VII. Über den Farbstoff der *Althaea rosea*;

von *Richard Willstätter* und *Karl Martin*.

Einleitung.

Das Anthocyan der Stockrose oder schwarzen Malve ist dem Farbstoff des Weines sehr ähnlich, man hat sogar die Identität beider vermutet. Die Blüte findet bekanntlich zum Färben des Weines in bedeutendem Maße Verwendung.

Gleichlaufend mit der voranstehenden Untersuchung des Wein- und Heidelbeerfarbstoffes ist die Isolierung des Althaeafarbstoffes in krystallisiertem Zustand ausgeführt und das bei der Spaltung des Glucosides entstehende Anthocyanidin untersucht worden. Das Anthocyan ist vom Önin erheblich verschieden, aber es ist mit dem Myrtillin nahe verwandt und das zuckerfreie Spaltungsprodukt des Malvenfarbstoffes ist sogar identisch mit dem Myrtillidin aus der Heidelbeere. Es ist eine Monomethylverbindung des Delphinidins und dieses ist daraus durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure erhalten worden.

Der Zusammenhang mit den anderen Arbeiten dieser Reihe nötigt uns, da äußere Umstände die Fortsetzung unserer Versuche verzögern, die vorliegende Untersuchung zu veröffentlichen, obwohl sie noch des Abschlusses entbehrt. Unser Ausgangsmaterial, die käufliche trockne Blüte, war zwar farbstoffreich, aber nichtsdestoweniger von ungünstiger Beschaffenheit, vermutlich nicht gut getrocknet. Da überdies in der Althaeablüte neben dem Anthocyan eine große Menge von Pflanzenschleim enthalten ist, so war die Reinigung des Farbstoffs langwierig. Es wird nützlich sein, mit besserem Pflanzenmaterial die Arbeit zu wiederholen und sie weiter zu führen.

Das Anthocyan, welches wir im folgenden beschreiben, ist wie das ihm ähnliche Myrtillin ein Mono-

glucosid des Myrtillidins. Es bedarf aber noch der Bestätigung, daß in der frischen Blüte das Monoglucosid vorkommt und daß nicht erst bei einer der Vornahmen für die Isolierung, z. B. bei der Ausfällung des Chlorides mit ziemlich starker Salzsäure die Hydrolyse einer komplizierten Verbindung eingetreten ist. Da wir in vielen anderen Blüten nur Diglucoside angetroffen haben, so darf eine solche Annahme nicht unberücksichtigt bleiben.

Ein zweiter unsicherer Punkt ist die Stellung des Methyls im Myrtillidin. Aus einigen Beobachtungen, nämlich der Eisenchloridreaktion des Farbstoffes und der Bildung von Gallussäure beim Erhitzen mit Alkali, ist zu schließen, daß nicht der Pyrogallolrest die Methylgruppe trägt. Demnach bleibt es eine Aufgabe weiterer Versuche, zu ermitteln, welches von den drei Hydroxylen des Trioxypyryliums methyliert ist.

Zur Geschichte.

Vor mehr als 50 Jahren ist der Farbstoff der schwarzen Malve in Deutschland, namentlich in Bayern, zum Färben und Drucken angewandt worden und die bayerische Regierung hat Untersuchungen über seine chemische Natur angeregt. Die Farblacke sind von L. A. Buchner, von F. Elsner und besonders von E. Kopp¹⁾ geprüft und beschrieben worden. Mit Eisen gebeizte Baumwolle färbt sich in dem wäßrigen Auszug der Malvenblüte schwarzblau, mit Tonerdebeize wird die Farbe veilchenblau, auf Zinnbeize blauviolett. Nach Kopp sollen diese Farben dem Licht und der Luft besser widerstehen als die Blauholzfärbungen; mit der Zeit bleichen sie indessen aus und sie sind nicht seifenecht.

Die erste eingehende Untersuchung des Farbstoffs der Stockrose ist im Jahre 1892 als Dissertation aus

¹⁾ Bull. de la Soc. d'encouragement 1860, S. 332; Polyt. Zentralbl. 1860, S. 1540.

dem Laboratorium Hilgers von R. Glan¹⁾ veröffentlicht worden. Glan versucht die Isolierung durch Extraktion der Blüten mit einem Gemisch von Methyl- und Äthylalkohol und durch Fällern mit Bleiacetat. Durch Zersetzen des Bleisalzes, Abdampfen der erhaltenen Lösung, Ausziehen des Rückstands mit Alkohol und Fällern mit Äther wird ein dunkelrotes Pulver gewonnen. Glan findet, daß der Farbstoff ein Glucosid ist; sein Spaltungsprodukt, das beim Kochen mit verdünnter Säure neben Glucose entsteht, soll bei der Zersetzung durch Ätzkali Brenzcatechin und weiterhin Protocatechusäure liefern. Bemerkenswert ist eine weitere Darstellungsweise von Glan, die im Erhitzen der Blüten mit 30 prozentiger Schwefelsäure und Fällern des Farbstoffs mit Wasser besteht. Bei diesem Versuche hat Glan die Hydrolyse des Glucosides bewirkt und das Sulfat des Anthocyanidins, nicht rein allerdings, in Händen gehabt, ohne die basischen Eigenschaften des Farbstoffs zu erkennen.

Eine neuere Untersuchung des Anthocyans von *Althaea rosea* hat V. Grafe²⁾ veröffentlicht; sie bedeutet keinen Fortschritt für die Isolierung und für die chemische Kennzeichnung des Farbstoffs.

Zum Extrahieren wendet Grafe absoluten Alkohol an, obwohl er sehr wenig Anthocyan aufnimmt. Dann wird der Farbstoff mit basischem Bleiacetat gefällt und in zwei Anteile zerlegt durch Behandeln des aus dem Bleisalz in Freiheit gesetzten Produktes mit Alkohol. Ein Teil, welcher Glucosidnatur besitzt, ist in Alkohol unlöslich, in Wasser löslich; eine andere Fraktion ist alkohollöslich. Zur Gewinnung dieses alkohollöslichen Anthocyananteils gibt Grafe ein zweites Verfahren an, das auf den Beobachtungen von Glan beruht; die Blüten werden mit Schwefelsäure 1:1 einige Stunden lang auf

¹⁾ Inaug.-Diss., Erlangen 1892.

²⁾ Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss., math.-nat. Kl. 115, 975 (1906); 118, 1033 (1909).

dem Wasserbad erhitzt und der Auszug durch Verdünnen gefällt.

Dem Glucoside, das als zweibasische Säure mit einer Aldehydgruppe betrachtet wird, schreibt Grafe die Formel $C_{20}H_{30}O_{13}$ zu, dem zuckerfreien Farbstoff die Formel $C_{14}H_{16}O_6$. Um die Beziehung zwischen beiden Farbstoffen zu erklären, nimmt Grafe an, daß bei der Abspaltung des Zuckers zugleich Austritt von Wasser und Sauerstoffentziehung stattfindet.

Als Produkte der Alkalischemelze werden Hydrochinon und Brenzcatechin genannt.

Gewinnung des Althaeins.

Die Blüten der schwarzen Malve oder Stockrose (*Althaea rosea* Cav.), die unter dem Namen „Flores malvae arboreae“ officinell sind, haben wir in getrocknetem Zustand verarbeitet. Der Anthocyangehalt dieser farbstoffreichen Blüte ließ sich durch colorimetrischen Vergleich mit Lösungen des isolierten Althaeins annähernd ermitteln, er betrug etwa 11 Proz.

Mit Wasser oder verdünnten Mineralsäuren gelingt es nicht, den Blütenfarbstoff zu extrahieren, da die Filtration durch große Mengen von Pflanzenschleim vereitelt wird. Alkoholische Auszüge sind gut filtrierbar, aber der Farbstoff wird von reinem Methyl- und Äthylalkohol sowie von Eisessig viel zu träge extrahiert.

Wir finden es viel zweckmäßiger, die gepulverten Blüten mit 2 prozentiger methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, wodurch der Farbstoff in der Kälte rasch und ziemlich vollständig extrahiert wird, ohne daß Abspaltung von Zucker erfolgt. Im dunkelroten Extrakte findet sich, wie die Amylalkoholprobe zeigt, noch der gesamte Farbstoff in der Form des Glucosides.

Von dem Blütenmehl wurden 10 kg in Porzellanschalen mit 10 Liter 2 prozentiger methylalkoholischer Säure vermischt und auf eine Steinzeugnutsche gefüllt,

deren Siebplatte mit Koliertuch und einer Schicht von grobgemahlenem Talk bedeckt war. Den Extrakt haben wir sogleich abgesaugt und das Mehl unter abwechselndem Einsaugen der Flüssigkeit und Abstellen des Vakuums mit weiteren 30 Litern desselben Lösungsmittels behandelt. Die Pflanzensubstanz war am Ende sandig und hellrot, das Filtrat, dessen Menge 34 Liter betrug, enthielt gegen 90 Proz. vom Farbstoff der Blüte.

Aus dem Extrakte kann durch Äther das Chlorid des Althaeins ausgefällt werden. Dasselbe ist etwa mit dem Vierfachen seines Gewichtes von farblosen Beimischungen verdünnt und erfordert bis zur Krystallisation eine langwierige Reinigung, die uns auf verschiedenen Wegen gelungen ist. Die im folgenden beschriebene Arbeitsweise hat indessen nicht die Bedeutung einer fertigen Methode.

Ein Verfahren gründet sich auf die Schwerlöslichkeit des Althaeinchlorides in Salzsäure. Es ist allerdings zur Ausfällung eine viel höhere Chlorwasserstoffkonzentration erforderlich als z. B. bei Delphinin und Önin, nämlich ein HCl-Gehalt von etwa 20 Proz., solange der Farbstoff noch sehr unrein ist. Beim Aufstellen der Lösung in einem mit konz. Salzsäure beschickten Exsiccator erfolgt die Abscheidung des Salzes in Fraktionen, von denen die erste zu verwerfen ist und die nachfolgenden derselben Behandlung noch einmal unterzogen werden.

Eine zweite Reinigung beruht auf der Abscheidung des Althaeins in Form seines schwer löslichen und gut krystallisierenden Pikrates; schon das mit Äther ausgefällte Chlorid gibt mit verdünnter alkoholischer oder mit wäßriger Pikrinsäure Krystallisationen des Pikrates, die sich aus heißem Wasser umkrystallisieren lassen und beim Zersetzen mit Salzsäure ziemlich reines Althaeinchlorid liefern.

Diese Erfahrungen haben sich erst im Laufe der Verarbeitung einer großen Substanzmenge ergeben, die

noch auf eine umständliche Weise ausgeführt worden ist; es wird für die Folge möglich sein, den Weg der Reinigung abzukürzen. Bei unseren ersten Versuchen haben wir zunächst den Farbstoff in der Form seines Bleisalzes abgeschieden und daraus mit Salzsäure das Chlorid wieder gewonnen, nicht viel reiner als zuvor. Ein bedeutender Teil der farblosen Begleitstoffe geht in die Bleisalz-fällungen mit, die alte Methode ist daher für die Isolierung der meisten Anthocyane unzweckmäßig. Sodann wurde das Althaein in der ganzen Menge in sein Pikrat übergeführt und dieses mehrmals umkrystallisiert. Das hieraus gewonnene Farbsalz war noch nicht so einheitlich, daß es sich hätte krystallisiert erhalten lassen. Daher ist die Reinigung vervollständigt worden durch fraktionierte Abscheidung aus alkoholischer Lösung mit Äther und namentlich durch wiederholtes fraktioniertes Ausfällen mit Chlorwasserstoff aus wäßriger Lösung.

Der salzsaure methylalkoholische Auszug wurde unter Rühren mit einer konz. Lösung von Bleiacetat gefällt, der Niederschlag war tief blau. Auf Filtrierpapier läuft die Farbstofflösung anfangs rot aus, später, nach dem Ausfallen von viel Bleisalz, farblos, aber der Tropfen trocknet auf dem Papier zu einem dunkelvioletten Fleck ein. Erst mit einem größeren Überschuß von Bleiacetat oder leichter mit basischem Bleiacetat wird die Ausfällung vollständig. Wir haben das beim Versetzen mit Bleiacetat bis zur Aufhellung des Extraktes abgeschiedene Salz und den Rest, der schwieriger ausfällt, getrennt gewonnen.

Das Bleisalz versetzten wir mit einem geringen Überschuß von 10 prozentiger methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure und fällten nach dem Abfiltrieren vom Chlorblei das Farbsalz mit Äther aus; es bildete Flocken, die sich durch Feuchtigkeitsaufnahme in eine dunkelrote sirupöse Masse verwandelten. Das Chlorid wurde mit warmem Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure gelöst. Die Flüssigkeit war nicht klar, zum Fil-

trieren verrührten wir sie mit Talk und saugten sie durch eine feuchte Talksicht ab, auf welcher dunkle zähe Massen zurückblieben. Das Filtrat haben wir mit einem bis zwei Volumen heiß gesättigter Pikrinsäurelösung versetzt, worauf es sich trübte und langsam das Pikrat als rotbraunen Niederschlag abschied. Dasselbe ist aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Pikrinsäure oder aus heißem Wasser umkrystallisiert worden.

Das Althaeinpikrat krystallisiert in Büscheln feiner Nadeln oder in Prismen von branner Farbe, in getrocknetem Zustand ist es braunrot. Es löst sich in kaltem Alkohol leicht, in heißem sehr leicht; von kaltem Wasser erfordert es 500, von heißem 160 Teile zur Lösung.

Die Zerlegung des Pikrates geschah durch Auflösen in 10 prozentiger methylalkoholischer Salzsäure und Ausfällen mit der vierfachen Menge Äther; das in Flocken abgeschiedene Chlorid wurde mit Äther gründlich ausgewaschen, bis es frei von Pikrinsäure war. Da die Krystallisation des Althaeinsalzes aus methylalkoholisch-wäßriger Salzsäure noch nicht gelang, haben wir es zunächst aus chlorwasserstoffhaltiger methylalkoholischer Lösung in einem mit Äther beschickten Exsiccator langsam in Fraktionen ausgefällt und die ersten verworfen. Die Hauptfraktionen der Ätherfällung sind sodann in verdünnter Salzsäure gelöst und über konzentrierter Säure im Exsiccator aufgestellt worden; auch dabei ließ sich ein weniger reiner erster Anteil abtrennen. Die Hauptfraktion war dunkelbraun und bronzeglänzend, unter dem Mikroskop erwies sie sich aus kugligen Aggregaten von undeutlich krystallinischer Struktur bestehend.

In diesem Zustand war das Althaeinchlorid rein zur Analyse und für die Krystallisation. Diese ist sehr schön erzielt worden durch Auflösen von je 0,5 g des gefällten Chlorides in 5 ccm 2 prozentiger methylalkoholischer Salzsäure und Versetzen mit 1 ccm konzentrierter wäßriger Säure. Die Lösung wurde in einer mit Papier bedeckten Schale zum Verdunsten des Methylalkohols

aufgestellt. In einem Tage schied sich, in dem Maße, als der Holzgeist verdampfte, das Althaeinchlorid als einheitliche Krystallisation von großen bronzeglänzenden Prismen ab.

Beschreibung und Analyse.

Die Krystalle enthalten Wasser, das zum größeren Teile bei gewöhnlicher Temperatur, vollständig aber erst bei 100° im Hochvakuum abgegeben wird; bei verschiedenen Darstellungen, von welchen nur zwei Beispiele angeführt werden sollen, schwankte der Wassergehalt zwischen 10 und 15 Proz.

I. 0,8824 g verloren im Exsiccator 0,0894 g, bei 100° im Hochvakuum weitere 0,0219 g.

II. 1,7843 g verloren im Hochvakuum bei 100° 0,1950 g.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{22}H_{23}O_{12}Cl \cdot 4H_2O$	I	II
$4H_2O$	12,28	12,61	10,93

Präp. I. 0,1587 g, entwässert, gaben 0,3027 CO_2 u. 0,0641 H_2O .

„ I. 0,1086 g gaben 0,0304 AgCl (nach Carius).

„ II. 0,2055 g gaben 0,3919 CO_2 und 0,0806 H_2O .

„ II. 0,1800 g „ 0,0516 AgCl (nach Carius).

„ III. 0,1398 g „ 0,2668 CO_2 und 0,0599 H_2O .

	Ber. für	Gef.		
	$C_{22}H_{23}O_{12}Cl$	I	II	III
C	51,30	52,02	52,01	52,05
H	4,50	4,52	4,39	4,79
Cl	6,89	6,92	7,09	—

Hinsichtlich der Verteilung zwischen Amylalkohol und Salzsäure steht der Farbstoff zwischen den Diglucosiden und den Anthocyanidinen, er geht nämlich in beträchtlichem Maße in die amylalkoholische Schicht, läßt sich dieser indessen zum Unterschied von den zuckerfreien Farbstoffen mit verdünnter Säure entziehen. Es zeigt sich dabei, daß die Präparate eine Beimischung des Anthocyanidins enthalten, welche auch die Ergebnisse der Analyse beeinflußt zu haben scheint.

Die Prismen des Farbstoffs sind mitunter in der Durchsicht braunrot, gewöhnlich sind sie derb ausgebildet und undurchsichtig.

In kaltem Wasser ist das Salz mit braunroter Farbe leicht löslich, beim Verdünnen oder Erwärmen hellt sich die Flüssigkeit durch Bildung der Pseudobase stark auf. In verdünnter, z. B. $\frac{1}{2}$ bis 2 prozentiger Salzsäure löst sich das Glucosid sehr leicht, noch in 5 prozentiger Säure beträchtlich, nämlich in ungefähr 80 Teilen, selbst 2 n-Salzsäure wird noch stark angefärbt. Mit steigender Konzentration nimmt die Löslichkeit ab, sie ist aber größer als die des Önins, nämlich in 20 prozentiger Chlorwasserstoffsäure ungefähr wie bei jenem in 10 prozentiger. In 7 prozentiger Schwefelsäure ist das Chlorid mit bläulich braunroter Farbe leicht löslich, in Eisessig ist es fast unlöslich. In Äthylalkohol löst es sich ziemlich leicht, in Methylalkohol leicht, die Farbe in beiden ist prachtvoll violettrot. Auf vorsichtigen Zusatz von Eisenchlorid wird sie intensiv violettblau bis blau, beim Verdünnen mit Wasser violett. Diese Eisenchloridreaktion unterscheidet sich etwas von der des Myrtillins durch geringere Beständigkeit in wäßriger Flüssigkeit. Im übrigen sind die Unterschiede vom Myrtillin geringfügig. Das letztere ist in absolutem Alkohol, ferner in mäßig konzentrierter Salzsäure schwerer löslich, und seine Farbe in wäßriger Säure zeigt merklich weniger Bläustich.

Mit Natronlauge gibt unser Farbstoff eine blaue, mit Soda beim Neutralisieren eine violette, dann mit überschüssigem Reagens gleichfalls eine blaue Lösung.

Spezifische Drehung. Der Althaeafarbstoff ist stark linksdrehend und zeigt bedeutende Rotationsdispersion.

$c = 0,0275$, wasserfreies Chlorid in 0,1 Proz. Salzsäure; $l = 1$.

Bei $623 \mu\mu$: $\alpha = -0,18^\circ$; $[\alpha]_{623} = -655^\circ$.

„ $656,8$ „: $\alpha = -0,15^\circ$; $[\alpha]_C = -545^\circ$.

„ 692 „: $\alpha = -0,08^\circ$; $[\alpha]_{692} = -291^\circ$.

Myrtillidinchlorid, $C_{16}H_{13}O_7Cl$.

Das beschriebene Malvenanthocyan ist ein Monoglucosid. Zur Hydrolyse lösten wir die Substanz in Wasser, fügten nach dem Erhitzen etwas mehr als das

gleiche Volumen konzentrierter Salzsäure hinzu und kochten $2\frac{1}{2}$ Minuten. Der abgespaltene Zucker ist noch nicht als Glucose identifiziert worden. Die Ausbeute an Anthocyanidin betrug:

0,1133 g wasserhalt. Subst. aus 0,1520 g, d. i. 74,5 Proz.

0,3806 g „ „ „ 0,5098 g, d. i. 74,7 „

0,6311 g „ „ „ 0,8466 g, d. i. 74,5 „

Die theoret. Ausbeute von $C_{16}H_{13}O_7Cl \cdot 2H_2O$ beträgt 75,5 Proz.

Wenn man von reinem Glucosid ausgeht, so tritt das Myrtillidinchlorid bei der Hydrolyse in einheitlichen schönen Krystallen von cyanidinähnlicher Form auf. Sie bestehen in dünnen Nadeln oder in langgestreckten rhombischen Blättern oder in Drusen von Prismen mit domatischen Enden. Die Substanz erscheint rotbraun bis braunschwarz und besitzt metallischen Glanz, in der Durchsicht unter dem Mikroskop sind die Krystalle gelbbraun. Aus Rohprodukten des Glucosides erhielten wir den Farbstoff in kugligen Gebilden; zum Umkrystallisieren löst man ihn bei Siedehitze in angesäuertem Wasser, vermischt dann mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure und läßt erkalten.

Das Chlorid verliert sein Krystallwasser zum großen Teil im Exsiccator, die Trocknung muß im Hochvakuum bei 105° vervollständigt werden.

0,4884 g verloren 0,0445 g

Ber. für $C_{16}H_{13}O_7Cl \cdot 2H_2O$

Gef.

$2H_2O$

9,27

9,11

I. 0,1386 g gaben 0,2808 CO_2 und 0,0481 H_2O .

II. 0,1620 g „ 0,3270 CO_2 „ 0,0550 H_2O .

III. 0,1416 g „ 0,0530 AgCl (nach Carius).

IV. 0,1680 g „ 0,0624 AgCl („ „).

V. 0,3075 g „ bei der Methylbestimmung 0,2074 AgJ (mit Zusatz von 4 g Phenol).

VI. 0,2310 g gaben bei der Methylbest. 0,1413 AgJ (ebenso).

	Ber. für	Gef.					
	$C_{16}H_{13}O_7Cl$	I	II	III	IV	V	VI
C	54,46	55,25	55,05	—	—	—	—
H	3,72	3,88	3,67	—	—	—	—
Cl	10,06	—	—	9,26	9,19	—	—
OCH_3	8,80	—	—	—	—	8,91	8,11

Da der Salzsäuregehalt des getrockneten Chlorides etwas zu niedrig ist, so ergibt sich die Zusammensetzung des Myrtillidins genauer durch Umrechnung der gefundenen Werte auf die Farbbase.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{16}H_{12}O_7$	I	II
C	60,74	60,95	60,72
H	3,83	4,00	3,76

Das Myrtillidinchlorid ist in Äthyl- und Methylalkohol sehr leicht löslich, die Lösungen sind tief violettrot, von viel mehr blauer Nuance als Cyanidin und anscheinend etwas blauer als Önidin, aber weniger blaustichtig als Delphinidin.

Behandelt man die Substanz mit wenig Wasser, so geht ein beträchtlicher Teil mit braunroter Farbe in Lösung, aber sie wird nicht klar, da hydrolytische Spaltung erfolgt. Diese bewirkt, daß der Farbstoff beim Übergießen mit viel Wasser nicht in Lösung geht, sondern seinen Chlorwasserstoff verliert. Beim Erwärmen tritt Aufhellung ein, beim Erhitzen mit Säure kehrt die Farbe zurück. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit viel heißem Wasser erfolgt keine Abscheidung der Farbbase, sondern fast augenblickliche Entfärbung.

In 0,1—1 prozentiger Salzsäure ist Myrtillidin leicht, schon in 3 prozentiger Säure schwer löslich, immerhin viel beträchtlicher wie Cyanidin, in 10 prozentiger Salzsäure unlöslich. Auch in 7 prozentiger Schwefelsäure ist der Farbstoff leicht löslich, in Eisessig fast unlöslich.

Mit Natronlauge oder Natriumcarbonat gibt Myrtillidin eine blaue Lösung, mit Bleiacetat einen blauen, mit Kupferacetat einen rotvioletten Niederschlag. Eisenchlorid gibt mit der alkoholischen Lösung eine intensiv blaue Farbreaktion, beim Verdünnen mit Wasser schlägt die Farbe in Violett um.

Pikrinsäure erzeugt eine flockige Fällung, die sich beim Erwärmen in rotbraune Prismen verwandelt.

Fehlingsche Lösung wird von Myrtillidin in der Hitze reduziert.

Alkalischmelze. In 45 prozentiger Kalilauge löst sich Myrtillidin mit blauer Farbe, die rasch in Grün, Oliv und dann in Rotbraun übergeht. Beim Eintragen der Substanz in 75 prozentige Kalilauge entsteht sofort eine tief gelbrote Lösung, die sich beim Kochen aufhellt. Um den Abbau zur Phenolcarbonsäure zu vervollständigen, haben wir die Temperatur bis 230° ansteigen lassen. Durch Ansäuern, Ausäthern und Behandeln mit wenig Natriumbicarbonat wurde das Reaktionsprodukt aufgearbeitet. Der mit Bicarbonat gewaschene Äther enthielt Phloroglucin, das wir durch Schmelzpunkt und Eisenchloridreaktion, Bestimmung des Krystallwassergehaltes (gef. 22,0 und 23,0 Proz.) und Analyse (gef. C 57,13, H 4,67) identifiziert haben.

Die Reinigung der in das Bicarbonat übergehenden Säure war schwierig und verlustreich. Sie gelingt durch Auflösen in Eisessig oder Essigester und fraktionierte Abscheidung mit Benzol. Unreine Anteile fallen zuerst aus, dann krystallisieren fast farblose lange Prismen der Säure, die weiter aus Aceton oder aus Wasser umkrystallisiert wird. Wir erhalten schließlich vierseitige Prismen, in welchen nach dem Verhalten gegen Eisensalze, gegen Bleiacetat und gegen Cyankalium Gallussäure vorzuliegen scheint. Diese Säure enthält kein Methoxyl.

Delphinidinchlorid.

Bei dem Entmethylieren mit Jodwasserstoffsäure lieferte das Myrtillidin schöne Krystalle von jodwasserstoffsauerm Delphinidin, die wir in das Chlorid umgewandelt und ebenso wie das Präparat aus Önidin (vgl. die Abhandlung VI) identifiziert haben. Das Delphinidinsalz bildete prächtige metallglänzende, rhombenförmige Täfelchen.

0,0928 g gaben 0,1811 CO_2 und 0,0282 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Cl}$	Gef.
C	53,17	53,22
H	3,28	3,40