

X. Über Variationen der Blütenfarben; von *Richard Willstätter* und *Heinrich Mallison*.

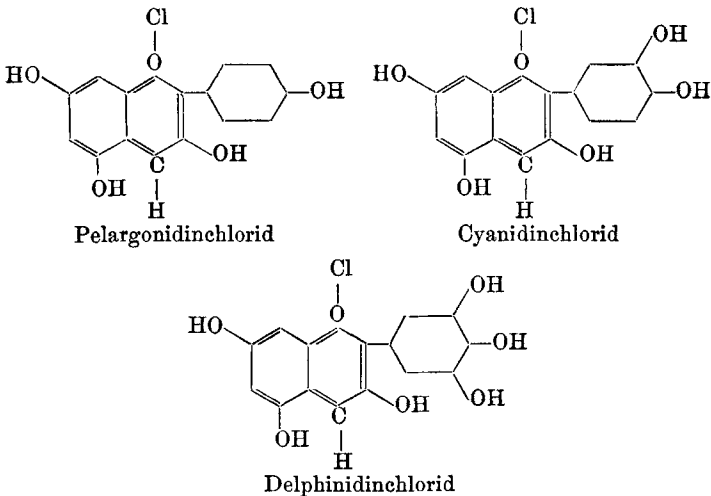
Die voranstehenden ersten Arbeiten über Farbstoffe der Blüten und Früchte haben uns mit einer Anzahl von Anthocyanen vertraut gemacht, die eine natürliche Gruppe von Verbindungen bilden. Es sind mit Zucker gepaarte Farbstoffe, die eine stark basische Sauerstoffgruppe aufweisen; sie sind in saurerer Lösung rot, in neutraler und alkalischer violett bis blau. Unter den bisher bekannten zuckerfreien Komponenten der Anthocyane sind die wichtigsten:

Pelargonidin $C_{15}H_{11}O_5Cl$,

Cyanidin $C_{15}H_{11}O_6Cl$,

Delphinidin $C_{15}H_{11}O_7Cl$,

deren Konstitution durch die folgenden Formeln ausgedrückt wird:



In den voranstehenden Abhandlungen sind diese Annahmen noch mit Vorbehalt wiedergegeben worden. Vor kurzem aber sind die Strukturformeln des Cyanidins und Pelargonidins bewiesen worden und die des Delphinidins

hat dadurch auch an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Wie an anderer Stelle kurz mitgeteilt worden ist¹⁾, haben wir die Reduktion des Quercetins z. B. mit Magnesium in saurerer Flüssigkeit so leiten können, daß sie Cyanidin liefert, freilich nur als ein Nebenprodukt der Reduktion, mithin nur in untergeordneter Ausbeute. Ferner haben R. Willstätter und L. Zechmeister²⁾ für die Auffassung des Pelargonidins eine Bestätigung durch seine Synthese erbracht, indem sie den Tetramethyläther desselben aus 3,5,7-Trimethoxycumarin mit Anisylmagnesiumbromid darstellten und aus diesem Äther durch Abspaltung der Methylene das Pelargonidin selbst erhielten.

Pelargonidin und Delphinidin sind als Diglucoside, Cyanidin als Diglucosid und als Galaktosid aufgefunden worden. Zu diesen Anthocyanen kommen noch die Glucoside des methylierten Cyanidins (Päonidin), sowie eines monomethylierten Delphinidins (Myrtillidin) und zweier isomerer Dimethyldelphinidine (Önidin und Malvidin).

Von diesen Farbstoffen sind besonders leicht und sicher Cyanin und Pelargonin zu erkennen, als Anthocyane selbst und in der Form ihrer Anthocyanidine. Wir haben nun an Pflanzen, welche diese beiden Farbstoffe enthalten, Beobachtungen hinsichtlich der Variation der Blütenfarben gesammelt, um die Betrachtungen zu erweitern und zu vertiefen, die in der ersten Abhandlung von Willstätter und Everest niedergelegt worden sind.

Die wunderbare Veränderlichkeit des Bildes, welches die Blüte von Natur und unter der Hand des Züchters bietet, beruht auf mehreren Umständen, nämlich auf der Bildung verschiedener Anthocyane in einer Pflanzenart und sogar in einer Blüte, ferner auf den großen Schwankungen im Farbstoffgehalt, auf der verschiedenen Reaktion des Zellsafts und auf der Mischung mit gelben

¹⁾ R. Willstätter und H. Mallison, Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. 1914, 769.

²⁾ Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. 1914, 886.

Pigmenten, die ihrerseits sehr verschiedenartig sein können.

Vorkommen mehrerer Anthocyane in einer Pflanzenart.

a) *Kornblume*. Auf unserem Versuchsfelde von dunkelpurpurroter Kornblume, welche Cyanin erzeugt, zeigte sich eine Minderzahl von rosenfarbigen Blüten¹⁾, in welchen wir natürlich auch Cyanin, an Säure gebunden; zu finden erwarteten. Es hat sich aber zu unserer Überraschung ergeben, daß sie Pelargonin enthalten, und zwar 0,72 Proz. der frischen oder 3,75 Proz. der trocknen Blüte.

Die Blüten waren hellrot bis rotviolett, an den Spitzen bisweilen rein violett; beim Aufbewahren in saurer Atmosphäre schlug die Farbe der Blütenblätter in Scharlachrot um.

Beim Zerreiben der Blüten mit Sand und Ausziehen mit methylalkoholischer Salzsäure erhielten wir eine orangerote Lösung, welche die Farbe und Fluorescenz einer Pelargoninlösung aufwies und mit Soda nur Violett gab.

Aus 30 g frischen Blüten bereiteten wir mit 250 ccm Eisessig einen Auszug, der mit methylalkoholischer Salzsäure versetzt und mit dem anderthalbfachen Volumen Äther gefällt wurde. Die Ausscheidung lösten wir in 15 ccm 2 prozentiger Salzsäure und erwärmten sie einige Zeit auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten krystallisierten 0,09 g (d. i. 42 Proz. der Theorie) reines Pelargoninchlorid in Büscheln roter Nadeln aus (Fig. 1). Es begann bei 175° zu sintern und schmolz bei 179° (nach Willstätter und Bolton bei 175° erweichend, bei etwa 180° schmelzend). Die Identifizierung vervollständigten wir durch den Vergleich des beim Erhitzen mit Salz-

¹⁾ Die Asche ist bei diesen Varietäten wenig verschieden. Sie betrug bei der rosenfarbigen und bei der dunkelpurpurroten Kornblume fast 6 Proz. und enthielt hauptsächlich Kalium, Calcium und Kieselsäure.

säure erhaltenen Spaltungsproduktes mit dem Pelargonidin; es krystallisierte aus der heißen 20 prozentigen Säure in vierseitigen Täfelchen (Fig. 2).



Fig. 1.

Versuch frisch hergestellt werden, da sie beim Stehen ihre Farbe ändert, nämlich gelber wird und sich all-

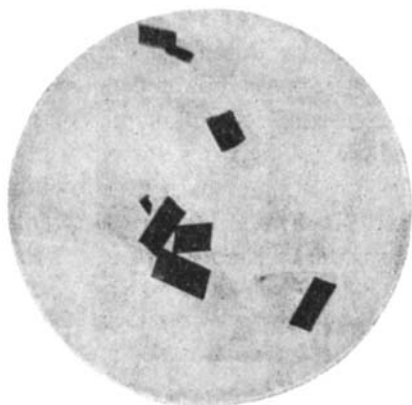


Fig. 2.

Die colorimetrische Bestimmung ist mit 100 ccm Extrakt aus 3—4 g Blüten und mit Hilfe einer Vergleichslösung von 0,01 g Pelargonin in 80 ccm Methylalkohol + 20 ccm 5 prozentiger Salzsäure ausgeführt worden. Diese Vergleichslösung muß für jeden Versuch frisch hergestellt werden, da sie beim Stehen ihre Farbe ändert, nämlich gelber wird und sich allmählich aufhellt. Ihre Intensität ging in einigen Tagen auf ein Drittel zurück, nach 10 Tagen war die Lösung nur noch schwach rosa.

b) *Pelargonie*. In einer violettroten Varietät von *Pelargonium zonale* finden wir an Stelle des Pelargonins überwiegend Cyanin und nur eine kleine Bei-

mischung von Pelargonin. Hier wird auch zum ersten Male ein Gemisch von Anthocyanen in einer Blüte beobachtet.

Die Blüte liefert mit methylalkoholischer Salzsäure einen Extrakt, der in verschiedenen Konzentrationen oder Schichtdicken mit Cyanin colorimetrisch vergleichbar ist. Die Bestimmung ergab einen Anthocyangehalt der trocknen Blüte von 2,8 Proz.; das Trockengewicht der Blüte betrug 10,9 Proz. Der Auszug dieser Pelargonienblüte war nur ein wenig gelblicher als die Vergleichslösung von Cyanin; deutlicher verriet sich der kleine Gehalt an Pelargonin durch die schwache Fluorescenz der Lösung.

c) *Gartendahlie (Kaktusdahlie)*. Die tief braunroten Sorten der gefüllten Dahlie, welche wir unter den Namen J. H. Jackson, Harold, Matchless, Night und Othello von Liebau und Co. in Erfurt bezogen haben, enthalten Cyanin und sind für die Gewinnung desselben das denkbar günstigste Material. Wir fanden nämlich bei der colorimetrischen Bestimmung einen durchschnittlichen Cyanin Gehalt von nicht weniger als 19,4 Proz. der trocknen Blüte.

Die scharlachroten Sorten hingegen, von denen „Rakete“ und „Alt-Heidelberg“ zu den bekanntesten gehören, enthalten Pelargonin, und zwar 4,0 (Alt-Heidelberg) bis 5,6 Proz. (Rakete) vom Trockengewicht.

Die Bildung eines bestimmten Anthocyans zählt also nicht zu den Merkmalen einer Pflanzenart.

Schwankungen im Anthocyangehalt.

Es ist augenfällig, daß die Unterschiede in den Blütenfarben teilweise durch die Schwankungen des Prozentgehaltes an Anthocyan bedingt sind. Die hellrote und die dunkelrote Gartenrose enthalten dasselbe Cyanin, dessen Menge und Konzentration in weiten Grenzen differiert. Man kann freilich den Anthocyangehalt nicht immer zuverlässig mit dem Auge schätzen. In der blauen Kornblume beispielsweise wurde außer dem blauen Alkalisalze des Cyanins und der violetten Modifikation auch die farblose Form, die Pseudobase, des Farbstoffs angetroffen, und die Menge des blauen Salzes betrug in der getrockneten Blüte nur ein Drittel des gesamten Anthocyans.

Einige Beispiele werden die Bedeutung der Mengenverhältnisse anschaulich machen.

a) *Kornblume*. Die Feldkornblume, aus der zum erstenmal ein reines Anthocyan isoliert worden ist, gehört zu den farbstoffarmen Blüten und sie ist ein besonders ungünstiges Ausgangsmaterial. Willstätter und Everest haben den Cyaningehalt (bestimmt im salzsäurehaltigen alkoholischen Auszug) der Blüte ermittelt und 0,65 bis 0,70 Proz. gefunden.

Wir verarbeiten nun die dunkelpurpurrote gefüllte Kornblume, die wir aus Samen von Haage und Schmidt in Erfurt gezogen haben. Die Blüte gibt ein Trockengewicht von 19,8 Proz.; der Cyaningehalt beträgt 13 bis 14 Proz. der trocknen Blüte (als lufttrocknes Chlorid berechnet wie in allen Fällen), also zwanzigmal mehr als bei unserem früheren Material.

Es ist daher ein leichtes, aus der tief bordeauxfarbigen bis dunkelbraunroten Blüte das Cyanin in Krystallen zu isolieren, während dies bei der Feldkornblume nur auf sehr umständliche Weise gelingt. Wir extrahieren die frische Blüte mit Eisessig und fällen das Filtrat mit Äther. Den öligen roten Niederschlag löst man in wenig 7prozentiger Salzsäure und erhält dann beim Stehen nach einem Tage eine reichliche körnige Ausscheidung. Sie wird abfiltriert, mit Salzsäure gewaschen und aus warmer 3prozentiger Salzsäure umkrystallisiert. Nun bildet der Farbstoff prächtige grün schimmernde rhombenförmige Blättchen, die unter dem Mikroskop violettgrau erscheinen; der Schmelzpunkt liegt bei 198°, es ist reines Cyaninchlorid.

Auch in einer tief-violettblauen gefüllten Kornblume findet sich Cyanin, 3,6 Proz. vom Trockengewicht, also viel weniger wie in der bordeauxfarbigen Blüte.

b) *Pelargonie*. Die bläulich rosafarbige Blüte von *Pelargonium peltatum*, in der man nach dem Aussehen Cyanin vermuten würde, enthält dasselbe Pelargonin wie die Scharlach-Pelargonie, das sogleich an der gelb-

roten Farbe des Auszugs und an seiner Fluorescenz kenntlich ist. Der Anthocyangehalt der trocknen Blüte beträgt nur 0,97 Proz.

In *Pelargonium zonale* (Sorte „Meteor“) haben Willstätter und Bolton durchschnittlich 6,85 Proz. Pelargonin gefunden. Dieser Farbstoffgehalt wird leicht übertroffen; ältere Blüten, die nahe daran sind abzublühen, zeigen besonders tief scharlachrote Farbe, auf der Rückseite sind sie oft violettrot. Wenn man ein Blütenblatt in methylalkoholische Salzsäure einlegt, so krystallisiert der Farbstoff reichlich in schönen Nadelbüscheln, die man mit bloßem Auge erkennt, auf den Blättchen aus. Wir fanden in solchen ausgesuchten Blüten von *P. zonale* 14,1 Proz. des Trockengewichtes an Pelargonin.

c) *Dahlie*. Bei der tief purpurnen Kaktusdahlie schwankt auch innerhalb jeder einzelnen Blume die Farbstoffkonzentration und dieser entsprechend geht die Farbe vom dunklen Bordeauxbraun der inneren Blütchen in ein bläuliches Rot der äußeren über. Das Anthocyan der Scheiben- und der Randblüten ist das gleiche Cyanin, aber in den braunen Blütchen ist die Konzentration eine höhere, entsprechend dem Wachstum der Blüte wird der Farbstoff zu Violettrot verdünnt.

Wir haben für die Bestimmung des Cyaningehaltes die inneren und die äußeren Blütchen getrennt und ihre unteren ungefärbten Teile nicht entfernt. Der Trockengehalt der frischen Blüte betrug 11,3 Prozent. Etwa 3 g der Blüten wurden mit 50 ccm Alkohol und 10 ccm 5 prozentiger Salzsäure ausgezogen und das Filtrat mit derselben Mischung auf 250 ccm verdünnt; die Vergleichslösung bereiteten wir aus 0,01 g lufttrocknem Cyaninchlorid mit dem gleichen Lösungsmittel.

Der Cyaningehalt der inneren Blüten beläuft sich auf 23,7, der äußeren Blüten auf 15,1 Proz; die farbstoffreichsten Teile der Dahlienblüte enthalten sogar etwa 30 Proz. der Trockensubstanz an Farbstoff.

Das Anthocyan war im Zellsaft dieser Blüte gelöst, die Zelle erschien unter dem Mikroskop gleichmäßig dunkelrot. Eine innere samtig schwarzrote Blüte durchfeuchteten wir mit einem Gemisch gleicher Teile von Methylalkohol und 7 prozentiger Salzsäure und gossen die schön rote Lösung von der Blüte ab. Nach einem Tage hatte sich aus der Flüssigkeit das Cyaninchlorid in schönen rhombenförmigen Krystallblättchen abgeschieden, das Blütenblatt wies in und auf den Zellen blaueschwarze kugelige Ablagerungen des Farbstoffs auf.

Auch in blauroten Dahlien haben wir Cyanin angetroffen, das sich in größerer Verdünnung befindet.

Die in diesen Versuchen und in den voranstehenden Arbeiten beobachteten Anthocyangehalte einiger Blüten, ausgedrückt in Prozenten der Trockengewichte, sind:

Cyanin in der blauen Kornblume 0,7, in der bordeauxfarbigen Kornblume 13—14, in der Rose (käuferische Ware von *Rosa gallica*) 2, in der dunkelroten Gartendahlie etwa 20.

Pelargonin in *Pelargonium peltatum* 1, in *Pelargonium zonale* 6—14, in der scharlachroten Gartendahlie 4—5,6.

Päonin in der Päonie 3—3,5, Malvin in *Malva silvestris* 6,4.

Abhängigkeit von der Reaktion des Zellsaftes.

Die Anthocyane sind amphoter, sie sind nämlich einerseits basisch und sie besitzen zugleich als mehrwertige Phenole beträchtliche saure Eigenschaften. Infolgedessen hat ihre neutrale Form den Charakter eines inneren Oxoniumsalzes. Um die Bildung der tieffarbigen Alkaliverbindungen zu erklären, wird man am besten annehmen, daß die betainartige Bindung wie in der neutralen Form auch in den Alkalisalzen noch enthalten sei, daß diese also nicht nur Phenolalkaliverbindungen, sondern zugleich Oxoniumsalze seien.

Aus den Eigenschaften der isolierten Anthocyane geht hervor, daß dieselben in roten Blüten an Pflanzensäuren

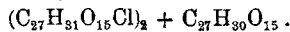
gebunden, in violetten als neutrale Farbstoffe und in den blauen Blüten als Salze mit den Alkalien oder anderen Metallen auftreten.

Viele Beobachtungen sind mit dieser Beschreibung in Einklang und es werden durch die amphotere Natur der Anthocyane zahlreiche Variationen der Blütenfarbe erklärt.

Willstätter und Everest haben es sehr wahrscheinlich gemacht, daß der blaue Farbstoff der Kornblume das Kaliumsalz des Cyanins ist. Willstätter und Mieg haben bewiesen, daß die violette Blüte des Rittersporns die neutrale Form des Delphinins enthält. In der Arbeit von Willstätter und Bolton ist erwähnt worden, daß in der Scharlachpelargonie das Anthocyan zusammen mit Weinsäure vorkommt.

Die Abhängigkeit von der Reaktion des Zellsaftes bedingt daher, daß die Vorkommnisse eines einzigen Anthocyan vielfarbig sind, während die verschiedenen Anthocyane, nämlich die im Sauerstoffgehalt differierenden und die homologen, unter gleichen Umständen von Acidität oder Alkalinität ähnliche, sogar zum Verwechsell ähnliche Farbtöne zu erzeugen vermögen.

Pelargonium peltatum. In diesem Zusammenhang verdient nochmals das Beispiel der Pelargonie Erwähnung, das in anderem Zusammenhang oben angeführt worden ist. In der violettroten Blüte einer Varietät von *Pelargonium zonale* haben wir hauptsächlich Cyanin angetroffen, in der rosenfarbigen Blüte von *Pelargonium peltatum* hingegen nichts anderes als den Farbstoff der Scharlachpelargonie, das Pelargonin. Dieses Anthocyan neigt zur Bildung basischer Salze, z. B. des von Willstätter und Bolton krystallisiert erhaltenen Zweidrittelchlorides von der Zusammensetzung



In *Pelargonium peltatum*, in der hellroten Kornblume und in anderen violettroten Blüten ist das Pelargonin wahrscheinlich in der Form von säurearmen Salzen vorhanden.

Violette Dahlie. In einer Varietät der Gartendahlie

mit dunkelvioletten Blüten haben wir ebenso wie in den ziegelroten Sorten Pelargonin gefunden.

Die violette Blüte wurde mit 1 prozentiger Salzsäure extrahiert und die Lösung durch Ausschütteln mit Amylalkohol von gelben Farbstoffen befreit. Nach dem Waschen mit Äther stellten wir die saure Lösung in einer flachen Schale auf; erst beim Eintrocknen begann die Krystallisation des Farbstoffs, die durch Hinzufügen von 3 prozentiger Salzsäure und längeres Stehenlassen vervollständigt wurde. Die Ausscheidung bestand in glänzenden, büschlig angeordneten, feinen Nadeln, die unter dem Mikroskop violettrote Farbe zeigten. Zum Umkrystallisieren wurden sie in heißer 1 prozentiger Salzsäure gelöst und durch Versetzen mit demselben Volumen 10 prozentiger Salzsäure wieder abgeschieden. Wir fanden den Farbstoff mit Pelargonin identisch nach der Fluorescenz und dem Spektrum seiner Lösungen, nach seinen Löslichkeitsverhältnissen und nach den Eigenschaften seines zuckerfreien Spaltungsproduktes. Die Mutterlauge des Präparates enthielt ein anderes Anthocyan (wahrscheinlich Cyanin) in geringer Menge.

Auch an der Scharlachdahlie beobachtet man Übergänge der Farben von Ziegelrot in Violett bei Anwesenheit von nur einem Anthocyan. Die innenstehenden Blüten einer Blume von „Alt-Heidelberg“ oder einer anderen farbstoffreichen Sorte besitzen dunkel samtigrote, die äußeren heller gelbrote Farbe. Die Rückseiten der einzelnen Blüten aber sind violettrot bis violett und, da die innersten Blüten der Scheibe zusammengefaltet sind und nur ihre Rückseite zeigen, so erscheint das Blüteninnere violett.

Abhängigkeit der Farbe vom Vorkommen gelber Pigmente.

Eine Palette von Mischönen von der zarten Aprikosen- und Lachsfarbe der Gartenrosen bis zu dem tiefen Braun von Goldlack und Stiefmütterchen wird durch die Kombinationen der Anthocyane mit den gelben Pigmenten

erzeugt. Unter den letzteren kann man heute 3 Gruppen unterscheiden: 1) die indifferenten Carotinoide, hauptsächlich das benzinlösliche Carotin und das alkohollösliche Xanthophyll, 2) die mit Zuckern gepaarten Flavonfarbstoffe und 3) die noch nicht chemisch untersuchten im Zellsaft gelösten Farbstoffe, welche von Botanikern als Anthochlor bezeichnet werden.

In zahlreichen Arbeiten ist als ein Merkmal der Anthocyane angegeben worden, daß ihre Lösungen auf Zusatz von kohlen-sauren oder ätzenden Alkalien in Grün umschlagen. Dieses Grün ist indessen mit Unrecht als Farbe der Anthocyan-Alkalisalze betrachtet worden, es entsteht aus Gelb mit Blau oder Violett, und zwar beruht diese Erscheinung auf zwei Umständen, welche die Forscher irregeführt haben.

Manche neben den Anthocyanen vorhandene gelbe Farbstoffe, z. B. die in indifferenter oder saurer Flüssigkeit fast farblos erscheinenden Flavonderivate, werden mit Alkali intensiv gelb; die Mischung eines Anthocyan und beispielsweise eines Quercitrins liefert daher beim Neutralisieren zuerst Violett, dann eine grüne Mischfarbe.

Auch aus reinen Anthocyanlösungen entstehen grüne alkalische Lösungen, nämlich immer dann, wenn ein Teil vom Anthocyan, wie es in neutraler Flüssigkeit, also in alkoholisch-wäßrigen Auszügen einzutreten pflegt, die Isomerisation zur Pseudobase erlitten hat. Die farblosen Carbinole der Anthocyane liefern intensiv gelbe Alkalisalze. Extrahieren wir ein Blumenblatt der Rose mit wasserhaltigem Alkohol, so wird das Filtrat mit Soda intensiv grün; säuern wir hingegen das Filtrat zunächst mit ein paar Tropfen Salzsäure an, so enthält es quantitativ Farbsalz und wird mit Soda rein blau.

Orangefarbige und lachsrote Rose. Der methyalkoholisch-salzsäure Auszug wird mit Soda grün. Wir verdünnen die Farbstofflösung mit Wasser und extrahieren sie mit viel Äther, der ein Gemisch von Carotin und einem Glucosid der Flavonreihe entfernt. Diese äthe-

rische Lösung färbt Soda beim Durchschütteln intensiv gelb an. Die ausgeätherte saure Flüssigkeit wird nun mit Alkali rein blau, sie enthält Cyanin.

Orangerote und scharlachrote Dahlie. Die Farbe wird durch Mischungen von Pelargonin mit dem eigentümlichen Dahliengelb bedingt. Die Blüten geben je nach ihrem Anthocyangehalt mit 1prozentiger Salzsäure gelblichrote oder orangegelbe Auszüge, die mit überschüssiger Sodalösung starke Orangefarbe liefern. Die beiden Komponenten der Färbung lassen sich trennen, indem man die saure Lösung mit Amylalkohol ausschüttelt. Diese Maßnahme ist in allen Fällen ratsam, wenn man im Reagensglasversuch die Reaktionen der Anthocyanlösungen beurteilen will. Die wäßrige Schicht enthält dann nur Anthocyan, sie kann erst jetzt mit einer Vergleichslösung des Pelargonins colorimetrisch bestimmt werden. Auf Zusatz von Soda wird sie nun violett. Der Amylalkohol ist nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure rein gelb, er gibt das Pigment an Soda mit intensiver Orangefarbe ab.

Gelbes Stiefmütterchen. In der tiefgelben Varietät von *Viola tricolor* haben wir einen außerordentlich hohen Gehalt der Blüte, nämlich *ein Viertel des Trockengewichtes* an Violaquercitrin (Rutin), dem Rhamno-Glucoside des Quercetins, gefunden. Dennoch wird die Blütenfarbe gar nicht durch solche Anhäufung von Flavonfarbstoffen bedingt; die Blüte ist bei quantitativem Extrahieren des Glucosides durch heißen Methylalkohol unverändert orangegelb geblieben. Allein der verhältnismäßig kleine Gehalt an Carotin hat die Farbe bedingt; Xanthophyll war neben diesem nicht vorhanden. In der zuerst mit Methylalkohol behandelten Blüte haben wir durch weiteres Ausziehen mit Petroläther und durch colorimetrischen Vergleich mit Kaliumbichromat nach dem Verfahren von Willstätter und Stoll¹⁾ das Carotin bestimmt. Es be-

¹⁾ Untersuchungen über Chlorophyll (Berlin 1913), S. 106.

trug 0,07 Proz. der frischen, 0,6 Proz. der getrockneten Blüte.

Das Beispiel lehrt, in welchem Maße außer den Anthocyanen auch Flavonfarbstoffe durch Carotinoide verdeckt werden können.

360 g frische (nicht getrocknete) gelbe Stiefmütterchen ließen wir mit einem Liter Methylalkohol zunächst stehen und erwärmten dann zum Sieden; nach dem Abfiltrieren wurde der Rückstand noch dreimal mit je $\frac{1}{2}$ —1 Liter Holzgeist ausgekocht. Den methylalkoholischen Extrakt dampften wir auf $\frac{1}{2}$ Liter ein und filtrierten ihn von amorphen, gummiartigen Flocken; das Filtrat lieferte bei weiterem Einengen im Vakuum krystallinische Abscheidungen, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden und schöne blaßgelbe Nadeln von reinem Violaquercitrin gaben. Die Ausbeute betrug nicht weniger als 10,1 g, das ist 23 Proz. vom Gewicht der trocknen Blüte.

Das Violaquercitrin ist zuerst von K. Mandelin¹⁾ aus dem Kraute des Ackerstiefmütterchens (*Viola tricolor* var. *arvensis*) isoliert worden²⁾; sodann hat A. G. Perkin³⁾ das Glucosid aus dem Kap-Sumach, den Blättern von *Colpoon compressum*, gewonnen und es zunächst als Osyritrin bezeichnet, bis er dann seine Identität mit dem Violaquercitrin feststellen konnte. Später hat E. Schmidt⁴⁾ mit N. Waliaschko, H. Braun und A. Wunderlich nachgewiesen, daß dieses Glucosid in vielen Pflanzen auftritt. Es wurde mit dem Rutin aus der Gartenraute (*Ruta graveolens*) identifiziert und als Verbindung von Quercetin mit je einem Mol. Rhamnose und Glucose erkannt.

¹⁾ Russ. Zeitschr. Pharm. **22**, 329; Jahresb. 1883, 1369.

²⁾ Die Ausbeuten sind von Mandelin und von Perkin nicht angegeben worden, A. Wunderlich hat 1,7 bis 2 Proz. in den Blüten von *Viola tricolor* bestimmt [Arch. d. Pharm. **246**, 224 (1908)]; wir haben aus dem käuflichen getrockneten Material (E. Merck) von Ackerstiefmütterchen 2,6 Proz. Violaquercitrin gewonnen.

³⁾ Journ. Chem. Soc. **71**, 1132 (1897) und **81**, 477 (1902).

⁴⁾ Arch. d. Pharm. **242**, 210 u. 225 (1904); **246**, 214 u. 224 (1908).

Gewinnung der Anthocyane.

Aus den beschriebenen Versuchen, namentlich mit der leicht zugänglichen Gartendahlie, resultieren einfache und ergiebige Darstellungsweisen für Cyanin und Pelargonin, die im folgenden beschrieben werden sollen. Sie bestehen in der Abscheidung und Krystallisation der Farbstoffe in der Form ihrer Chloride; das Verfahren führt zum Ziele bei sehr anthocyanreichen Blüten, aus deren Extrakten sich die Farbsalze unmittelbar in hohem Reinheitsgrad ausfällen lassen.

Um diese Beispiele mit den in den voranstehenden Abhandlungen angegebenen Verfahren in Zusammenhang zu bringen, seien unsere Isolierungsmethoden der Anthocyane kurz zusammengestellt.

1. Fällung und Krystallisation des Chlorids; Beispiele: Pelargonin (Abh. IV), Cyanin in dieser Arbeit.
2. Reinigung des Farbstoffs und darauffolgende Krystallisation des Chlorides.
 - a) Cyanin aus Kornblume wird als Alkalisalz durch Umfällung aus wäßriger Lösung mit Alkohol gereinigt, dann in Chlorid übergeführt und aus Alkohol mit Äther langsam in Fraktionen abgeschieden (Abh. I).
 - b) Delphinin läßt sich als violette Farbbase durch Umfällung aus verdünntem Alkohol mit stärkerem reinigen und wird dann in Chlorid verwandelt (Abh. V).
 - c) Myrtillin (Abh. VI) wird durch wiederholte Fällung aus wäßriger Lösung mittelst Salzsäure gereinigt.
 - d) Delphinin (Abh. V) kann durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure gereinigt werden, wobei die Begleitstoffe einer Hydrolyse unterliegen.
 - e) Cyanin aus der Rose (Abh. II) und Päonin (Abh. IX) werden nach einem ähnlichen Prinzip durch längere Einwirkung von Eisessig-Methylalkohol-Chlorwasserstoff von den Begleitstoffen befreit und als Chloride krystallisiert.
3. Abscheidung in der Form der Pikrate und Überführung derselben in Chloride; die besten Beispiele für dieses

Verfahren bieten die Beerenfarbstoffe Önin (Abh. VI), Myrtillin (VI) und Idaein (Abh. III) und das Anthocyan der wilden Malve (Abh. IX).

Cyanin aus der Dahlie.

700 g frische Blüten der dunkelroten Dahlie, entsprechend einem Trockengewicht von 79 g, wurden durch Einlegen in Eisessig rasch und vollständig extrahiert; das tiefrote Filtrat versetzten wir mit methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure und mit dem Anderthalbfachen seines Volumens an Äther. Dabei entstand ein flockiger Niederschlag, der sich zusammenballte; nach dem Absaugen und Waschen mit Äther bildete er ein rotbraunes Pulver (15 g) vom Reinheitsgrad 76.

Dieses Rohprodukt, dem die Leichtlöslichkeit des amorphen Cyanins eigen war, wurde in 300 ccm 7prozentiger Salzsäure in der Kälte gelöst und von einer geringen Menge schleimiger Flocken abfiltriert. Beim Stehen der Lösung in einer offenen Schale begann nach einem Tage die Krystallisation, die zwei weitere Tage erforderte; die Mutterlauge verdünnten wir mit nochmals 300 ccm 7prozentiger Salzsäure und erhielten bei längerem Stehen eine zweite Abscheidung, so daß die Flüssigkeit nur noch hellrot war.

Das gewonnene krystallinische Pulver von tiefbrauner Farbe erforderte eine zweite Umkrystallisation; wir lösten die ganze Menge in 750 ccm heißem Wasser und fügten das gleiche Volumen 7prozentiger Salzsäure hinzu. In einem Tage krystallisierte das Cyaninchlorid fast vollständig in rhombenförmigen Täfelchen aus. Die Ausbeute an dem reinen Präparate in lufttrocknem Zustand betrug 7,4 g, etwa die Hälfte des in der Blüte enthaltenen Farbstoffs.

Zur Identifizierung des Cyanins ist eine Hydrolyse quantitativ ausgeführt worden. Man löst das Cyanin in heißem Wasser, $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ g in 12 ccm, und kocht nach Zusatz von 10 ccm konzentrierter Salzsäure 2 $\frac{1}{2}$ —3 Minuten lang.

I. 0,2992 g (exsiccatortr.) gaben 0,1575 g Cyanidinchlorid (exsiccatortr.).

II. 0,4544 g gaben 0,2407 g Cyanidinchlorid und Glucose a) nach der Bestimmung mit Fehlingscher Lösung 0,239 g, b) nach polarimetrischer Bestimmung 0,232 g (100 ccm, $l = 4$, $\alpha = 0,485^\circ$).

Ber. für		Gef.	
$C_{27}H_{31}O_{16}Cl \cdot \frac{3}{4}H_2O$		I	II
$C_{15}H_{11}O_6Cl \cdot H_2O$	51,6	52,7	53,0
2 $C_6H_{12}O_6$	54,6	—	a) 52,6 b) 50,4

Pelargonin aus der Dahlie.

1,875 kg frischer Blüten (entsprechend 187 g Trockengewicht) der scharlachroten Dahlie (Sorte „Alt-Heidelberg“) haben wir durch Einlegen in das dreifache Gewicht Eisessig extrahiert und nach ein paar Tagen die tief orangerote Lösung abgesaugt ohne nachzuwaschen. Das Filtrat wurde mit 150 ccm 9prozentiger methyloalkoholischer Salzsäure versetzt und mit 10 Liter Äther gefällt. Den mit Äther gewaschenen sirupösen Niederschlag nahm man in 500 ccm 2prozentiger Salzsäure auf und filtrierte unter Anwendung von Talk und Sand von feinen schleimigen Flocken ab. Die Lösung erwärmten wir einige Stunden auf $60-70^\circ$ und stellten sie in einer flachen Schale zur Krystallisation auf. In einigen Tagen schied sich eine ziegelrote Krystallisation (2,4 g) von Pelargonin ab, die aus mikroskopischen Nadeln bestand; die Mutterlauge lieferte eine zweite Fraktion, die nach abermaligem Umkrystallisieren ebenfalls rein war (0,4 g). Die Ausbeute erreichte gegen 40 Proz. vom Farbstoffgehalt der Dahlie.

0,4048 g Pelargonin (lufttr.) gaben bei der Hydrolyse 0,1855 g Pelargonidinchlorid (exsiccatortr.) und Glucose a) mit Fehlingscher Lösung best. 0,199 g, b) polarimetrisch best. 0,180 g (100 ccm, $l = 4$, $\alpha = 0,375^\circ$).

Ber. für $C_{27}H_{31}O_{16}Cl \cdot 4 H_2O$		Gef.	
$C_{15}H_{11}O_6Cl \cdot H_2O$	46,2	45,8	
2 $C_6H_{12}O_6$	51,2	a) 49,2	b) 44,6

(Geschlossen den 26. Januar 1915.)