).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 730 (1903); C. Bülow und C. Sautermeister, ebenda **36**, 3959 (1903); ebenda **37**, 354 (1904); C. Bülow und C. Schmidt, ebenda **39**, 850 (1906).

³⁾ W. H. Perkin, R. Robinson, M. R. Turner, Journ. Chem. Soc. **93**, 1085 (1908); siehe dazu H. Decker und H. Felser, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2997 (1908).

Pyronsauerstoffs bei den ersteren gesucht. Diese Betrachtung läßt sich auf Grund der in den folgenden Abhandlungen mitgeteilten breiteren Versuchsergebnisse im wesentlichen bestätigen, in den Einzelheiten aber richtig stellen und verbessern. Hatten Willstätter und Everest die Anthocyanidine als para-chinoide Flavonderivate zu formulieren versucht und die Frage aufgeworfen, ob ihnen ein in Oxyhydrochinonstellung substituierter Benzolkern eigentümlich sei:

so widerlegt nunmehr der Abbau durch Alkali diese Annahme. Aus unseren sämtlichen Anthocyanen (Pelargonidin, Cyanidin, Delphinidin, Önidin, Myrtillidin, Malvidin) entsteht nämlich als phenolisches Spaltungsprodukt Phloroglucin¹⁾, ebenso wie es aus den meisten Flavonfarbstoffen hervorgegangen ist.

Daher befindet sich die Oxoniumgruppe nicht in para-chinoidem Zustand; ihre Anordnung kann die nämliche sein wie in den einfachen Phenopyryliumverbindungen. Wir glauben dafür in der ortho-chinoiden Formulierung (1) den besten Ausdruck zu finden, die sich nur in der An-

¹⁾ Das Vorkommen des Phloroglucins in diesen verschiedenen Farbstoffen erklärt gut die Beobachtungen von A. Czartkowski (Sitzungsber. d. Warschauer Gesellschaft d. Wissensch. 1911, S. 29), der die Kultur von Zweigen der *Tradescantia viridis* in Zuckerlösung unter Zusatz verschiedener Phenole untersucht hat. Die Anthocyanbildung wurde nur von Phloroglucin (oder von Phloridzin) gefördert, nicht von anderen mehrwertigen Phenolen. Außerdem fand Czartkowski die Anthocyanbildung von der Konzentration der Zuckerlösung abhängig. Daß der Farbstoffgehalt anthocyanführender Pflanzen dadurch, daß ihnen von außen Zucker zugeführt wird, eine erhebliche Steigerung erfährt, hatte schon früher E. O. verton festgestellt (Pringsh. Jahrb. für wiss. Bot. 33, 206 [1889]).

ordnung der Doppelbindungen unterscheidet von der aus Deckers Pyryliumformel abgeleiteten Schreibweise II:

Der Unterschied zwischen Anthocyanidinen und gelben Beizenfarbstoffen beruht also nicht auf dem Ort der Substitution in einem der beiden Benzolreste, sondern auf der Umformung des Pyrons in das Pyryliumsystem.

In dem zweiten Produkt der Spaltung durch Alkali kommt die Abstufung des Sauerstoffgehaltes zum Ausdruck; es entsteht nämlich

para-Oxybenzoesäure aus Pelargonidin,
 Protocatechusäure aus Cyanidin,
 Gallussäure aus Delphinidin.

Hieraus ergibt sich, daß der Pyronkern in allen Fällen außer dem ätherartigen Sauerstoff nur noch ein einziges Sauerstoffatom enthält.

Daher ist für das Cyanidinchlorid zwischen den beiden folgenden Formeln die Wahl zu treffen:

Die zweite Formel ist zu verwerfen, weil sie nur eine besondere Schreibweise des Chlorhydrates von Luteolin bedeuten würde:

Die Abspaltung von Chlorwasserstoff, nämlich die so leicht eintretende Isomerisation des Cyanidins zu einer Pseudobase, führt nicht zum Luteolin, überhaupt nicht zu einem Flavon, sondern zu einer anders konstituierten farblosen Verbindung, welche ein Molekül Wasser mehr enthält als Luteolin. Diese Reaktion erscheint bei Annahme der obenstehenden ersten Formel als ein Fall einer allgemein bekannten Erscheinung, als die Umwandlung eines Farbsalzes in sein Carbinol analog der Bildung von Rosanilin aus dem Fuchsin und analog der Bildung der Chinolanone von Decker:

Die Isomerie zwischen Luteolin und Cyanidin in seiner säurefreien Form beruht auf dem verschiedenen Ort des Hydroxyls im Pyryliumring. Cyanidin und die bisher bekannten analogen Anthocyanidine besitzen das Hydroxyl der Flavonole. Vertauscht man im sauerstoffhaltigen Ring die benachbarten Gruppen C—OH und

C—H und entzieht man dem Molekül den Chlorwasserstoff, so kommt man von der Formel des Cyanidinchlorids zu der des Luteolins.

In dieser Betrachtung ist bisher eine willkürliche Annahme gemacht worden. Die Anthocyane entsprechen der Flavonformel $C_{15}H_{10}O_x$; ihre Spaltungsprodukte sind gleich denen der Flavone. Dadurch wird aber noch nicht bewiesen, daß in ihnen das Benzopyrylium am nämlichen Orte phenyliert ist wie in Luteolin und Quercetin.

Die gelben Pflanzenfarbstoffe sind in ihrer Mehrzahl hydroxylierte β -Phenylbenzo- γ -pyrone; darunter sind nur einige eigentliche Flavone (I), die meisten sind Flavonole (II).

Im Brasilein und Hämatein und in den daraus entstehenden Oxoniumverbindungen (den Isobrasilein- und den Isohämateinsalzen von J. J. Hummel und A. G. Perkin¹⁾) befindet sich der Phenylrest in anderer Stellung:

Brasilin nach P. Pfeiffer und
nach W. H. Perkin und
R. Robinson

Isobrasileinchlorid von
J. J. Hummel und
A. G. Perkin²⁾

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 15, 2337 (1882).

²⁾ Auch diese Formel enthält die Doppelbindungen in etwas anderer Anordnung als bei Decker und v. Fellenberg.

Für die Anthocyane sind nach den Ergebnissen des Abbaus mit Alkalilauge zwei Möglichkeiten von vornherein in Betracht zu ziehen; sie sind entweder von einem reduzierten β -Phenylbenzo- γ -pyron, oder einem β' -Phenyl- α -benzopyron abzuleiten. Sie können Derivate des in 2- oder 4-Stellung¹⁾ phenylierten Benzopyryliums sein.

Es ist wohl möglich, daß wir Verbindungen beider Typen unter den Blüten- und Fruchtfarbstoffen antreffen werden. Für die bis jetzt untersuchten Farbstoffe läßt sich zwar eine Auswahl unter den zwei in Betracht gezogenen Formeln noch nicht mit Sicherheit treffen, indessen spricht von unseren Beobachtungen schon einiges für die Annahme von Flavyliumverbindungen

¹⁾ Die Stellung 3 des Phenyls

lassen wir außer Betracht, weil sowohl die Anordnung des Hydroxyls in 2 wie in 4 zu einem Widerspruch mit der Bildung, der Zusammensetzung und den Eigenschaften der Cyanidinpseudobase führen würde.

Die andere Formulierung, nämlich von 4-Phenylbenzopyryliumsalzen, ließe erwarten, daß als Zwischenprodukt bei der Spaltung durch Alkali ein substituiertes Benzophenon aufträte. Aus Cyanidin sollte bei vorsichtiger Ausführung der Reaktion Maclurin hervorgehen. Das geschieht nicht, sondern es entsteht schon bei wenig über 100° Phloroglucin. Maclurin ist unter gleichen Bedingungen gegen Alkali noch beständig; wir haben das Keton z. B. nach 10 Minuten langem Erhitzen auf 120—130° mit Ätzkali und etwas Wasser unverändert wiedergewonnen.

Wir halten daher die Annahme für viel wahrscheinlicher, daß die Anthocyanidine die Phenylgruppen in derselben Stellung wie die Flavone aufweisen. Unter dieser Voraussetzung sind den ersten Vertretern der Gruppe folgende Formeln zuzuschreiben:

Nach dieser Auffassung sollte es möglich sein, das Cyanidin aus dem Quercetin, überhaupt Anthocyanidine aus den Flavonolen durch Reduktion zu bilden. Wenn es gelänge, die Carbonylgruppe des Quercetins zu reduzieren, so käme der entstehenden Verbindung eine der Formeln zu, die oben der Pseudobase des Cyanidins zu-

geschrieben worden sind. Aus diesem Carbinol müßte durch Salzbildung der Farbstoff Cyanidin hervorgehen.

Experimentell ist aber diese nahe Beziehung noch nicht verwirklicht worden, und es bleibt eine wichtige Aufgabe der künftigen Arbeit, Quercetin und Cyanidin durch eine experimentelle Beziehung miteinander zu verknüpfen.

Unter den Quercetinderivaten kommt dem Anthocyan ein Produkt am nächsten, das vor kurzem E. R. Watson und K. B. Sen¹⁾ durch Einwirkung von Magnesium-äthyljodid auf Quercetinpentamethyläther und darauf folgende Abspaltung der Methylgruppen mit Hilfe von Jodwasserstoffsäure erhalten haben und dem sie die Formel zuweisen

Schon die kurze Beschreibung von Watson und Sen läßt erkennen, daß hier eine dem Cyanidin ver-

¹⁾ Journ. chem. Soc. 105, 389 (1914).

wandte Substanz vorliegt, wenngleich die Autoren nicht auf die Ähnlichkeit mit den Anthocyanen aufmerksam geworden sind.

Auch die Reduktion der gelben Pflanzenfarbstoffe, die man schon viel früher zu untersuchen begonnen hat, führt zu anthocyanartigen Produkten. Zuerst hat W. Stein¹⁾ aus Quercetin und aus Quercitrin durch Reduktion rote Substanzen erhalten, dann haben H. Hlasiwetz und L. Pfaundler²⁾ Versuche über die Reduktion von Quercetin und besonders von Morin in angesäuerter alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam ausgeführt. Die Flüssigkeit nahm eine immer intensiver werdende purpurrote Farbe an; sie lieferte beim Eindampfen purpurrote Prismen, die aber nach der Analyse kein Reduktionsprodukt, sondern ein Isomeres des Morins zu sein schienen. Hlasiwetz und Pfaundler haben am Schlusse ihrer Abhandlung auf die Bedeutung hingewiesen, welche diese Reaktion für die Erklärung der Blütenfarbe gewinnen könnte.

Die Reduktion von Quercetin nach Hlasiwetz und Pfaundler haben Watson und Sen wiederholt; sie glauben ein Hydroquercetin erhalten zu haben, aber ihrem Reduktionsprodukte fehlen die Merkmale der Reinheit.

Vor kurzem hat auch der Botaniker R. Combes³⁾ mitgeteilt, daß er aus einem gelben Pigment von *Ampelopsis hederacea* durch Reduktion ein in den Blättern derselben Pflanze vorkommendes Anthocyan erhalten und daß er diese Reaktion mit Wasserstoffsperoxyd umgekehrt habe. Da aber Combes keine chemische Kennzeichnung und keine Analyse seiner Präparate mitteilt, können wir seine interessante Angabe nicht als festgestellt ansehen.

Endlich hat zufolge einer brieflichen Mitteilung

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 89, 491 (1863).

²⁾ Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wissensch. 50, 6 (1864).

³⁾ Compt. rend. 157, 1002 und 1454 (1913).

Herr A. E. Everest sich mit der Reduktion des Quercitrins beschäftigt und er hat aus diesem Glukoside und aus gelben Blütenextrakten rote Lösungen erhalten, die er als anthocyanähnlich, wenn auch nicht als identisch mit Cyaninlösungen betrachtet. Dem darin enthaltenen Reduktionsprodukte (in der zuckerfreien Form) schreibt Everest diejenige Formel zu:

welche wir für Cyanidin in Anspruch nehmen.

Unsere Versuche über die Reduktion einiger Flavonfarbstoffe wie Quercetin und Morin führen zu anderen Folgerungen. Man erhält leicht nach Hlasiwetz und Pfaundler aus diesen Flavonderivaten durch Reduktion schön rote Lösungen, aber die Reduktionsprodukte sind nicht frei von den Ausgangsstoffen und sie sind sehr zersetzlich. Die Krystalle von „Isomorin“, die wir gemäß den Literaturangaben erhalten haben, bestehen in der Hauptsache aus unverändertem Morin, mehr oder weniger gefärbt durch sein Reduktionsprodukt. Die charakteristische Reaktion des Isomorins von Hlasiwetz und Pfaundler, nämlich die schön grüne Fluoreszenz auf Alaunzusatz, ist eine Reaktion des Morins selbst, was merkwürdigerweise übersehen worden ist. Es ist kein Zweifel, daß bei der Einwirkung von Natriumamalgam eine Reduktion erfolgt und keine Isomerisation, wie Hlasiwetz und Pfaundler angenommen haben. Der Farbe nach sind die Reduktionsprodukte von Quercetin und Morin in der Tat anthocyanähnlich, aber im Verhalten sind sie verschieden von denjenigen Anthocyanen und Anthocyanidinen, die bisher untersucht worden sind. Sie erleiden schon bei gewöhnlicher Temperatur und bei

Gegenwart von Mineralsäure Zersetzung und sie werden dabei entfärbt; nur mit konzentrierterer Säure läßt sich die Farbe wieder herstellen.

Es fragt sich nun, ob diesem noch von keinem Forscher in reinem Zustand erhaltenen Reduktionsprodukte diejenige Formel zukommt, welche wir dem Cyanidin zuschreiben, ob das Reduktionsprodukt also entsprechend der Auffassung von Everest durch Angriff am Carbonyl entstanden ist. Wir halten es für wahrscheinlicher, daß diese unbeständigen Reduktionsprodukte keine Pyryliumverbindungen sind, daß vielmehr bei ihrer Bildung der Pyronring aufgespalten worden ist. Auch aus dem Maclurin (Pentaoxybenzophenon) entsteht unter denselben Bedingungen eine schöne rote Farbsalzlösung. Ferner geben auch die von Hlasiwetz und Pfaundler dargestellten Zwischenprodukte der Alkalischemelze, welche gewiß durch Öffnung des Pyronringes entstanden sind (Quercetinsäure und Quercimerinsäure), intensive Farbreaktionen. Endlich ist noch zu berücksichtigen, daß unter den für die Bildung jener anthocyanähnlichen Lösungen angegebenen Bedingungen die Reduktion bis zur vollständigen Ablösung des Phloroglucins fortschreitet.

Unsere Kenntnis von der Reduktion des Quercetins ist also weder für noch gegen unsere Auffassung des Cyanidins beweisend.

Die färberischen Eigenschaften der Anthocyane.

Die Anthocyane und die Anthocyanidine haben den Charakter von Beizenfarbstoffen. Sie ziehen gut und intensiv auf die Faser und liefern bei $\frac{1}{4}$ prozentiger Ausfärbung schöne, allerdings etwas stumpfe Töne. Das Verhalten der Farbstoffe wird am besten geprüft mit zinngelbter Wolle und mit tannierter Baumwolle. Die Färbungen werden schon bei niedriger Temperatur vollständig. Sie sind lichtecht, aber weder wasser- noch seifenecht. Beim Erhitzen mit Wasser erfolgt nämlich

Entfärbung wie bei den verdünnten reinen Lösungen der Farbsalze. Auch beim Lagern erfolgt Aufhellung der Ausfärbungen, indem vielleicht auf der Faser Isomerisation einzutreten beginnt. Mit Ammoniak schlägt die Färbung in Blau, mit Mineralsäure in Rot um.

Zur Ausführung der Färbeversuche mit 1 g gebeizter Wolle oder Baumwolle lösen wir 0,0025 g Cyanidinsalz in 10 ccm Alkohol und 40 ccm Wasser und säuern die Flüssigkeit mit fünf Tropfen 10 prozentiger Schwefelsäure an (Essigsäure würde weder die hydrolytische Dissoziation noch die Isomerisation zur Pseudobase hintanhaltend). Wir lassen die Wolle eine Stunde bei etwa 25° in der Flotte.

	ungebeizte Wolle	zinngebeizte Wolle	tannierte Baumwolle
Pelargonidin	zieht nicht auf	purpurrot	blautichig rot
Cyanidin	schön rosa	blauviolett	violett
Delphinidin	violett	violettstichig blau	blauviolett
Myrtillidin	—	violettblau	violett
Önidin	—	blauviolett	violett

Von Interesse ist die Abstufung der Färbungen bei den Anthocyanen mit den Resten der para-Oxybenzoesäure, der Protocatechusäure und der Gallussäure, ferner der Einfluß der in die Hydroxyle eintretenden Methylgruppen. Die Färbung auf zinngebeizter Wolle vertieft sich vom Rot des Pelargonidins zum Violett des Cyanidins und zum Blau des Delphinidins. Die Ausfärbungen sind nach der Farbentafel von Paul Baumann folgendermaßen zu bezeichnen: Pelargonidin 6 Rp. (Nr. 236), Cyanidin 7 V 1 (Nr. 1265), Delphinidin 5 B—Bv. (Nr. 1172). Für diesen Vergleich sind die Färbungen auf gleiche Intensität gebracht worden mit 1 Proz. Pelargonidin, $\frac{1}{2}$ Proz. Cyanidin und $\frac{1}{4}$ Proz. Delphinidin.

Durch Methylierung am Sauerstoff wird die Farbe nach Rot verschoben. Myrtillidin, die Monomethylverbindung des Delphinidins, färbt blauviolett, die Dimethyl-

verbindung Önidin rotviolett. Die Methylverbindungen sind schlechtere Farbstoffe als die ihnen zugrunde liegenden Verbindungen mit freien Hydroxylgruppen. Sie ziehen weniger gut auf und die Flotten werden nicht erschöpft. Das Gleiche trifft bei dem sauerstoffärmeren Pelargonidin zu.

Die Glucoside, z. B. Idaein, färben nahezu gleich den Anthocyanidinen; daraus folgt, daß die Zuckergruppe nicht an ein Hydroxyl des Brenzcatechins gebunden ist.

Gewinnung des Idaeins.

Extraktion. Von den Preiselbeeren sind nur die Häute verarbeitet worden; 138 kg Beeren haben wir in einer kleinen Traubenpresse ausgequetscht und den abfließenden Anteil, Fleisch, Schleim und Saft von geringem Farbgehalt verworfen. Die Häute sind dann in der hydraulischen Presse weiter vom Saft befreit worden, der wohl infolge der Aufnahme von Eisen dunkelviolett abfloß. Das Gewicht der gepreßten braunroten Häute betrug in frischem Zustand 34 kg und entsprach bei einem Wassergehalt von 76 Proz. einem Trockengewicht von 8,2 kg.

10,7 kg von den gepreßten Häuten sind in zwei Flaschen mit etwa 17 Liter Eisessig übergossen worden; nach ungefähr 8 Tagen ist die Extraktion zur Genüge vollendet, aber die Häute bleiben hellrot. Wir haben den Extrakt auf der Steinzeugnutsche abgesaugt und mit 8 Liter Eisessig nachgewaschen. Die Filtrate betrugen gegen 25 Liter und waren dunkelrot.

Farbgehalt. In den Extrakten wurde der Anthocyangehalt bestimmt, indem wir 25 ccm mit einprozentiger Salzsäure auf 500 ccm verdünnten und zum Vergleiche 0,01 g reines lufttrocknes Idaeinchlorid in 250 ccm einprozentiger Salzsäure auflösten. Dabei ergab sich für die angewandten 10,7 kg Beerenhäute ein Gehalt von 9,35 g Farbstoff, in der Form des krystallisierten wasserhaltigen Chlorides berechnet; der Farbstoff des Extraktes

aus den verarbeiteten Häuten von 1 kg Preiselbeeren beträgt daher 0,22 g.

Den Farbstoffgehalt der ganzen Beere haben wir nach einem zweiten Extraktionsverfahren bestimmt, indem wir die frischen Beeren ohne Zerkleinerung in 2prozentige Salzsäure monatelang einlegten, bis schließlich die Beeren und ihre Häute so gut wie gänzlich entfärbt, nämlich hellbraun geworden waren. In dem salzsauren Auszuge aus 1 kg Beeren fanden wir auf diese Weise 0,34 g Idaein (als wasserhaltiges Chlorid berechnet).

Isolierung mittelst des Pikrats. Der Eisessigextrakt (25 Liter) ist, verteilt in 13 Stöpselflaschen, mit dem $2\frac{1}{2}$ fachen Volumen Äther versetzt und einige Zeit, etwa 20 Minuten lang, tüchtig geschüttelt worden.

Die Flüssigkeit klärt sich und eine dunkelrote sirupöse Fällung setzt sich zu Boden. Man dekantiert, löst den Niederschlag in 2 Liter Eisessig in der Wärme auf und verdünnt mit weiteren 2 Litern, wobei ein heller Niederschlag gefällt wird. Die filtrierte Farbstofflösung wurde mit Äther fraktioniert gefällt; zunächst schied sich auf Zusatz von $1\frac{1}{2}$ Liter Äther ein heller sirupöser Niederschlag ab, auf dessen Verarbeitung man am besten trotz seines nicht unbeträchtlichen Farbstoffgehaltes verzichtet. Aus der abgegossenen Flüssigkeit fiel beim Versetzen mit weiteren $2\frac{1}{2}$ Liter Äther die Hauptmenge des Farbstoffs als dunkle harzige Masse aus; sie wurde mit Äther gewaschen, in 300 ccm Wasser gelöst und mit der Auflösung von 20 g Pikrinsäure in heißem Wasser versetzt. Schon in der Wärme fallen Flocken nieder, von denen man sogleich abfiltriert. Beim Erkalten in offenen Schalen krystallisiert in einigen Stunden ein Gemenge von Kaliumpikrat und Farbstoffsalz aus; unter dem Mikroskop unterscheidet man gelbe tonnenförmige Krystalle neben den dunkelroten haarfeinen Nadeln. In der orangeroten Mutterlauge bleibt keine große Menge vom Farbstoff.

Vom Kaliumsalz trennen wir nach dem Trocknen im Exsiccator das Farbstoffpikrat mit Hilfe von warmem Methylalkohol, worin nur das Farbstoffsalz leicht löslich ist. Durch Ausfällen mit Äther und Umkrystallisieren aus Wasser läßt sich reines Pikrat gewinnen.

Das Idaeinpikrat ist in 30 Tln. Wasser beim Sieden löslich, sehr schwer in der Kälte. Es bildet ein braun-rotes Pulver, das aus mikroskopischen karminroten Nadeln besteht. Seine Lösung in Alkohol ist kirschsaffarbig, in Wasser orangerot. Filtrierpapier wird von dem Pikrate infolge seiner hydrolytischen Spaltung violett gefärbt mit gelbem Auslauf. In verdünnter wäßriger und alkoholischer Lösung des Pikrats unterliegt der Farbstoff, ohne daß die Gegenwart der Pikrinsäure ihn schützt, der Isomerisation zur Pseudobase, die orange-farbige Lösung wird hellgelb, auf Zusatz von Salzsäure kehrt die Anthocyanfarbe zurück.

Für die Gewinnung des Farbstoffs ist es nicht erforderlich, das Pikrat zu reinigen. Aus der Mischung mit Kalumpikrat haben wir das Farbsalz mit 150 ccm siedendem Methylalkohol in Lösung gebracht und mit einem solchen Überschuße von methylalkoholischer Salzsäure (30 ccm 17prozentiger Säure) zersetzt, das die Flüssigkeit noch etwa 2 Proz. freier Säure enthielt. Die salzsaure Lösung wurde durch Äther (1 Liter) gefällt; der hellrote, flockige Niederschlag setzte sich beim Stehen körnig ab und bestand zum großen Teil aus kugeligen Gebilden von krystallinischem Gefüge. Durch Waschen mit Äther beseitigte man die Pikrinsäure vollkommen.

Die Ausbeute an dem Idaeinchlorid betrug 1,6 g (aus 10,7 kg Beerenhäuten), das ist etwa 17 Proz. des in dem Eisessigextrakt enthaltenen Anthocyans.

Zur Reinigung löst man das Chlorid in Wasser (0,5 g in 50 ccm) und fügt konz. Salzsäure (10 ccm) hinzu. Dabei scheidet sich etwas flockige Substanz ab, welche die Krystallisation stört. Nach dem Filtrieren fügt man, um eine langsamere Ausscheidung zu bewirken,

20 cem Alkohol hinzu und stellt die Flüssigkeit in Schalen auf. Das Chlorid krystallisiert nun schön und fast vollständig in Drusen von Blättchen, die sich durch ihren bräunlichgrünen Glanz auszeichnen. Mitunter ist es erforderlich, zur Abtrennung von etwas flockiger Substanz die Krystallisation zu wiederholen.

Idaeinchlorid, $C_{21}H_{21}O_{11}Cl$.

Für die Analyse wurden zweimal umkrystallisierte Präparate an der Luft zur Konstanz getrocknet; in diesem Zustand enthielt das Salz $2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, die schon im Exsiccator abgegeben wurden; bei 100° im Hochvakuum erfolgte kein weiterer Gewichtsverlust.

- I. 0,2375 g verloren im Exsiccator 0,0195 g.
 II. 0,9485 g „ „ Vakuum bei 50° 0,0842 g.
 III. 0,4520 g „ „ „ „ 105° 0,0372 g.
 IV. 0,1868 g (lufttrocken) gaben 0,0499 AgCl (nach Carius).

	Ber. für	Gef.			
	$C_{21}H_{21}O_{11}Cl \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$	I	II	III	IV
$2\frac{1}{2}H_2O$	8,51	8,21	8,88	8,23	—
Cl	6,70	—	—	—	6,61

- I. 0,1596 g, wasserfrei, gaben 0,3048 CO_2 und 0,0636 H_2O .
 II. 0,1514 g, „ „ „ 0,2891 CO_2 „ 0,0610 H_2O .
 III. 0,1702 g, „ „ „ 0,0503 AgCl, nach Carius.

	Ber. für	Gef.		
	$C_{21}H_{21}O_{11}Cl$	I	II	III
C	52,01	52,09	52,08	—
H	4,33	4,46	4,51	—
Cl	7,32	—	—	7,31

Um schöne Krystalle des Glucosides zu erhalten, löst man dasselbe in Wasser, bringt die Flüssigkeit durch Zusatz von Salzsäure auf einen Gehalt von etwa 5 Proz. Chlorwasserstoff und verdünnt sie mit Alkohol, der die Abscheidung verzögert. Beim langsamen Verdunsten des Alkohols scheidet sich das Idaeinchlorid in domatisch begrenzten Prismen von monoklinem Habitus aus, denen grüner Metallglanz eigen ist. Unter dem Mikroskop zeigen die Krystalle je nach ihrer Dicke

grauviolette bis braunrote Farbe. Das Pulver ist braunrot bis rot; es schmilzt unter Aufschäumen bei 210° .

In den Löslichkeitsverhältnissen ist dieser Farbstoff vom Cyanin ganz verschieden. Er löst sich in Wasser sehr leicht, nämlich bei 15° in 10 Teilen, mit dunkelbraunroter, in Verdünnung orangeroter Farbe, ohne Zeichen einer bedeutenden hydrolytischen Spaltung.

In Alkohol ist er mit blaustichig roter Farbe leicht löslich. In Salzsäure von niedrigem Prozentgehalt (z. B. $\frac{1}{2}$ Proz.) ist Idaeinchlorid leicht, in 3prozentiger schon schwer, in 6prozentiger fast gar nicht löslich. Etwas leichter löst sich Idaein in Schwefelsäure, z. B. werden in 7prozentiger von 100 ccm bei 25° 0,03 g gelöst; aus dieser gelblich roten Lösung krystallisieren beim Abkühlen charakteristische Formen des Sulfates, rhombenförmige, in der mikroskopischen Durchsicht hellbraune Täfelchen.

In der Verteilung zwischen verdünnten Mineralsäuren und Amylalkohol unterscheiden sich Idaein und überhaupt die Monoglucoside vom Cyanin und anderen Diglucosiden (Pelargonin und Delphinin). Sie stellen sich zwischen diese und die Anthocyanidine bei der Amylalkoholprobe. Die Lösung von Idaein in 7prozentiger Schwefelsäure gibt nämlich an dasselbe Volumen Amylalkohol einen Teil des Glucosides, nicht weniger als ein Zehntel, mit blaustichig roter Farbe ab. Bei häufigem Auswaschen mit verdünnter Säure läßt sich das Idaein dem Amylalkohol ganz entziehen, es ist also von den Anthocyanidinen doch sehr deutlich unterschieden, man kann es aber andererseits, was bei den Diglucosiden unmöglich ist, durch sehr häufiges Ausschütteln mit Amylalkohol allmählich aus saurer Schicht vollständig extrahieren.

Im Verhalten gegen Alkalien zeigt das Idaein dem Cyanin gegenüber einen Unterschied, der kaum anders zu verstehen ist als mit der Annahme, daß die Zuckergruppen in den beiden Glucosiden an verschiedene

Hydroxyle gebunden sind. Während Cyanin schon mit Soda eine kornblumenblaue Lösung liefert, schlägt die Farbe des Idaeins mit Soda wie mit Bicarbonat nur in ein gegen Überschuß dieser Reagenzien recht beständiges Violett um, erst mit Alkalilauge in schönes Blau, welches bald verdirbt, nämlich in Grün und Gelb übergeht. Wenn das blaue Alkalisalz mit Wasser verdünnt wird, so geht die Farbe, wieder zum Unterschied vom Cyanin, durch hydrolytische Spaltung des Salzes in Violett über. Idaein scheint also schwächer sauer zu sein als Cyanin.

Mit Metallsalzen gibt Idaein charakteristische Reaktionen, mit Eisenchlorid wie Cyanin in Alkohol blaue, beim Verdünnen violette Farbe, in wäßriger Lösung mit Alaun ein äußerst beständiges Violett, mit Wismutnitrat ein Rotviolett.

Mit Zink- und Kupferacetat wird die alkoholische Lösung blau, mit wäßriger Lösung des Idaeins geben Kupfersulfat und Bleiacetat rotviolette Niederschläge, während die Bleisalz-fällung aus alkoholischer Lösung blau ist.

Von Reduktionsmitteln, wie Zink und Salzsäure oder Hydrosulfit, wird Idaein entfärbt, die gebildete Lösung oxydiert sich freiwillig an der Luft, sofort mit Wasserstoffsuperoxyd, zum Farbstoff zurück.

Der Farbstoff isomerisiert sich in verdünnter wäßriger oder alkoholischer Lösung leicht zur Pseudobase und wird in der aufgehellten Lösung durch Säure sogleich zurückgebildet. Die Entfärbung des Idaeins in sehr verdünnter Lösung verläuft übrigens etwas verschieden von der des Cyanidins.

Lösungen von $\frac{1}{100.000}$ Mol beider in je 10 ccm Alkohol, verdünnt mit 340 ccm Wasser, wurden bei 15° beobachtet. Die Cyanidinlösung war nach 40 Minuten farblos; nach eintägigem Stehen war die Pseudobase weiter verändert, so daß Säure kein Cyanidin mehr regenerierte. Idaein hatte nach 10 Minuten weniger an Farbintensität verloren, erreichte nach 20 Min. Konstanz in einem

schwachen Rosa und entfärbte sich bei längerem Stehen nicht vollständig.

Drehungsvermögen. Das Idaein ist linksdrehend, es zeigt Rotationsdispersion.

In einfarbigem Licht konnte nur eine verdünnte Lösung bestimmt werden, deren Drehungsvermögen eben noch für die Messungen hinreichte.

$c = 0,020$, wasserfreie Substanz in 0,5 prozentiger Salzsäure.

$l = 4$, $\alpha_C = -0,17$ bis $0,18^\circ$.

$[\alpha]_C = -219^\circ (\pm 15^\circ)$.

Mit einer viel konzentrierteren Lösung des Farbstoffs ließ sich die Messung im weißen Licht (1000 Kerzen-Osramlampe in 23 cm Entfernung) ausführen; das Drehungsvermögen geht hier nicht mit der Konzentration proportional, da es gegen Rot hin abnimmt und da in größerer Schicht nur noch rotes Licht hindurchgelassen wird.

$c = 0,918$, wasserfreie Substanz in 0,5 prozentiger Salzsäure,

$l = 0,5$, $\alpha = -1,736^\circ$; $[\alpha] = -378^\circ (\pm 5^\circ)$.

$l = 1$, $\alpha = -3,147^\circ$; $[\alpha] = -342^\circ (\pm 5^\circ)$.

Absorptionsspektrum. 0,0108 g Idaeinchlorid (krystallwasserhaltig) in 50 ccm 7 prozentiger Schwefelsäure, das ist 1 Mol in 2500 Litern.

Das Spektrum ist ähnlich demjenigen von Cyanin, reicht aber weniger weit in das blaue Gebiet; es besteht in einem breiten Bande, das im Grün ganz allmählich anhebt und im Blau unscharf endet.

Schichtdicke 2,5 mm 556 ... 542 — 476.

„ 1,25 mm 546 .. 530 — — 484.

Hydrolyse des Galaktosides.

Die Hydrolyse des Idaeins verläuft glatt nach dem Verfahren von Willstätter und Everest, aber sie läßt sich dank der Leichtlöslichkeit des Farbstoffes in viel konzentrierterer Lösung ausführen als die Spaltung von Cyanin.

1 g Idaeinchlorid wurde in 12 ccm Wasser gelöst und zum Kochen erwärmt, dann fügten wir 10 ccm kon-

zentrierte Salzsäure hinzu und hielten die Flüssigkeit 3 Minuten lang im Sieden. Bei kleinen Substanzmengen war relativ mehr Flüssigkeit anzuwenden. Das Cyanidin ist auf dem Filter mit 20 prozentiger Salzsäure nachgewaschen und lufttrocken gewogen worden.

Das nur schwach gefärbte Filtrat wurde mit festem Natriumbicarbonat neutralisiert, von violetten Flöckchen, die beim Stehen in geringer Menge ausfallen, abfiltriert und wieder schwach angesäuert. Die Zuckerbestimmung¹⁾ mit Fehlingscher Lösung und durch Polarisation ergab Übereinstimmung unter der Voraussetzung, daß Galaktose vorliegt.

- I. a) 0,1508 g Idaeinchlorid (getrocknet) gaben 0,1073 g Cyandinchlorid.
 b) 0,1508 g Idaeinchlorid (getrocknet) gaben 0,0496 g Galaktose²⁾ (50 cem, $l = 4$, $\alpha_D = + 0,33^\circ$).
 II. a) 0,1580 g Idaeinchlorid (getrocknet) gaben 0,1091 g Cyandinchlorid.
 b) 0,1530 g Idaeinchlorid (getrocknet) gaben 0,0505 g Galaktose (nach Sonntag und Bertrand).
 III. 0,1362 g Idaeinchlorid (getrocknet) gaben 0,0439 g Galaktose (nach Sonntag und Bertrand).
 IV. 0,9185 g Idaeinchlorid (getrocknet) gaben 0,3215 g Galaktose (50 cem, $l = 4$, $\alpha_D = + 2,14^\circ$).

	Ber. für			Gef.			
	$C_{21}H_{21}O_{11}Cl$	I		II	III	IV	
		a	b	a	b		
$C_{15}H_{11}O_6Cl + H_2O$	70,28	71,2	—	71,3	—	—	—
$C_6H_{12}O_6$	37,15	—	32,9	—	33,0	32,2	35,0

Die Galaktose ist nach A. von Ekenstein und C. A. Lobry de Bruyn³⁾ und nach C. Neuberg und F. Marx⁴⁾ mittels ihres charakteristischen Methylphenyl-

¹⁾ Ein wenig von der Hexose geht unter den Bedingungen der Glukosidspaltung verloren; wir fanden z. B. bei einem Vergleichsversuche, daß durch $1\frac{1}{2}$ Minuten langes Kochen von 0,0500 g Galaktose mit 20 cem 20 prozentiger Salzsäure 5 Prozent zerstört wurden.

²⁾ Der Berechnung liegt $[\alpha]_D = 83,2^\circ$ der Galaktose zugrunde.

³⁾ Rec. d. trav. d. Pays-Bas 15, 226 (1896).

⁴⁾ Biochem. Zeitschr. 3, 531 (1907).

hydrazons fast quantitativ abgeschieden worden (0,464 g Hydrazon aus dem Versuche IV); nach dem Umkrystallisieren aus 15prozentigem Alkohol schmolz es bei 190 bis 191° (nach Neuberg und Marx 191°).

Cyanidinchlorid, $C_{15}H_{11}O_6Cl$.

Das Spaltungsprodukt des Idaeins krystallisiert aus heißer Salzsäure in langen, glänzenden, braunroten Nadeln, bei der Abscheidung aus einem Gemisch von Alkohol mit dem halben Volumen 7prozentiger Salzsäure in sehr spitzwinkligen rhombenförmigen Blättchen. In Exsiccator und bei 50° im Hochvakuum zeigt die Substanz keinen Gewichtsverlust; beim Eintauchen in ein Bad von 220° schmilzt sie sofort.

Durch seine Unlöslichkeit in kaltem Wasser, die Schwerlöslichkeit in Salzsäure und Schwefelsäure, das Verhalten gegen Alkalien und gegen Metallsalze und durch die übrigen von Willstätter und Everest angegebenen Merkmale haben wir das zuckerfreie Derivat des Idaeins mit dem Cyanidin identifiziert. Die Beschreibung kann nur wenig ergänzt werden.

Das Cyanidin isomerisiert sich schon in der Kälte mit erheblicher Geschwindigkeit zur Pseudobase, wenn die alkoholisch-wäßrige Lösung sehr stark verdünnt wird.

Von Zinkpulver und Essigsäure oder Hydrosulfit wird Cyanidin leicht reduziert, aber anders als beim Idaein kehrt die Farbe durch Oxydation mit Luft oder Wasserstoffsuperoxyd nicht zurück; beim Versetzen mit Alkali oxydiert sich das Reduktionsprodukt zu einer blauen, an der Luft allmählich braun werdenden Lösung, die kein Cyanidin enthält.

Die Eisenchloridreaktion ist in alkoholischer Lösung blau und beständig, in verdünntem Alkohol violett und ganz unbeständig. Die alkoholische Cyanidinlösung gibt beim Versetzen mit Alaun und viel Wasser eine schön violette Lösung, die sich in einigen Stunden verfärbt. Unter denselben Bedingungen entsteht mit Wismutnitrat

eine violettrote Lösung, mit Kupfersulfat ein Niederschlag von stumpfer roter Farbe.

Analyse. Willstätter und Everest haben ihre Analyse des Cyanidins mit der Bemerkung veröffentlicht, daß eine eingehendere Nachprüfung erforderlich sei. Die Zahlen verschiedener Bestimmungen differierten; die Erklärung ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß das Cyanidinchlorid in verschiedenen Zuständen der Trocknung zur Analyse gelangt ist.

Die Substanz verliert im Vakuum der Quecksilberpumpe erst bei 100° ein Molekül Krystallwasser.

Bestimmungen mit der im Hochvakuum bei 50° getrockneten Substanz.

- I. 0,1491 g (aus Salzs. kryst.) gaben 0,2884 CO₂ und 0,0511 H₂O.
- II. 0,1817 g (aus Alkohol-Salzs. umkryst.) gaben 0,3512 CO₂ und 0,0635 H₂O.
- III. 0,1821 g gaben 0,0746 AgCl (nach Carius).
- IV. 0,6982 g verloren bei 105° 0,0357 g.
- V. 0,4134 g „ „ 105° 0,0202 g.

	Ber. für	Gef.				
	C ₁₅ H ₁₁ O ₆ Cl.H ₂ O	I	II	III	IV	V
C	52,86	52,75	52,71	—	—	—
H	3,82	3,84	3,91	—	—	—
Cl	10,43	—	—	10,13	—	—
H ₂ O	5,29	—	—	—	5,11	4,89

Bestimmungen mit der bei 105° getrockneten Substanz.

- I. 0,1605 g gaben 0,9260 CO₂ und 0,0519 H₂O.
- II. 0,1565 g „ 0,3200 CO₂ „ 0,0503 H₂O.
- III. 0,1509 g „ 0,0655 AgCl (nach Carius).

	Ber. für	Gef.		
	C ₁₅ H ₁₁ O ₆ Cl	I	II	III
C	55,81	55,40	55,77	—
H	3,41	3,62	3,60	—
Cl	11,01	—	—	10,75

Bei dem Entwässern ist die Farbe des Cyanidinchlorides, die zuvor violettstichig braunrot war, schwarzbraun geworden; es ist jetzt hygroskopisch und nimmt an der Luft die molekulare Menge Wasser wieder auf. In Wasser oder verdünnter Salzsäure löst sich die wasserfreie Substanz mit braunroter Farbe, aber nur für einen

Augenblick; von dem Pulver ziehen nämlich dunkle Schlieren weg, aus denen sich rasch die hell braunroten Krystalle des in Wasser unlöslichen Hydrates ausscheiden. Bei schnellem Verdünnen dieser löslichen Modifikation mit mehr Wasser fallen violette Flocken der Farbbase aus.

Das wasserfreie Chlorid ist bis 300° nicht geschmolzen.

Spaltung des Cyanidins durch Alkali.

Cyanidin wird durch Alkalien schon in der Kälte ohne Mitwirkung des Luftsauerstoffs verändert.

Die Lösung in 20 prozentiger Kalilauge (0,01 g Cyanidin in 8 ccm) wird blaugrün, nach einer halben Stunde braungelb und in den folgenden Stunden orangerot. In 50 prozentiger Kalilauge geht der Farbstoff schon in einigen Minuten durch Braungelb in schönes Orange über.

Dabei ist zuerst die Pseudobase entstanden, deren Alkalisalze gelb sind; in der orangefarbenen Flüssigkeit könnte vielleicht eine neue Verbindung existieren, die gleichfalls imstande wäre, mit Säure Cyanidin zurückzubilden, vielleicht ein Produkt hydrolytischer Aufspaltung des Pyronringes. Eine Lösung in 50 prozentiger Kalilauge liefert nach 15stündigem Stehen durch Erwärmen mit Salzsäure Cyanidin zurück, nämlich 70 Prozent der ursprünglichen Menge.

Die Spaltung des Farbstoffs in seine aromatischen Komponenten haben wir durch eine gelinde Alkalischmelze, nämlich durch kurzes Erhitzen bis auf 250° ausgeführt.

0,5 g Cyanidin wurden bei etwa 100° in 8 g Ätzkali und 3 ccm Wasser eingetragen, und die Temperatur im Tiegel rasch in die Höhe gebracht. Bei 210—220° war die Entfärbung vollständig, danach steigerten wir die Temperatur noch einige Minuten lang bis etwa 250°.

Der ätherische Auszug ist mit Bicarbonatlösung in zwei Fraktionen geschieden worden; im Äther blieb das phenolische Spaltungsprodukt zurück, nämlich Phloroglucin, in das Bicarbonat ging Protocatechusäure.

Das Phloroglucin krystallisierte in sechskantigen Prismen und sechseckigen Täfelchen vom Schmelzpunkt etwa 210°; der Geschmack, die Eisenchloridreaktion und der Wassergehalt von 22 Prozent bestätigten seine Identität.

Die Protocatechusäure, gereinigt durch das mit Bleiacetat gefällte Bleisalz, bildete nach dem Umkrystallisieren aus Wasser farblose Säulen vom Schmelzpt. 198 bis 199°; sie gab mit Eisenchlorid die charakteristische grüne Farbe, die auf Zusatz von Soda in Violett und Rot umschlug.

Schon bei einstündigem Kochen mit 30prozentiger Kalilauge traten diese beiden Spaltungsstücke auf, Phloroglucin reichlich, Protocatechusäure nur in geringer Menge, da der Abbau der Seitenkette zum Carboxyl noch unvollständig war. Statt der Protocatechusäure war eine leichter lösliche, nicht krystallisierende Säure vorhanden, die sich gegen Bleiacetat und gegen Eisenchlorid wie Protocatechusäure verhielt.

Um zu prüfen, ob bei dieser Spaltung des Cyanidins ein hydroxyliertes Benzophenon — dies wäre Maclurin — als Zwischenprodukt auftritt, haben wir zahlreiche Versuche bei 90—135° ausgeführt. Das Cyanidin wurde in 75prozentige Kalilauge eingetragen und nur wenige Minuten erhitzt, bis die scharlachrote Flüssigkeit sich aufhellte. Das gesuchte Zwischenprodukt entstand nicht; wir beobachteten statt dessen bei Verarbeitung von Cyanin- und Cyanidinpräparaten, die zwar gut krystallisiert, aber nicht vollkommen rein waren, Spuren von Quercetin neben der bedeutenden Menge von Phloroglucin. Vollkommen reines Cyanidin liefert kein Quercetin. Man prüft auf eine Beimischung von gelbem Farbstoff, indem man Anthocyan- oder Cyanidinsalz mit verdünnter Salzsäure und Äther anschüttelt und die erhaltene ätherische Schicht mit Soda extrahiert.