

CHEMIE DER ORGANISCHEN FARBSTOFFE

VON

PROFESSOR DR. FRITZ MAYER

DRITTE UMGEARBEITETE AUFLAGE

ZWEITER BAND
NATÜRLICHE
ORGANISCHE FARBSTOFFE



SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH

ISBN 978-3-662-01767-8 ISBN 978-3-662-02062-3 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-02062-3

ALLE RECHTE, INSBESONDERE
DAS DER ÜBERSETZUNG IN FREMDE SPRACHEN,
VORBEHALTEN.

COPYRIGHT 1935 BY SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG
URSPRÜNGLICH ERSCHIENEN BEI JULIUS SPRINGER IN BERLIN. 1935
SOFTCOVER REPRINT OF THE HARDCOVER 3RD EDITION 1935

Vorwort.

In der Vorrede zum ersten Band der dritten Auflage wurde bereits die Absicht ausgesprochen, in einem zweiten Band die natürlichen Farbstoffe, welche in der zweiten Auflage noch eine sehr stiefmütterliche Behandlung erfahren hatten, ausführlicher zu besprechen. Folgende Gesichtspunkte sind dabei leitend gewesen: Es ist versucht worden die Herkunft, Eigenschaften, Konstitution und Darstellung aller Farbstoffe, soweit sie als chemische Individuen in der Literatur beschrieben sind, zu einem anschaulichen und übersichtlichen Bilde zusammenzufassen. Die Begrenzung lag dabei in dem Charakter des Buches als Lehrbuch. Darüber hinaus ist aber die neuere Literatur sorgsam zusammengetragen worden, so daß die Hoffnung berechtigt ist, daß das Buch auch bei der Planung und Aufnahme neuer Arbeiten vielleicht von Nutzen ist.

Wenn der erste Band durch die Läuterung des Inhaltes in drei Auflagen gewonnen haben sollte, so dürften diesem Bande die Erfahrungen aus dem von mir geschriebenen Abschnitt in V. Meyer-Paul Jacobsons Lehrbuch der organischen Chemie über nichtglykosidische natürliche Farbstoffe und aus langjährigen Vorlesungen über natürliche Farbstoffe zugute gekommen sein. Ich bin mir aber bewußt, wie schwierig die faßliche Darstellung eines so verzweigten und ungleichmäßigen Gebietes ist und welche Bedenken einer stärkeren Kritik an manchen hier übernommenen Arbeiten entgegenstehen. Um so größer wird die Freude an dem Fortschritt auf so vielen wichtigen Gebieten neuzeitlicher Forschung sein.

Frankfurt a. M., 24. November 1934.

Fritz Mayer.

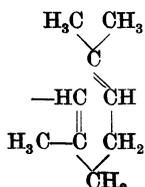
Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	1
Carotinfarbstoffe (Polyenfarbstoffe, Lipochrome)	2
Diaroylverbindungen	58
Isocyclische Verbindungen	61
1. Benzochinonverbindungen	61
2. Naphthochinonverbindungen	66
3. Anthracenfarbstoffe	71
Anhang: Phenanthrenfarbstoffe	97
Heterocyclische Verbindungen	99
1. Sauerstoffhaltige Verbindungen	99
a) Farbstoffe mit fünfgliedrigen Ring	100
b) Flavon und Isoflavonfarbstoffe (Anthoxanthine)	104
c) Noch nicht völlig aufgeklärte Farbstoffe von Flavoncharakter	127
d) Pyryliumfarbstoffe (Anthocyane)	134
e) Rot- und Blauholzfärbstoff	150
f) Xanthonfarbstoffe	161
g) α -Pyronfarbstoffe	163
2. Stickstofffreie Farbstoffe unbekannter Konstitution	163
a) Farbstoffe aus Blüten	163
b) Farbstoffe aus Blättern usw.	164
c) Farbstoffe aus Holz und Rinden	165
d) Farbstoffe aus Flechten	168
e) Farbstoffe aus Harzen und Drogen	169
f) Farbstoffe aus Pilzen	174
3. Stickstoffhaltige Verbindungen	176
a) Abkömmlinge des Pyrimidin	176
b) Abkömmlinge des Pyrrol	180
c) Abkömmlinge des Pyridin	210
d) Abkömmlinge des Pyrazin	211
Lyochrome	212
e) Farbstoffe unbekannter Konstitution	221
Zusätze und Berichtigungen zu Band I	223
Sachverzeichnis	225

Berichtigungen.

S. 18 Z. 3 v. o. „Absorptionsbanden“ statt „Adsorptionsbanden“.

S. 18 ist das rechte Ende der Formel des γ -Carotin abzuändern in:



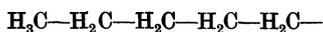
S. 22 Anm. 2 „Rudolph“ statt „Rudolf“.

S. 39 Z. 11 v. o. „dar“ statt „da“.

S. 42 Z. 9 v. u. „ $\text{C}_{18}\text{H}_{22}$ “ statt „ $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ “.

S. 46 Unterschrift unter der letzten Formel „1-4-8-Tri-“ statt „1-4-8-Tetra“.

S. 181 Z. 7 v. o. Die Seitenkette der Formel des Prodigiosin ist abzuändern in



S. 189 Anm. 5, S. 192 Anm. 1, S. 194 Anm. 1 „Baumgartner“ statt „Baumgarten“.

S. 196 Z. 22 v. o. „Absorptionsbanden“ statt „Adsorptionsbanden“.

S. 196 Z. 26 v. o. „Absorptionsspektrum“ statt „Adsorptionsspektrum“.

S. 222 Z. 12 v. u. „1934“ statt „1924“.

S. 224 Z. 2 v. u. ist „dort in der Formel ein Druckfehler“ zu streichen.

Einleitung.

Im ersten Bande sind der Betrachtung der künstlichen organischen Farbstoffe eine Reihe allgemeiner Gesichtspunkte — insbesondere über Farbe und Konstitution — vorangestellt worden, welche sinngemäß auch für die natürlichen organischen Farbstoffe gelten. Denn die Natur bedient sich zur Darstellung farbiger Verbindungen der gleichen Atomgruppen, mit denen der Farbstoffchemiker im Laboratorium Moleküle aufbaut oder welche er in Moleküle einfügt. Hat doch die Synthese jeder organischen Verbindung als Vorbedingung die Erkenntnis, welche uns aus dem Studium der in der Natur vorkommenden organischen Stoffe erwachsen ist. Jedoch sind die Methoden, welche die Natur verwendet, andere und nur in wenigen Fällen ist es gelungen, den Schleier ein wenig zu lüften. Die Anordnung für die Darstellung der natürlichen Farbstoffe ist in der Weise erfolgt, daß die allgemeinen Grundsätze der Klassifizierung organischer Verbindungen soweit als möglich befolgt wurden. Hieraus ergaben sich in botanischer Hinsicht gewisse unvermeidbare Härten.

Die natürlichen Farbstoffe sind weniger in technischer Beziehung (schon mit Rücksicht auf die Entwicklung der Chemie der künstlichen Farbstoffe) interessant als hauptsächlich in biologischer Hinsicht. Die Beobachtungen der letzten Jahre haben wertvolle Zusammenhänge zutage gefördert.

Carotinfarbstoffe (Polyenfarbstoffe, Lipochrome)¹.

Zu den lebenswichtigen Farbstoffen, welche der Organismus der Säugetiere mit der Nahrung aufnimmt, und von denen einzelne als Vorstufen der Vitamine erkannt worden sind, gehören die Lipochrome² und Lyochrome. Der Name Lipochrome deutet auf das gemeinsame Vorkommen mit Fettstoffen hin, der Name Lyochrome auf die Wasserlöslichkeit.

Ältere Namen für die Carotinfarbstoffe sind: Luteine, Chromolipoide und Lipoxanthine. Der Name Polyenfarbstoffe bezieht sich auf die Zugehörigkeit zur Polyenreihe („en“ bedeutet eine Doppelbindung nach der Genfer Nomenklatur). Die Gegenüberstellung der wichtigsten Eigenschaften der Lipochrome und Lyochrome (über letztere siehe später) zeigt folgendes Bild³:

	Lyochrome	Lipochrome
Zusammensetzung	stickstoffhaltig	stickstofffrei
Löslichkeit	wasserlöslich	unlöslich in Wasser ⁴
Farbe der Lösungen	gelb bis orange	gelb bis rot
Fluorescenz	stark grün	schwachgelb bis grün ⁵
Prosthetisch gebunden an	Polysaccharid, Eiweiß	nur in den Farbstoffen des Hummers und anderen Crustaceen an Eiweiß
Säuren	sehr beständig	sehr empfindlich
Alkalien	empfindlich	beständig
Oxydationsmittel	sehr beständig	sehr empfindlich
biologische Beziehung zu	Vitamin B ₂ und Oxydationsferment	Vitamin A
Tagesdosis pro Ratte	5 γ Lactoflavin	5 γ α - oder β -Carotin; 2,5 γ β -Carotin

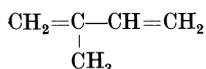
Die Carotine sind Vorstufen des A-Vitamin (Provitamine), die Lyochrome vermutlich Vorstufen von Oxydationsfermenten.

¹ Allgemeine Literatur: Ältere Werke: F. G. Kohl: Untersuchungen über das Carotin und seine physiologische Bedeutung in der Pflanze. Leipzig 1902. — M. Tswett: Die Chromophylle in der Pflanzen- und Tierwelt. Warschau 1910 (russ.). — R. Willstätter u. A. Stoll: Untersuchungen über Chlorophyll, Methoden und Ergebnisse. Berlin 1913. — R. Willstätter u. A. Stoll: Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin 1918. — L. S. Palmer: Carotinoids and related Pigments. New York 1922. — V. N. Lubimenko u. V. A. Brilliant: Färbung der Pflanzen. Leningrad 1924 (russ.); F. Mayer: Carotinoide in V. Meyer u. P. Jacobson: Lehrbuch der organischen Chemie, II, 5, 1, S. 164. Berlin und Leipzig 1929. — L. Zechmeister: Carotinoide höherer Pflanzen in Klein: Handbuch der Pflanzenanalyse. Berlin 1932. — E. Lederer: Les Caroténoïdes des Plantes. Paris 1934. — L. Zechmeister: Carotinoide. Berlin 1934. — H. Willstaedt: Bakterien und Pilzfarbstoffe, Carotinoide. Stuttgart 1934. —

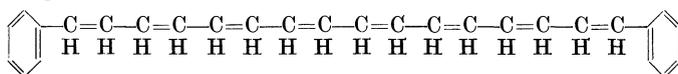
² Der Name Carotinoide ist von Tswett 1911 vorgeschlagen worden. Kuhn u. Grundmann [Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1880 (1932)] weisen darauf hin, daß Carotinoide nur die dem Carotin verwandten Farbstoffe sind; der Name Carotinfarbstoffe faßt Carotin selbst mit den Carotinoiden zusammen; über einen anderen nicht beachteten Vorschlag: Vogel, Stohl: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1066 (1933). Zur biologischen und chemischen Nomenklatur für die Carotinoide: Science (N. Y.) **79**, 488 (1934). — ³ Kuhn, György, Wagner-Jauregg: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1034 (1933). — ⁴ Eine Ausnahme bildet das Crocin des Safran, in dem das wasserunlösliche Crocetin glucosidisch gepaart ist. — ⁵ Carotin und Lycopin fluorescieren trotz widersprechender Literaturangaben, wenn auch schwach.

Schon frühzeitig haben sich Botaniker und Chemiker — von Berzelius an — mit den Carotinfarbstoffen beschäftigt und ein reichhaltiges Material über ihr Vorkommen, ihre physikalischen Eigenschaften und ihren Nachweis gesammelt. Erst Willstätter¹ und seinen Mitarbeitern gelang es, reine Individuen aus den Pflanzen zu isolieren und ihre Zusammensetzung festzulegen, wobei ersterer aber schon begründete später zur Wahrheit gewordene Zweifel an der Einheitlichkeit seiner Präparate äußerte. Die von ihm geschaffenen Methoden bilden heute noch die Grundlage der Forschung. Ein weiterer großer Fortschritt wurde durch Zechmeister² erzielt, der durch die katalytische Hydrierung des Carotin zeigte, „daß Carotin im wesentlichen aliphatische Struktur besitze“. Fast gleichzeitig kam Karrer³ zu solchen Vorstellungen beim Crocetin. Aber erst die inzwischen erfolgte Darstellung von künstlichen Polyenverbindungen mit aromatischen Resten am Anfang und Ende der Kette durch Kuhn⁴ und ihre Ähnlichkeit mit Carotin⁵, ferner die Untersuchung der Absorption und das Verhalten gegen Benzopersäure und Chlorjod⁶ gab den Anstoß, den Carotinfarbstoffen Polyenstruktur zuzuweisen. In den letzten Jahren ist dann insbesondere durch Karrer, Kuhn und auch Zechmeister die Chemie der Carotinfarbstoffe in den wesentlichen Punkten geklärt worden.

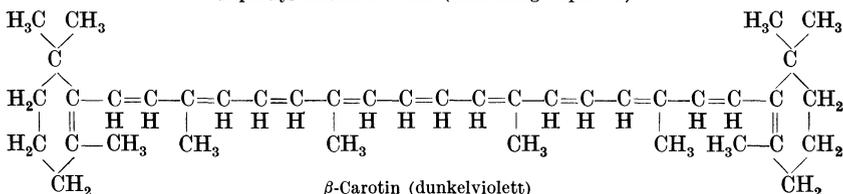
Die Unterschiede zwischen den künstlichen und natürlichen Polyenen sind nicht groß. Die Natur baut aus Isopren:



Kohlenwasserstoffe und Abkömmlinge auf, so kommt es, daß man einerseits an Stelle einfacher Methinketten Methylseitenketten in 1-5-Stellung findet, wie dieses dem Aufbauelement des Isopren entspricht. Die Endstellen der natürlichen Polymethine sind andererseits durch Terpenringe aus Isopren, Methyl- oder Carbonylgruppen stabilisiert, während die Polyene von Kuhn Phenylreste tragen. Ein Vergleich beider zeigt die Ähnlichkeit:



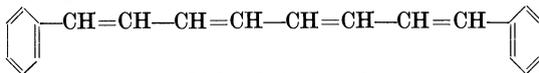
Diphenyl-hexadeca-octaen (bläustichig kupferrot)



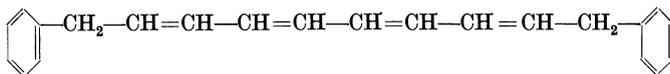
β -Carotin (dunkelviolet)

¹ Willstätter, Mig: Liebigs Ann. **355**, 1 (1907); vgl. auch Zechmeister: Die Forschungen Richard Willstätters auf dem Gebiete der Carotinoide. Naturwiss. **20**, 608 (1932). — ² Zechmeister, v. Cholnoky, Vrabély: Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 566 (1928); vgl. auch Liebermann, Mühle: Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 1653 (1915); Herzig, Faltis: Monatsh. Chem. **35**, 997 (1914). — ³ Karrer, Salomon: Helvet. chim. Acta **11**, 87, 116, 123, 144 (1928). — ⁴ Kuhn, Winterstein: Helvet. chim. Acta **11**, 87, 116, 123, 144 (1928). — ⁵ Am 22. 4. 1927 hatte R. Kuhn bereits auf die Ähnlichkeit des Carotin mit den Polyenen hingewiesen. — ⁶ Pummerer, Rebmann: Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1099 (1928).

Danach beruht die Farbe der Carotinfarbstoffe auf einer langen Reihe konjugierter Doppelbindungen. Die Unbeständigkeit der Verbindungen mit Polyenkettensystemen ist bei den künstlichen wie natürlichen Polyenen durch stabile Reste abgefangen. Wie wichtig die fortlaufende Konjugation ist, geht daraus hervor, daß z. B.

Diphenyloctatetraen¹

grünstichig chromgelb ist,



Dibenzylloctatetraen

dagegen farblos. Auch die Verwandlung von Bixin in das Dihydrobixin (Bixin trägt als Endreste Carboxylgruppen) bewirkt Farbaufhellung von Rot nach Gelb².

Eine den Polyenkettensystemen angeschlossene Carboxyl- oder Phenylgruppe entspricht einem Zuwachs³ von annähernd 1½ aliphatischen Doppelbindungen in bezug auf Farbvertiefung. Die obige Formel des β-Carotin zeigt aber, daß die beiden mittleren Methylseitenketten nicht in 1-5-Stellung:



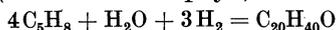
sondern in 1-6-Stellung zueinander stehen, wodurch die Farbstoffe einen symmetrischen Bau erhalten. Man muß daher annehmen, daß zwei Isoprenreste in der folgenden Weise zusammentreten:



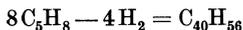
Abkömmlinge des Isopren könnten sich in der Pflanze auf dreierlei Art bilden:

1. durch unmittelbare Addition der C₅H₈-Reste, die zu Terpenen führt; so könnte man sich die Bildung der „Eckpfeiler“, soweit sie Terpenkohlenwasserstoffreste sind, erklären;

2. durch Addition und gleichzeitige Hydrierung⁴, wie sie bei der Bildung des Phytol (s. unter Chlorophyll) anzunehmen ist:



3. durch Addition und Dehydrierung, wobei Polyenkettensystemen mit konjugierten Doppelbindungen entstehen⁵:



Die Bildung der Carotinfarbstoffe mit 40 Kohlenstoffatomen könnte über das Phytol erfolgen, jedoch haben einzelne Untersuchungen⁶ gezeigt, daß die in den Pflanzen vorhandene Phytolmenge nicht ausreicht.

¹ Kuhn, Winterstein: Helvet. chim. Acta 11, 123 (1928). — ² Karrer, Helfenstein, Widmer, van Itallie: Helvet. chim. Acta 12, 741 (1929). — ³ Kuhn, Winterstein: Helvet. chim. Acta 12, 899 (1929). — ⁴ Willstätter, E. W. Mayer, Hüni: Liebigs Ann. 378, 73 (1910). — ⁵ Kuhn, Winterstein, Helvet. chim. Acta 11, 427 (1928). — ⁶ Kuhn, Brockmann: Z. physiol. Chem. 206, 41 (1932). — Kuhn, Grundmann: Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1886 (1932).

Weiter ist bei den Polyenen cis- und trans-Isomerie möglich, bisher sind aber nur in 2 Fällen in Pflanzen Isomere aufgefunden worden; meist scheint die stabile Transform¹ vorzuherrschen.

Bis jetzt sind in der Natur angetroffen worden:

1. Kohlenwasserstoffe.
2. sauerstoffhaltige Verbindungen.
 - a) solche mit Hydroxylgruppen oder Ketogruppen in den Terpenresten.
 - b) solche mit Carboxylgruppen.
 - c) solche mit noch unbekannter Funktion des Sauerstoffatom.

Die Verbindungen vom Typus 2a und wohl vorläufig auch 2c werden unter dem Sammelnamen Xanthophylle zusammengefaßt. Es sind bis jetzt bekannt:

Kohlenwasserstoffe: α -Carotin, β -Carotin, γ -Carotin und δ -Carotin (bis jetzt nur spektralanalytisch nachgewiesen) mit der Formel $C_{40}H_{56}$.

Lycopin $C_{40}H_{56}$.

Sauerstoffhaltige Verbindungen:

Gruppe a und c

Astacin $C_{40}H_{48}O_4$
 Rhodoxanthin $C_{40}H_{50}O_2$
 Kryptoxanthin $C_{40}H_{56}O$
 Rubixanthin $C_{40}H_{56}O$
 Lutein $C_{40}H_{56}O_2$
 Zeaxanthin $C_{40}H_{56}O_2$
 Flavoxanthin $C_{40}H_{56}O_3$
 Violaxanthin $C_{40}H_{56}O_4$
 Taraxanthin $C_{40}H_{56}O_4$
 Fucoxanthin $C_{40}H_{54}O_6$ oder $C_{40}H_{56}O_6$
 Capsanthin $C_{40}H_{58}O_3$
 Capsorubin $C_{40}H_{58}O_4 (\pm H_2)$

Gruppe b

Crocetin $C_{20}H_{24}O_4$
 Bixin $C_{25}H_{30}O_4$
 Azafrin $C_{27}H_{38}O_4$

Kuhn und Winterstein² nehmen an, daß auch der natürlichen Bildung der niedriger molekularen Polyencarbonsäuren z. B. bei Crocetin das Auftreten eines Carotinfarbstoffes mit 40 Kohlenstoffatomen vorangehe, welcher erst sekundär unter Verlust von Kettenteilen zu einer Polyensäure abgebaut wird. Über die Form, in welcher die Carotinfarbstoffe in der Pflanze vorhanden sind, ist abgesehen von dieser Annahme zu sagen, daß die Farbstoffe mit Hydroxylgruppen vielfach mit Fettsäuren verestert sind. Man bezeichnet solche Ester wegen des niedrigen Schmelzpunktes und der Konsistenz der Krystalle als Farbwachse³. Zuerst wurde das Physalien, der Farbstoff der Judenkirsche als Farbwachs erkannt und zwar als der Dipalmitinsäureester³ des Zeaxanthin. Auch Estergemische aus verschiedenen Säuren sind anzutreffen z. B. beim Capsanthin⁴. Andererseits liegt das Crocetin, der

¹ Kuhn, Winterstein: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 646 (1932). — ² Kuhn, Winterstein: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 646 (1932); **67**, 344 (1934). — Kuhn, Brockmann: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 894 (1932). — Kuhn, Grundmann: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1880 (1932). — Kuhn, Deutsch: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 883 (1933). — ³ Kuhn, Winterstein, Kaufmann: Naturwiss. **18**, 418 (1930); Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1489 (1930). — Zechmeister, v. Cholnocky: Z. physiol. Chem. **189**, 159 (1930); Liebigs Ann. **481**, 42 (1930). — ⁴ Zechmeister, v. Cholnocky: Liebigs Ann. **509**, 269 (1934).

Farbstoff des Safran als Digentiobiosid¹ vor also als Glucosid, der einzige bisher bekannte Fall eines Glucosides.

Über die Bildung² der Carotinfarbstoffe in der Pflanze weiß man sonst wenig, es scheint, daß die Synthese im Dunkeln verlaufen kann, wie das Beispiel der Mohrrübe beweist. Ob unter Lichtabschluß entwickelte, chlorophyllfreie sog. etoilierte Blätter Carotinfarbstoffe enthalten, ist beim Bohnenblatt verneint, beim Maisblatt bejaht worden³. Über die Anschauungen, welche man über die Farbstoffe der herbstlichen Blätter hat (Vergilben), wird später bei den Xanthophyllen berichtet.

Reifende Früchte verdanken den Farbumschlag von Grün nach Gelb oder Rot manchmal nur dem Verschwinden des Chlorophyll, welches vorhandenen Carotinfarbstoff verdeckt z. B. bei den Bananen; vielfach verschwinden zunächst nicht nur Chlorophyll, sondern auch Carotinfarbstoffe, so daß man eine fast farblose Phase feststellen kann, worauf erneute Bildung der Carotinfarbstoffe eintritt. Licht, Luftsauerstoff, Temperatur und Enzyme sind die treibenden aber offenbar in der Wirkung ungleichen Kräfte. Sauerstoffbedarf wurde wiederholt festgestellt, Überschreiten einer gewissen Temperatur z. B. bei der Tomate läßt diese nicht rot, sondern gelb werden. Die Rolle der Carotinfarbstoffe bei dem pflanzlichen Stoffwechsel ist nicht klargestellt, möglicherweise kommt Lichtschutz in Frage.

Die im tierischen Organismus⁴ aufgefundenen Carotinfarbstoffe scheinen mit Ausnahme des Astacin alle pflanzlichen Ursprunges zu sein. In vielen Teilen des Körpers sind sie anzutreffen. Der Zusammenhang zwischen Carotin und Vitamin wird beim Carotin selbst erörtert.

In der Pflanze⁵ findet man die Carotinfarbstoffe als Bestandteile der im Plasma eingebetteten Chromatophoren, in den grünen ist ihre Farbe durch Chlorophyll verdeckt, in den chlorophyllfreien erscheint gelbe bis rote Farbe. Meist ist der Farbstoff in Lipoiden kolloid gelöst oder mit Fettstoffen vermengt oder als Farbwachs vorhanden, seltener in Krystallform (Mohrrübe). Typisch sind die Absorptionsspektren⁶, welche vielfach wesentliche Dienste bei der Erforschung geleistet haben, ebenso wie die Bestimmung des Gehaltes in Lösungen mittels colorimetrischer Methoden⁷.

Zur Abscheidung des Farbstoffes (geringe Mengen mit viel Ballaststoffen sind hier typisch) dient die Entmischungsmethode, welche zuerst von Stokes 1864 angegeben und von Willstätter⁸ in seinen klassischen

¹ Karrer, Miki: *Helvet. chim. Acta* **12**, 985 (1929). — ² Vgl. die Zusammenstellung bei Zechmeister in Klein: *Handbuch der Pflanzenanalyse*, III, 2, S. 1245, der auch das folgende im wesentlichen entnommen ist, ferner Zechmeister: *Carotinoide* S. 21. — ³ R. Willstätter u. A. Stoll: *Assimilation der Kohlensäure*, S. 134. — ⁴ Literatur bei Zechmeister: in Klein: *Handbuch der Pflanzenanalyse*, III, 2, S. 1245; ferner Zechmeister: *Carotinoide* S. 272. — ⁵ Nachweis siehe Zechmeister in Klein: *Handbuch der Pflanzenanalyse* III, 2, S. 1255 und Zechmeister: *Carotinoide* S. 78; berühmt ist die kornblumenblaue Färbung, welche die Farbstoffe mit konzentrierter Schwefelsäure geben (Marquardt 1835); die Reaktion ist aber nicht ganz spezifisch, ebenso wie die Reaktion mit Antimontrichlorid (Carr-Pricesche Reaktion). — ⁶ Vgl. hierzu Bd. I, S. 9 und insbesondere S. 14. — ⁷ Kuhn, Brockmann: *Z. physiol. Chem.* **206**, 41 (1932), und zwar S. 51. — ⁸ R. Willstätter u. A. Stoll: *Untersuchungen über Chlorophyll*, S. 154, 231; dort sind z. B. genannt Borodin, Kraus und Sorby; ferner Kuhn, Brockmann: *Z. physiol. Chem.* **206**, 41 (1932).

Arbeiten ausgebaut wurde. Danach verteilt man den Farbstoff zwischen zwei miteinander nicht mischbaren Lösungsmitteln ungleich, als solche wählt man 70—90%igen Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton als untere Flüssigkeitsschicht, als obere Petroläther, Benzin oder Äther. So gehen die Kohlenwasserstoffe und Farbwachse in die obere Schicht, während hydroxylhaltige Farbstoffe in der unteren Schicht verbleiben.

Man nennt bei der Verteilungsprobe z. B. Benzin/90%iger Methylalkohol im Alkohol (unten) bleibend: hypophasisch, im Benzin (oben) bleibend epiphasisch¹.

Die weitere Reinigung der Farbstoffe, namentlich die Zerlegung von Isomerenmischungen, aber auch die Trennung von nahestehenden Individuen ist nur möglich mit Hilfe der chromatographischen Adsorptionsmethode², das ist ein Durchtropfenlassen der Lösungen durch eine Säule eines Adsorptionsmittel, wobei man je nach der Adsorptionskraft der einzelnen Verbindungen verschiedene Zonen erhält. Man zerschneidet dann die Säule und trennt so die einzelnen Farbstoffe. Ein Farbstoff kann erst dann als einheitlich gelten, wenn er bei der chromatographischen Analyse sich nicht mehr zerlegen läßt³. Bei veresterten Polyenalkoholen hängt die Adsorptionsaffinität⁴ nicht nur von dem Grad der Ungesättigtheit des Polyenmoleküles ab, sondern noch von dem Einfluß der Acylgruppe. Verestert man ein Gemisch von Polyenalkoholen künstlich mit einer bestimmten Fettsäure, so gelingt die chromatographische Trennung in jedem bisher untersuchten Falle. Möglicherweise wird die Aufteilung von natürlichem Farbwachs dadurch verzögert, daß die Kettenlängen der sauren Bestandteile ungleich sind, auch können ungesättigte Säurereste Störungen verursachen. Man kann deshalb das Polyenwachs verseifen und mit einer einheitlichen Säure wieder esterifizieren und dann die chromatographische Analyse durchführen (z. B. bei Capsanthin geschehen).

Die Ermittlung der Konstitution der Carotinfarbstoffe erfolgt einmal durch die Ermittlung der Zahl der Doppelbindungen und zwar durch Hydrierung⁵, durch Anlagerung von Halogen⁶, wobei festgestellt wurde, daß Chlorjod fast immer alle Doppelbindungen^{7, 8}, im Gegensatz zu z. B. Brom erfaßt, ferner durch Sauerstoffaddition mit Benzopersäure⁸. Weiter stellt man Hydroxylgruppen nach der Methode von Zerewitinoff⁹ fest, Methoxygruppen mittels der Zeiselschen Methode, Carboxylgruppen durch Titration¹⁰; Methylseitenketten können mittels Oxydation

¹ Kuhn, Lederer, Deutsch: Z. physiol. Chem. **220**, 229 (1933). — Trennungsgang bei Kuhn, Brockmann: Z. physiol. Chem. **206**, 41 (1932). — ² Tswett: Ber. dtsh. bot. Ges. **24**, 316, 384 (1906); **29**, 630 (1911). — Kuhn, Lederer: Naturwiss. **19**, 306 (1931); Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 1349 (1931). — Kuhn, Winterstein, Lederer: Z. physiol. Chem. **197**, 141 (1931). — Kuhn, Brockmann: Z. physiol. Chem. **200**, 255 (1931); ausführliche Darstellung: Winterstein, Stein: Z. physiol. Chem. **220**, 247, 263 (1933); dort die Adsorptionsreihe der Carotinfarbstoffe. — ³ Kuhn, Lederer: Z. physiol. Chem. **200**, 108 (1931). — ⁴ Zechmeister, v. Cholnoky: Liebigs Ann. **509**, 269 (1934). — ⁵ Katalytische Mikrohydrierung: Kuhn, Möller: Angew. Chem. **47**, 145 (1934). — ⁶ Vgl. z. B. Zechmeister, Tuzson: Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2226 (1929). — ⁷ Pummerer, Rebmann: Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1099 (1928). — ⁸ Pummerer, Rebmann, Reindel: Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1411 (1929). — ⁹ Methodik bei Karrer, Wehrli, Helfenstein: Helvet. chim. Acta. **13**, 268 (1930). — ¹⁰ Vgl. z. B. Kuhn, Winterstein, Wiegand: Helvet. chim. Acta **11**, 716 (1928).

durch Kaliumpermanganat¹ in alkalischer Lösung, besser durch Chromsäure² in Form von Essigsäure nachgewiesen werden. Mit Chromsäure kann man auch größere Spaltstücke³ erfassen, wobei ein besonderes Verfahren⁴ zu diesem Zweck ausgearbeitet wurde. Ferner hat man aus Polyenen, welche Ringsysteme enthalten, mittels Kaliumpermanganat charakteristische Abbauprodukte und zwar aliphatische Säuren⁵ (Dimethylmalonsäure, α - α -Dimethylbernsteinsäure, Geronsäure und Isogeron-säure) erhalten, welche wertvollen Einblick in die Konstitution geben. Endlich läßt sich der Abbau mit Ozon durchführen, wobei kleinere⁶ und größere⁷ Spaltstücke^{5, 7} gewonnen wurden.

Die thermischen Veränderungen von Carotinfarbstoffen sind mannigfaltig und spielen sich meistens gleichzeitig auf folgende Weise⁸ ab:

1. Cyclisierung ohne Abbau (z. B. Tricyclrocetin⁸).
2. Bildung einkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe (Toluol, m-Xylol)⁹.
3. Bildung einkerniger aromatischer Carbonsäuren (m-Toluylsäure aus den Enden der Ketten der Carotinoidcarbonsäuren z. B. bei Bixin und Azafrin¹⁰).
4. Bildung zweikerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe¹¹ (2-6-Dimethylnaphthalin) aus entsprechend größeren Bruchstücken der Kette unter gleichzeitiger Dehydrierung.
5. Vereinigung endständiger Gruppen⁸, die nach Schema 2 auftreten (Kettenverkürzung).

Allerdings sind hier die Ausbeuten sehr gering.

Auch die Synthese hat der Konstitutionsbestimmung gedient: So ist z. B. das Perhydronorbixin¹² und das Perhydrocrocin¹³ und ein Abbau-produkt¹⁴ des letzteren synthetisiert worden.

Carotin. Zuerst hat Berzelius¹⁵ aus herbstlichem Laub einen gelben Farbstoff gewonnen, den er Blattgelb oder Xanthophyll nannte. Aber auch in den grünen Blättern begleiten große Mengen gelber Verbindungen das Chlorophyll. Arnaud¹⁶ hat in den Jahren 1885—1887 einen

¹ Kuhn, Winterstein, Karlowitz: *Helvet. chim. Acta* **12**, 64 (1929). — Mikrobestimmung von Acetyl-, Benzoyl- und C-Methylgruppen: Kuhn, Roth: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **66**, 1274 (1933). — ² Kuhn, L'Orsa: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **64**, 1732 (1931); *Z. angew. Chem.* **44**, 847 (1931). — Kuhn, Roth: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **66**, 1274 (1933). — Kuhn, Livada: *Z. physiol. Chem.* **220**, 235 (1933). — ³ Kuhn, Brockmann: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **65**, 894 (1932); **67**, 885 (1934). — Kuhn, Grundmann: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **65**, 898 (1932). — ⁴ Kuhn, Brockmann: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **66**, 1319 (1933). — ⁵ Vgl. z. B. Karrer, Helfenstein, Wehrli, Wettstein: *Helvet. chim. Acta* **13**, 1084 (1930). — Karrer, Morf: *Helvet. chim. Acta* **14**, 1033 (1931). — ⁶ Vgl. z. B. Karrer, Bachmann: *Helvet. chim. Acta* **12**, 285 (1929). — ⁷ Karrer, Morf, v. Krauß, Zubry: *Helvet. chim. Acta* **15**, 490 (1932). — ⁸ Kuhn, Winterstein: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **66**, 1733 (1933). — ⁹ Vgl. z. B. van Hasselt: *Chem. Weekbl.* **6**, 480 (1909). — Kuhn, Brockmann: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **65**, 1873 (1932); **66**, 429 (1933). — ¹⁰ Kuhn, Winterstein: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **65**, 1873 (1932). — ¹¹ Kuhn, Winterstein: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **66**, 429 (1933); vgl. auch Kuhn, Deutsch: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **65**, 43 (1932). — ¹² Karrer, Benz, Morf, Raudnitz, Stoll, Takahashi: *Helvet. chim. Acta* **15**, 1399 (1932). — ¹³ Karrer, Benz, Stoll: *Helvet. chim. Acta* **16**, 297 (1933). — ¹⁴ Karrer, Lee: *Helvet. chim. Acta* **17**, 543 (1934). — ¹⁵ Berzelius: *Liebigs Ann.* **21**, 257 (1837). — ¹⁶ Arnaud: *C. r. Acad. Sci. Paris* **100**, 751 (1885); **102**, 1119, 1319 (1886); **104**, 1293 (1887); **109**, 911 (1889); *Bull. Soc. chim. France* **48**, 64 (1887).

krystallisierten Chlorophyllbegleiter untersucht und gefunden, daß dieser wahrscheinlich mit dem Farbstoff der Möhre (*Daucus carota*) identisch ist. Auch Hansen¹ hat die Übereinstimmung vermutet und Monteverde¹ hat sie bestätigt. Carotin wurde aus der Mohrrübe zuerst von Wackenroder¹ gewonnen und von Zeise² näher beschrieben. Endlich hat sich noch Husemann³ mit Carotin insbesondere analytisch beschäftigt. Willstätter und Mie^g¹ haben dann ein reines Präparat mit der richtigen Formel $C_{40}H_{56}$ beschrieben. Als Schmelzpunkt geben sie 174° an, es hat sich aber bei der weiteren Forschung gezeigt, daß solches Carotin ein Isomerengemisch ist. Mit Hilfe der in der Einleitung geschilderten Methoden lassen sich folgende Isomere in reiner Form darstellen:

1. α -Carotin⁴. Es bildet violette Prismen vom Smp. 187 — 188° , hat die Konstante $(\alpha) \frac{18}{Cd} = + 380^{\circ}$ (Benzol) und das Absorptionsspektrum 478 — $447,5$ — $423 m\mu$ (Benzin Sdp. 70 — 80°).

2. β -Carotin⁴. Es bildet dunkelviolette Prismen vom Smp. 184° , hat die Konstante $(\alpha) \frac{20}{Cd} = \pm 0^{\circ}$ (Benzol) und das Absorptionsspektrum $483,5$ — 452 — $424 m\mu$ (Benzin Sdp. 70 — 80°).

3. γ -Carotin⁵. Es bildet violette Prismen vom Smp. 178° , hat die Konstante $(\alpha) \frac{20}{Cd} = \pm 0^{\circ}$ (Benzol) und das Absorptionsspektrum 495 — 462 — $431 m\mu$ (Benzin Sdp. 70 — 80°).

Die drei Carotine finden sich: β -Carotin vielfach fast allein in der Natur, α - und γ -Carotin im Gemisch mit β -Carotin. Mit γ -Carotin ist der Farbstoff identisch, welchen Winterstein und Ehrenberg^{6, 7} in *Convallaria majalis*, dem Maiglöckchen fanden; der gleiche Farbstoff befindet sich auch in den Früchten von *Gonocaryum pyriforme* und *obovatum* neben dem δ -Carotin⁷, das bisher nur spektroskopisch nachgewiesen werden konnte (526 — 490 — $457 m\mu$ in Schwefelkohlenstoff).

Die durchschnittliche Zusammensetzung⁸ untersuchter Carotinpräparate ist 15% α -, 85% β - und $0,1\%$ γ -Carotin, ein Bild der Leistungsfähigkeit der chromatographischen Analyse.

¹ Willstätter, Mie^g: Liebigs Ann. **355**, 1 (1907) oder R. Willstätter und A. Stoll: Untersuchungen über Chlorophyll, S. 23; dort die Literatur. — ² Heise: Liebigs Ann. **62**, 380 (1847). — ³ Husemann: Liebigs Ann. **117**, 200 (1861); Arch. Pharmaz. 2. Reihe **129**, 30 (1867). — ⁴ Kuhn, Lederer: Naturwiss. **19**, 306 (1931); Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 1349 (1931). — Kuhn, Lederer: Z. physiol. Chem. **200**, 246 (1931). — Kuhn, Brockmann: Z. physiol. Chem. **200**, 255 (1931). — Karrer, Helfenstein, Wehrli, Pieper, Morf: Helvet. chim. Acta **14**, 614 (1931). — Rosenheim, Starling: Meeting Biochem. Soc. Oxford, 16. Mai 1931. — Karrer, Walker: Helvet. chim. Acta **16**, 641 (1933). — Brockmann: Z. physiol. Chem. **216**, 245 (1933). — Zechmeister, Tuzson: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 154 (1934). — ⁵ Kuhn, Brockmann: Naturwiss. **21**, 44 (1933); Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 407 (1933); vgl. van Stolk, Guilbert, Péneau: Chim. et Ind. **27**, Sonder-Nr., 3 bis 550 (1932). — ⁶ Winterstein, Ehrenberg: Z. physiol. Chem. **207**, 25 (1932). — Winterstein: Z. physiol. Chem. **215**, 51 (1933); vgl. auch Lubimenko: Rev. gén. Bot. **25**, 474 (1914). — ⁷ Winterstein: Z. physiol. Chem. **219**, 249 (1933). — ⁸ Kuhn, Brockmann: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 407 (1933).

Die in der älteren Literatur als Erythrophyll¹, Chrysophyll², Etiolin³ und Xanthocarotin⁴ aufgeführten Verbindungen sind wahrscheinlich Carotinpräparate, nicht aber das Chrysophyll von Hartsen⁵, das als Xanthophyll anzusprechen ist.

Die Trennung der Carotine ist durchgeführt worden: durch fraktionierte Krystallisation⁶, durch fraktionierte Fällung mit Jod⁷, durch chromatographische Analyse mit Fasertonerde⁷, mit Fullererde⁸, mit Calciumhydroxyd⁹ und mit hochaktiviertem Aluminiumoxyd¹⁰.

Isocarotin¹¹, Smp. 192—193⁰, violette Prismen mit Absorptionsbanden 543—504—472 $m\mu$ (Schwefelkohlenstoff) entsteht aus dem Tetraiodid des β -Carotin durch Stehenlassen in Benzol, Schwefelkohlenstoff oder Aceton und Schütteln der Lösung mit Thiosulfatlösung, ist also ein künstliches Produkt. Die Umwandlung vollzieht sich in 10—20 Minuten. Die Elementaranalysen stimmen auf $C_{40}H_{56}$, schließen aber nahe Verwandte wie $C_{40}H_{54}$ nicht aus. Das Isocarotin erweist sich bei der chromatographischen Analyse als einheitlich.

Über die physikalischen Eigenschaften der Carotine ist zu sagen, daß die Farbstoffe ein großes Krystallisationsvermögen besitzen. Die Farbe der verdünnten Carotinlösungen ist in den meisten Lösungsmitteln gelb, wässerigen Bichromatlösungen ähnlich, konzentriertere Lösungen sind tief orangefarbig. Chemisch kommt der Charakter eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes zum Ausdruck durch die allmähliche Ausbleichung¹² der Krystalle an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff, dabei tritt ein schwacher Geruch nach Jonon auf.

Die Konstitution und das Verhältnis der Isomeren zueinander hat sich folgendermaßen ermitteln lassen: Die Hydrierung¹³ des Carotin, zuerst noch an Isomerenmischen ausgeführt, ergab die Aufnahme von 22 Wasserstoffatomen und ein Reaktionsprodukt von der Zusammensetzung $C_{40}H_{78}$, während Benzopersäure¹⁴ nur 8 Doppelbindungen und Chlorjod 8—11^{1/2} Doppelbindungen anzeigt. Letztere Verfahren geben daher mit Vorsicht zu verwertende Ergebnisse. Später ist dann noch der Versuch z. B. für reines β -Carotin¹⁵ wiederholt worden und auch die

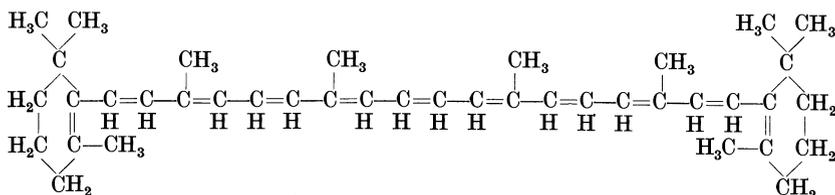
¹ Bougarel: Bull. Soc. chim. France **27**, 442 (1877). — ² Schunck: Proc. roy. Soc., Lond. **44**, 448 (1888). — ³ Pringsheim: Untersuchungen über Chlorophyll, I. Abt. Berlin 1874. — ⁴ Tschirch: Ber. dtsh. bot. Ges. **14**, 76 (1896); **22**, 414 (1904). — ⁵ Hartsen: Arch. Pharmaz. 3. Reihe **7**, 136 (1875). — ⁶ Kuhn, Helfenstein, Wehrli, Pieper, Morf: Helvet. chim. Acta **14**, 614 (1931). — ⁷ Kuhn, Lederer: Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 1349 (1931). — ⁸ Kuhn, Brockmann: Z. physiol. Chem. **200**, 255 (1931). — ⁹ Karrer, Schöpp: Helvet. chim. Acta **16**, 625 (1933). — ¹⁰ Kuhn, Brockmann: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 407 (1933). — ¹¹ Kuhn, Lederer: Naturwiss. **19**, 306 (1931); Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 637 (1932). — Karrer, Schöpp, Morf: Helvet. chim. Acta **15**, 1158 (1932). — ¹² Willstätter, Escher: Z. physiol. Chem. **64**, 47 (1910). — v. Euler, Karrer, Rydbom: Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2445 (1929); reine Präparate sind länger haltbar als unreine. — ¹³ Zechmeister, v. Cholnoky, Vrábely: Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 566, 1534 (1928). — ¹⁴ Pummerer, Rebmann: Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1099 (1928). — ¹⁵ Zechmeister, v. Cholnoky, Vrábely: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 123 (1933); hierzu die nicht stichhaltigen Einwände von J. H. C. Smith: J. of biol. Chem. **96**, 35 (1932); vgl. auch Karrer, Helfenstein, Wehrli, Pieper, Morf: Helvet. chim. Acta **14**, 614 (1931), und zwar S. 623. — Karrer, Schöpp, Morf: Helvet. chim. Acta **15**, 1158 (1932), und zwar S. 1161, sowie J. H. C. Smith: J. of biol. Chem. **102**, 157 (1933), wo der Versuchsfehler zugegeben ist.

Mit dieser Formulierung lassen sich aber folgende Tatsachen nicht vereinigen:

1. Aus Kohlenstoffring I der Carotinformel müßte bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pentan-2-2-5-tricarbonsäure (II) oder Butan-2-2-4-tricarbonsäure (III) entstehen:



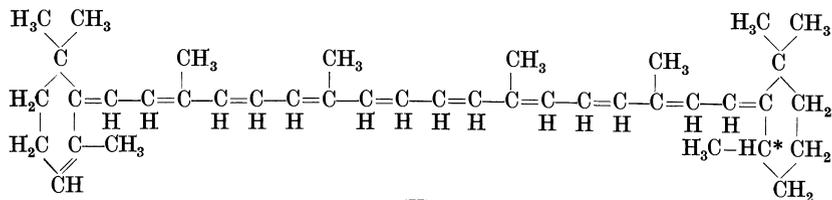
2. Die Carotinformel¹ verlangt für den Abbau mit Kaliumpermanganat 5—5¹/₂ Mol Essigsäure, tatsächlich entstehen nur 4,4 Mol, für den Abbau mit Chromsäure verlangt die Formel 7 Mol Essigsäure, tatsächlich werden nur 6 Mol erhalten². Es hat sich daraus die Notwendigkeit ergeben, die Lycopinformel (s. dort) und die Carotinformel an beiden Enden symmetrisch anzuordnen, so daß zwei Methylseitenketten in 1-6-Stellung statt in 1-5-Stellung zu stehen kommen und zwar in der Mitte. Diese Auffassung ist beim Lycopin noch näher begründet.



Carotin, spätere Formel für β -Carotin (I)

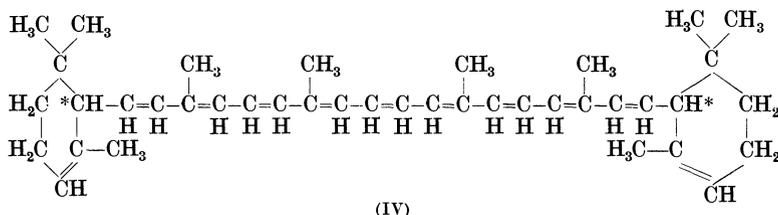
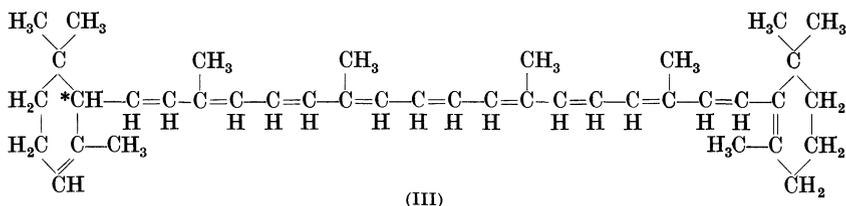
1-18-Bis-(2-2-6-trimethylcyclohexen-(6)-yl)-3-7-12-16-tetramethyl-octadecanonaen

Eine neue Schwierigkeit tauchte auf, als festgestellt wurde, daß Carotin aus Isomeren besteht, und zwar ist α -Carotin optisch aktiv, β -Carotin optisch inaktiv. Danach kann man β -Carotin die Formel (I) zuerteilen³, welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom aufweist. Es lassen sich nun drei weitere Formeln aufstellen, welche optische Isomerie gestatten.



(II)

¹ Die obige Lycopinformel verlangt 5¹/₂—6 Mol Essigsäure, tatsächlich entstehen nur 4,2—4,6 Mol: Karrer, Helfenstein, Wehrli: Helvet. chim. Acta **13**, 88 (1930). — ² Für die Lycopinformel werden verlangt 8 Mol Essigsäure, erhalten werden nur 6 Mol. — ³ Karrer, Helfenstein, Wehrli, Pieper, Morf: Helvet. chim. Acta **14**, 614 (1931), dort auch die Widerlegung der Auffassung von J. H. C. Smith: J. of biol. Chem. **90**, 596 (1931). Die Konstitution von γ -Carotin und Isocarotin wird später erörtert.

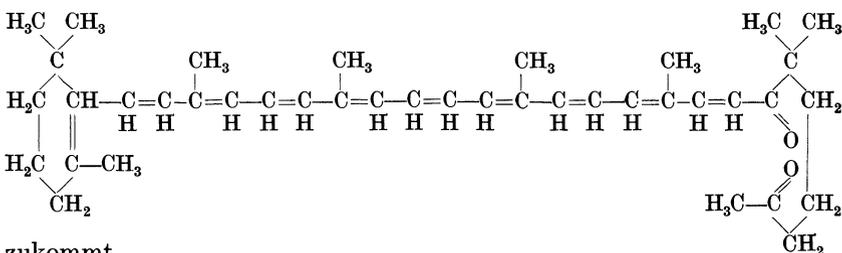


Beim oxydativen Abbau mit Kaliumpermanganat müssen die vier Isomeren I, II, III und IV die gleichen Abbauprodukte, nämlich α - α -Dimethylglutarsäure, α - α -Dimethylbernsteinsäure und Dimethylmalonsäure geben, I und III mit Ozon Geronsäure, III und IV mit Ozon Isogeronsäure (näheres darüber später).

Die Formel I für β -Carotin ist weiter sichergestellt durch den Abbau¹ eines völlig reinen optisch inaktiven Präparates von β -Carotin mit Ozon, das eine solche Menge Geronsäure ergab, daß sie annähernd zwei β -Iononringen entspricht.

Schließlich ist es gelungen, durch schonende Anwendung der Chromsäure solche Oxydationsprodukte² des β -Carotin

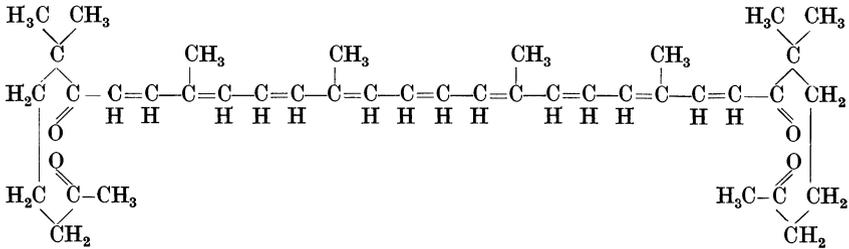
zu fassen, die nur durch den Angriff des Oxydationsmittels an den ständigen Doppelbindungen des konjugierten Systems entstanden sind. Man erhält so bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen unter Beobachtung bestimmter Vorsichtsmaßregeln mit einer auf 3/2 Sauerstoffatome berechneten Chromsäuremenge das Semi- β -carotinon $C_{40}H_{56}O_2$, carmoisinrote, viereckige Blättchen vom Smp. 118—119°, dem die Formel:



zukommt.

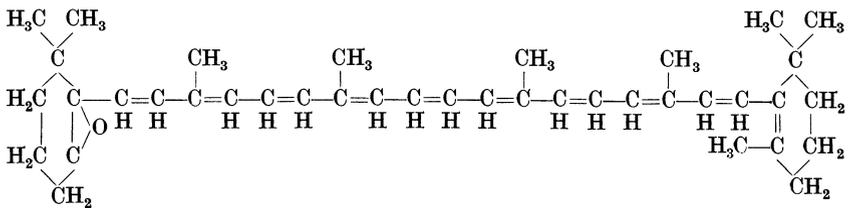
¹ Karrer, Morf: Helvet. chim. Acta 14, 1033 (1931); vgl. auch Pummerer, Rebmann, Reindel: Ber. deutsch. chem. Ges. 64, 492 (1931). — ² Kuhn, Brockmann: Ber. deutsch. chem. Ges. 65, 894 (1932); 66, 833, 1319 (1933); vgl. auch Kuhn, Brockmann: Z. physiol. Chem. 213, 1 (1932).

Es bildet ein Monoxim, also tritt nur eine Ketogruppe ein. Durch weitere vorsichtige Oxydation läßt sich Semi- β -carotinon in β -Carotinon $C_{40}H_{56}O_4$, karmoisinrote Blättchen vom Smp. 174—175°, Absorptionsbanden 538—499—466 $m\mu$ (Schwefelkohlenstoff) überführen, das auch durch unmittelbare Oxydation von β -Carotin mit einer auf vier Sauerstoffatome berechneten Chromsäuremenge erhalten wird. Die Konstitution des β -Carotinon läßt sich durch folgende Formel ausdrücken:



Diese Verbindung bildet ein Dioxim.

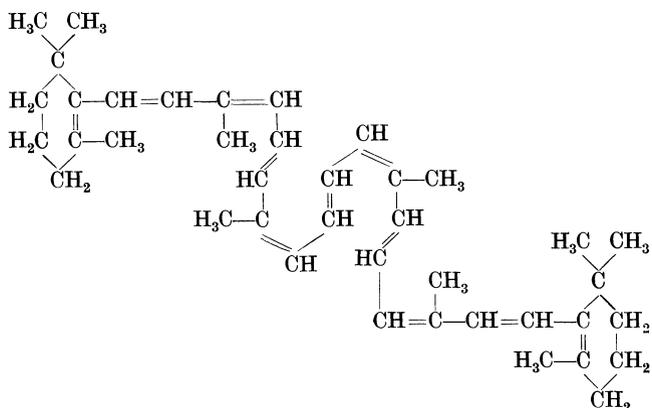
Neben diesen beiden Verbindungen steht das β -Oxycarotin, welches man mit einer für 3/2 Sauerstoffatome berechneten Chromsäuremenge erhält unter Beobachtung nicht so großer Vorsichtsmaßregeln wie oben angedeutet. Es bildet orangefarbene Nadelchen vom Smp. 184° und entspricht der Formel $C_{40}H_{56}O_2$. Die Verbindung läßt sich nicht methylieren, gibt kein Oxim und hat ein aktives Wasserstoffatom (Zerewitinoff-Bestimmung). Sie liefert bei der Oxydation den Aldehyd¹ $C_{27}H_{36}O_3$ (s. S. 15); danach sind 27 Kohlenstoffatome unberührt, beide Sauerstoffatome fallen auf den Iononrest mit 13 Kohlenstoffatomen. Die weitgehende Analogie des β -Carotinon mit Rhodoxanthin² wird bei letzterem erörtert. Bei der Oxydation von β -Carotin mit Benzopersäure entsteht ein Carotinoxid³ vom Smp. 161° (rein vielleicht etwas höher), für das die folgende Formel



in Vorschlag gebracht wird.

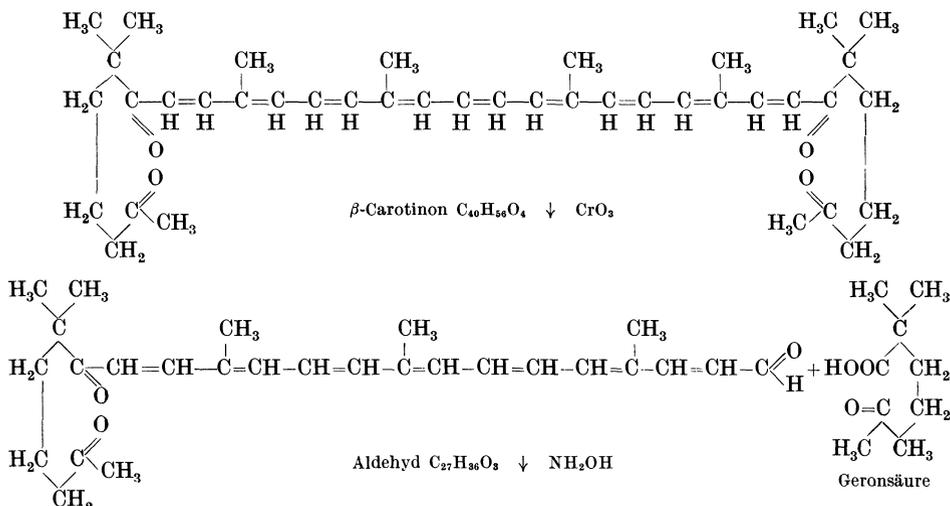
¹ Kuhn, Brockmann: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1408 (1934). — Vgl. zu β -Oxycarotin noch Karrer, H. v. Euler, Solmssen: Helvet. chim. Acta **17**, 1169 (1934) und zwar S. 1171. — ² Kuhn, Brockmann: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 828 (1933). — ³ Karrer, H. v. Euler, Hellström, Klußmann: Ark. Kemi, Mineral., Geol. B **11**, Nr 3 (1932). — H. v. Euler, Karrer, Walker: Helvet. chim. Acta **15**, 1507 (1932).

Bei dem thermischen Abbau des β -Carotin¹ erhält man Toluol, m-Xylol und 2-6-Dimethylnaphthalin. Dies ist denkbar, wenn man annimmt, daß das Molekül folgende Form haben kann:

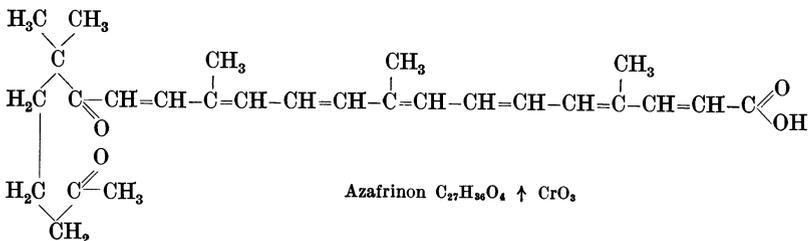
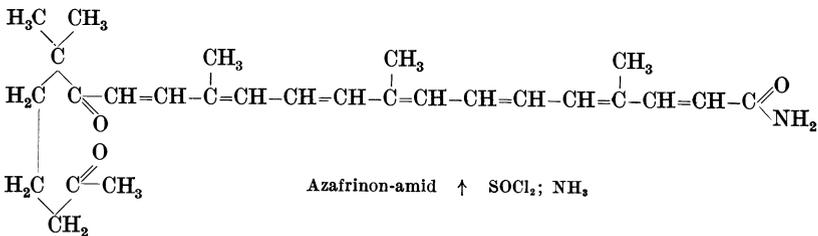
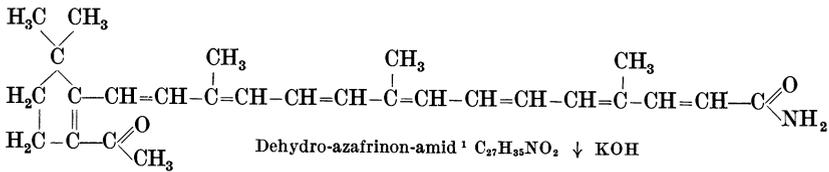
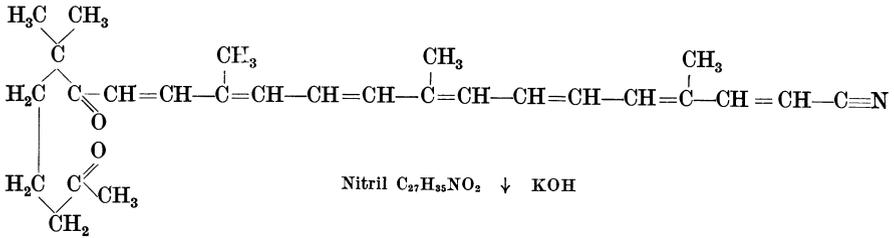
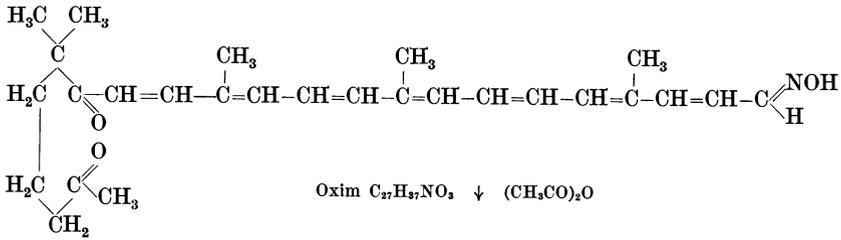


Diese Vorstellung bietet eine weitere Stütze für die Richtigkeit der Carotinformel, ein großer Teil (12 Kohlenstoffatome) ist mit dem thermischen Abbau erfaßt.

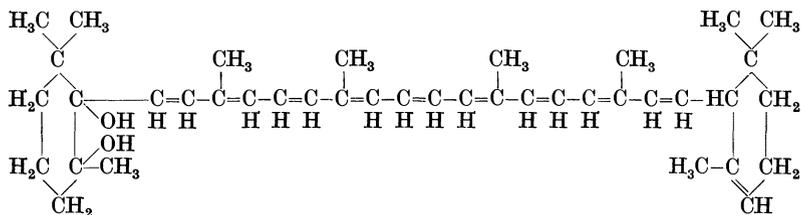
Endlich gelingt der stufenweise Abbau des β -Carotin zu Dehydroazafrinonamid², das gleicherweise aus Azafrin erhalten werden konnte, womit die Konstitution beider Carotinfarbstoffe eng miteinander verknüpft und sicher gestellt ist:



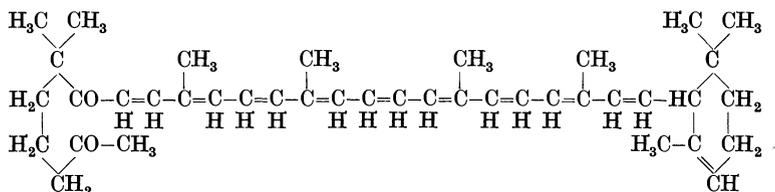
¹ Kuhn, Winterstein: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 429 (1933); vgl. hierzu auch die Bildung von 1-6-Dimethylnaphthalin aus Vitamin A, das biologisch und chemisch zum β -Carotin in Beziehung steht, durch Heilbron, Morton, Webster: Biochemic. J. **26**, 1194 (1932). Die Bildung von 2-6-Dimethylnaphthalin ließe sich auch durch Umlagerung des 1-6-Derivates erklären; vgl. hierzu F. Mayer, Schiffner: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 67 (1934). — ² Kuhn, Brockmann: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 885 (1934).



¹ Die Wasserabspaltung unter dem Einfluß von Alkalien ist eine allgemeine Eigenschaft der 1-6-Diketone, zu denen die Ringsprengung mit Chromsäure bei den Carotinfarbstoffen führt. Die entstehenden Dehydroverbindungen, welche wohl Derivate des Cyclopenten sind, sind durch große Langwelligkeit der Absorptionsbanden und großes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet.

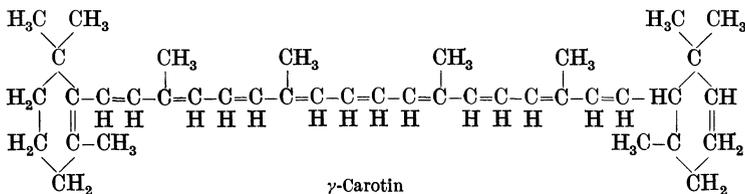


Weiter erhält man daneben noch α -Carotin $C_{40}H_{56}O_5$, derbe Prismen mit stahlblauem Oberflächenglanz, Smp. 148° [α]₆₄₄ = 341° ($\pm 15^{\circ}$) (Benzol) Adsorptionsbanden 535(schwach)—502—471 $m\mu$. Es hat keine Vitamin A-Wirkung. Das dritte Oxydationsprodukt ist das α -Semicarotinon $C_{40}H_{56}O_2$, Nadeln vom Smp. 135° , Absorptionsbanden 533—499 $m\mu$ (Schwefelkohlenstoff). Es hat keine Aldehydeigenschaften, besitzt — trotzdem es ein α -Carotinderivat ist — keine Vitamin A-Wirkung und man darf ihm daher die Formel:



zubilligen.

γ -Carotin¹ nimmt im Gegensatz zu α - und β -Carotin 12 Mol Wasserstoff auf und liefert beim Ozonabbau Azeton. Damit wie auch in physikalischen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Lage der Absorptionsbanden, Adsorptionsverhalten) kommt die Mittelstellung zwischen Lycopin und Carotin zum Ausdruck. Diese Beobachtungen lassen sich am besten in folgender Formel versinnbildlichen:



δ -Carotin² scheint ein vom α -Carotin ableitbarer monocyclischer Farbstoff zu sein.

Isocarotin³ nimmt nach Kuhn³ 13 Mol, nach Karrer⁴ 12 Mol Wasserstoff auf, gibt beim Ozonabbau kein Azeton³, keine Geronsäure und keine Isogeronsäure⁴; jedoch mit Kaliumpermanganat⁴ entsteht α - α -Dimethylglutarsäure, α - α -Dimethylbernsteinsäure und wahrscheinlich Bernsteinsäure. Ferner werden mit Kaliumpermanganat in der Hitze

¹ Kuhn, Winterstein, Ehrenberg: Z. physiol. Chem. **207**, 25 (1932). — Kuhn, Brockmann: Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 407 (1933). — ² Winterstein: Z. physiol. Chem. **219**, 249 (1933). — ³ Kuhn, Lederer: Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 637 (1932). — ⁴ Karrer, Schöpp, Morf: Helvet. chim. Acta **15**, 1158 (1932).

4 Mol Essigsäure, mit Chromsäure 6 Mol Essigsäure gefunden. Danach ist zu schließen, daß auf Grund der Formel $C_{40}H_{56}$ und der Hydrierungszahl eine rein aliphatische Struktur nicht in Frage kommt; es muß mindestens ein Kohlenstoffring vorhanden sein. Ob der zweite aufgespalten ist, hängt davon ab, ob die Hydrierungszahl die Anzahl der vorhandenen Doppelbindungen richtig wiedergibt oder ob die Reduktion unter Ringspaltung verläuft. Letzteres ist nicht wahrscheinlich, wahrscheinlicher ist, daß ein Kohlenstoffring geöffnet und der zweite eine veränderte Lage der Doppelbindungen aufweist.

Ein Curcubiten¹ $C_{40}H_{56}$ genannter Carotinfarbstoff aus *Curcubita maxima* Duch. (Riesenkürbis) ist eine Mischung² von wenig α - und viel β -Carotin.

Über das Vorkommen des Carotin (Gemisch) ist zu sagen, daß frische Blätter (z. B. Brennesselblätter oder *Heracleum*blätter) im Durchschnitt 0,1—0,3% enthalten (colorimetrische Messung³) ferner ist besonders hervorzuheben das Vorkommen in der Mohrrübe (*Daucus carota*), aus der die Darstellung⁴ als einfach und billig gilt, in der Fruchthaut der Paprika *Capsicum annuum*⁵, in Vogelbeeren *Sorbus aucuparia*⁶. Das Isomerenverhältnis⁷ in den verschiedenen Pflanzen ist sehr verschieden. Meist liegt β -Carotin überwiegend vor, α -Carotin ist im roten Palmöl zu 30—40%⁸ anzutreffen, Kastanien enthalten 25%, Karotten 10—20%, Vogelbeeren 15% an α -Carotin⁹, das aber in Brennesseln, Spinat, Gras und Paprika nur in ganz geringen Mengen⁹ angetroffen wird. Carotin, meist ohne nähere Bezeichnung, weil die Untersuchung vor der Auffindung der Isomeren liegt, ist weiter enthalten in den Ovarien der Rinder und Kühe¹⁰, im *Corpus luteum* und *rubrum* der Kuh¹⁰, in der menschlichen Placenta¹¹, in Gallensteinen¹², im tierischen und menschlichen Serum¹³, im Butterfett, im Körperfett, in den Nebennieren¹⁴, in

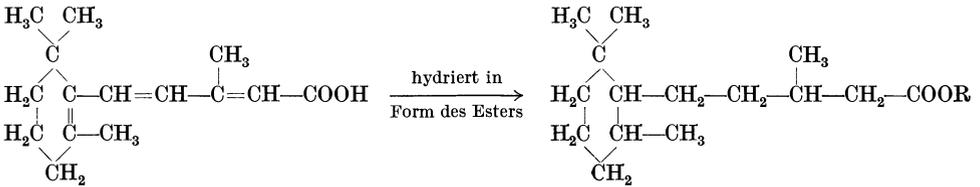
¹ Suginome, Ueno: Bull. Soc. chim. Jap. 6, 221 (1931). — ² Zechmeister, Tuzson: Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 824 (1934). Vgl. auch Winterstein, Ehrenberg: Z. physiol. Chem. 207, 25 (1932), und zwar S. 27, Anm. 6. — ³ R. Willstätter u. A. Stoll: Untersuchungen über Chlorophyll, S. 99, 133, 237. — ⁴ Zechmeister in Klein: Handbuch der Pflanzenanalyse, III, 2, S. 1278. — Gewinnung aus Spinat: AP. 1953607 (S.M.A. Corp.) Chem. Zbl. 1934 II, 2449. — ⁵ Zechmeister, v. Cholnocky: Liebigs Ann. 455, 70 (1927). — ⁶ Kuhn, Lederer: Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1349 (1931). — ⁷ Über die Bestimmung des Mengenverhältnisses s. Zechmeister in Klein: Handbuch der Pflanzenanalyse, III, 2, S. 1285, oder Zechmeister: Carotinoide, S. 117. — Beispielsweise soll der Gehalt von Gartenvarietäten größer sein als bei Feldkarotten: Bills, Macdonald: Science (N. Y.) 76, 108 (1932); vgl. auch Karrer, Schlienz: Helvet. chim. Acta 17, 7 (1934). — ⁸ Kuhn, Brockmann: Z. physiol. Chem. 200, 255 (1931). — ⁹ Kuhn, Lederer: Z. physiol. Chem. 200, 246 (1931). — ¹⁰ Escher: Z. physiol. Chem. 83, 198 (1913). — ¹¹ Kuhn, Brockmann: Z. physiol. Chem. 200, 63 (1932). — ¹² H. Fischer, Röse: Z. physiol. Chem. 88, 331 (1913). — ¹³ Palmer, Eckles: J. biol. Chem. 17, 191, 211 (1914). — Palmer: J. biol. Chem. 23, 261 (1915); 27, 103 (1916); Hymanns van den Bergh, Müller: Chem. Zbl. 1920 I, 687; 1920 III, 720. — ¹⁴ Bailly, Netter: C. r. Acad. Sci. Paris 193, 961 (1931). Vorkommen in *Fusarium*arten: Bezssonow: C. r. Acad. Sci. Paris 159, 448 (1914); in Ölen und Vegetabilien: Gill: J. Ind. Eng. Chem. 10, 612 (1918). — Matlack: Amer. J. Pharmacy 100, 243 (1928). — Schuette, Bott: J. amer. chem. Soc. 50, 1998 (1928). — Koboyashi, Yamamoto, Abe: J. Soc. chem. Jap. Suppl. 34, 434 B, 35, 35 B (1932); in tierischen und pflanzlichen Organen: Zechmeister, Tuzson: Z. physiol. Chem. 226, 255 (1934). — H. v. Euler, Gard, Hellström: Sv. Kem. Tidskr. 44, 191 (1932); im Blutserum: B. u. H. v. Euler, Hellström: Sv. Kem. Tidskr. 40, 256 (1929); in Bananenschalen: Loescke:

Bakterien¹ usw. Besondere Bedeutung gewinnt die Chemie der Carotine durch den Zusammenhang mit dem Vitamin A. Es zeigte sich nämlich, daß α -, β - und γ -Carotin starke Vitamin A-Wirksamkeit² zeigen, während Isocarotin³, α -Oxycarotin, α -Caroton und α -Semicarotin⁴ unwirksam sind. β -Oxycarotin⁵ und Semi- β -carotin⁶ sind wirksam, β -Carotin⁵ nicht, dagegen β -Carotinoxid⁷ und α - und β -Carotindijodid⁸. Als Grenzdosis⁹ ergibt sich für α -Carotin 5 γ , für β -Carotin 2,5 γ und für γ -Carotin 2,5 γ . Dies stimmt mit den zu besprechenden Beziehungen von Carotin zu Vitamin überein, wonach aus α - und γ -Carotin sich ein Mol, aus β -Carotin 2 Mol Vitamin A bilden können. Danach ist also die Wachstumswirkung nicht streng spezifisch, sondern kommt einer engeren Gruppe von Carotinfarbstoffen zu. Maßgebend für die Wirksamkeit der Kohlenwasserstoffe C₄₀H₅₆ und ihrer Derivate erscheint nicht die Zahl der Doppelbindungen, sondern die Anwesenheit mindestens eines Kohlenstoffringes vom Ionotypus. Die Unwirksamkeit von Isocarotin zeigt aber, daß noch spezielle Bedingungen erfüllt sein müssen, die vorerst unbekannt sind¹⁰.

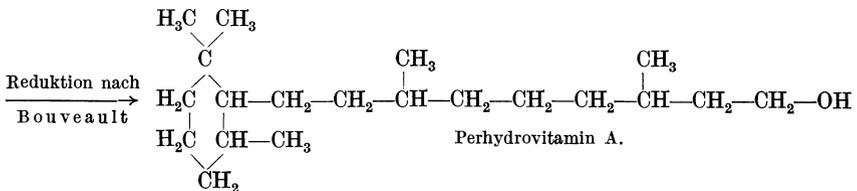
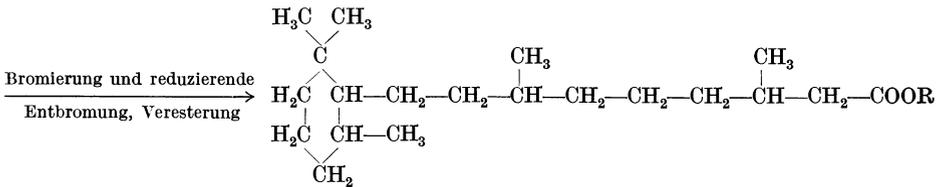
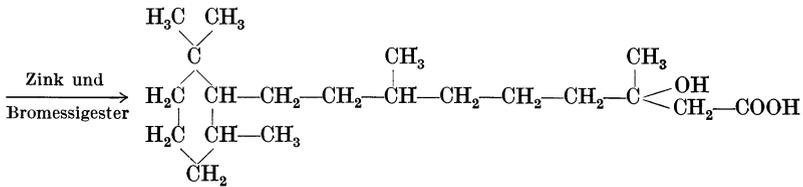
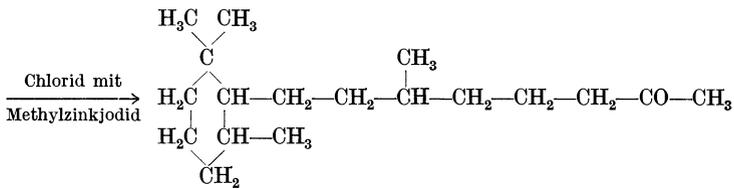
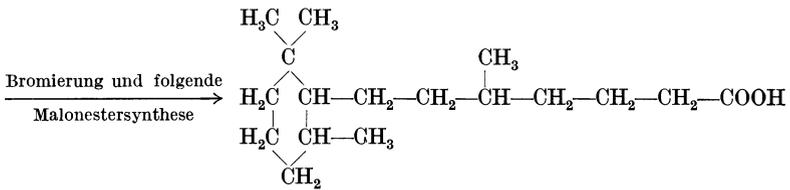
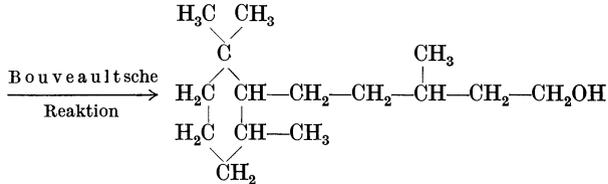
Danach war natürlich die Darstellung und Aufklärung der Konstitution des Vitamin A anzustreben. Aus dem Leberöl von Hippoglossus hippoglossus wurde das Vitamin A erhalten, ebenso aus dem Tran einer Makrelenart Scombrox saurus¹¹. Das Vitamin A ergab beim Abbau Geronsäure. Schließlich wurde aus Vitamin A das Perhydrovitamin A dargestellt und mit einem synthetisch dargestellten Präparat¹² verglichen und identisch befunden. Die Synthese des Perhydrovitamin A verläuft wie folgt:

J. amer. chem. Soc. **51**, 2439 (1929); in Apfelsinen: Vermast: Naturwiss. **19**, 442 (1931); vgl. auch Zechmeister, Tuzson: Naturwiss. **19**, 307 (1931); in der Mandarine: Zechmeister, Tuzson: Z. physiol. Chem. **221**, 278 (1933); im grünen Tee: Tsujimura: Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo **18**, 13 (1932); bei Fischen: H. v. Euler, Hellström, Klußmann: Z. physiol. Chem. **228**, 77 (1934).

¹ Ingraham, Baumann: J. Bacter. **28**, 31 (1934). — ² Literatur bei Kuhn, Brockmann: Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 1859 (1931). Steenbock war der erste, der Beziehungen zwischen Vitamin A und Carotin nachwies. H. v. Euler hat als erster mit kristallisiertem Carotin nochmals Wachstumswirkung festgestellt; weitere Literatur: H. v. Euler, Karrer, Hellström, Rydbom: Helvet. chim. Acta **14**, 839 (1931). — Rosenheim, Starling: J. chem. Ind. **50**, 443 (1931). — Kuhn, Brockmann: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 407 (1933); Z. physiol. Chem. **213**, 1 (1932). — Winterstein: Z. physiol. Chem. **215**, 51 (1933). — Brockmann, Tecklenburg: Z. physiol. Chem. **221**, 117 (1933). — H. v. Euler, Karrer, Zubrys: Helvet. chim. Acta **17**, 241 (1933). Zusammenfassendes Referat: Brockmann: Angew. Chem. **47**, 523 (1934). — ³ Kuhn, Lederer: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 637 (1932). — ⁴ Karrer, H. v. Euler, Solmssen: Helvet. chim. Acta **17**, 1169 (1934). — ⁵ Kuhn, Brockmann: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 894 (1932). — ⁶ Kuhn, Brockmann: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1319 (1933). — ⁷ H. v. Euler, Karrer, Walker: Helvet. chim. Acta **15**, 1507 (1932). — ⁸ Karrer, Solmssen, Walker: Helvet. chim. Acta **17**, 417 (1934). — ⁹ Kuhn, Brockmann: Klin. Wschr. **12**, 972 (1933); Z. physiol. Chem. **221**, 129 (1933). — ¹⁰ Kuhn, Brockmann: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 407 (1933). — ¹¹ Karrer, Morf, Schöpp: Helvet. chim. Acta **14**, 1036, 1431 (1931); vgl. auch v. Euler, Karrer: Naturwiss. **19**, 676 (1931). — ¹² Karrer, Morf, Schöpp: Helvet. chim. Acta **16**, 557 (1933).



2-Methyl-4(1'-1'-3'-trimethyl-cyclohexen(2')-yl-2'-)butadien-(1-3)-säure (Anm. 1)



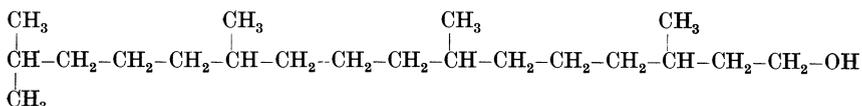
Perhydrovitamin A.

¹ Darstellung aus β -Ionon und Bromessigester: Karrer, Salomon, Morf, Walker: Helvet. chim. Acta 15, 878 (1932).

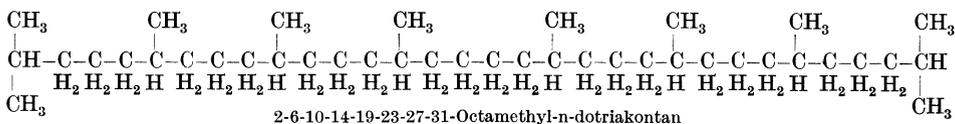
der Wassermelone (*Cucumis Citrullus*)¹, in der Beere des Aronstabes (*Arum maculatum*)², in der Aprikose (*Prunus armeniaca*)³, in der Frucht der Zaunrübe (*Bryonia dioica*)⁴, in den gelbroten Blüten der Ringelblume (*Calendula officinalis*)⁵, in den Früchten des Maiglöckchen (*Convallaria majalis*)⁶, in Kaki-Früchten (*Diospyros Kaki*)⁷, in tropischen Früchten⁸, in den dunkelorangenen Blüten von *Dimorphoteca aurantiaca*⁹, ferner noch in Bakterien¹⁰.

Lycopin $C_{40}H_{56}$, unterscheidet sich von dem isomeren Carotin äußerlich durch die Farbe und Form der Krystalle, die beim Lycopin aus langgestreckten hell- oder dunkelcarminroten mikroskopischen Prismen vom Smp. 175° bestehen. Die Lösungen in Schwefelkohlenstoff zeigen eine stark blautichig rote Farbe, die Absorptionsbanden liegen bei 506—474—445 m μ (Benzin Sdp. 70—80°). Die Hydrierung¹¹ ergibt die für einen Paraffinkohlenwasserstoff erforderliche Wasserstoffmenge von 13 Mol. Demnach hat Lycopin rein aliphatische Struktur. Das Perhydrolycopin $C_{40}H_{82}$ ist ein Öl vom Sdp. (0,03 mm) 238—240°. Sein Molekulargewicht wurde bestimmt und in Ordnung befunden. Lycopin wird von Titanchlorid nicht angegriffen¹².

Die Konstitution des Lycopin ergibt sich aus folgenden Beobachtungen. Aus Dihydrophytol, dem nach F. G. Fischer¹³ die folgende Konstitution zukommt:



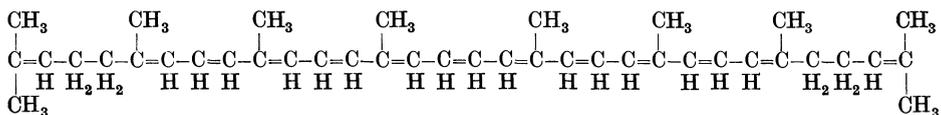
wurde das Bromid hergestellt und dieses mit Hilfe von Kalium kondensiert, so daß zwei Moleküle zusammentreten. Der erhaltene Kohlenwasserstoff¹⁴ $C_{40}H_{82}$ von der Konstitution:



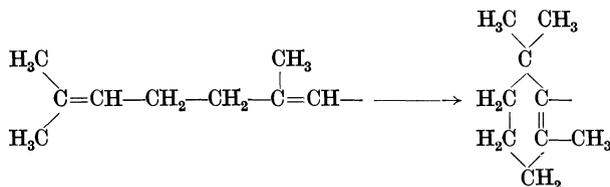
hat den gleichen Siedepunkt und die gleichen physikalischen Eigenschaften wie Perhydrolycopin.

¹ Zechmeister, Tuzson: Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2881 (1930). — ² Karrer, Wehrli: Helvet. chim. Acta **13**, 1104 (1930). — ³ Brockmann: Z. physiol. Chem. **216**, 45 (1933). — ⁴ Winterstein, Ehrenberg: Z. physiol. Chem. **207**, 25 (1932); dort, und zwar S. 27 auch eine Aufzählung von Früchten, in denen Lycopin spektroskopisch nachgewiesen ist; vgl. auch van Wisselingh: Flora (Jena) **7**, 371 (1915). — ⁵ Zechmeister, v. Cholnoky: Z. physiol. Chem. **208**, 26 (1932). — ⁶ Winterstein, Ehrenberg: Z. physiol. Chem. **207**, 25 (1932). — ⁷ Karrer, Morf, v. Kraus, Zubrys: Helvet. chim. Acta **15**, 490 (1932). — ⁸ Zimmermann: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **51**, 1001 (1932); auch in amerikanischen roten und purpurnen Tomaten: Matlack, Sando: J. biol. Chem. **104**, 407 (1934). — ⁹ Karrer, Notthafft: Helvet. chim. Acta **15**, 1195 (1932). — ¹⁰ Reader: Biochemic. J. **19**, 1039 (1925). — ¹¹ Karrer, Widmer: Helvet. chim. Acta **11**, 751 (1928). — Karrer, Morf: Helvet. chim. Acta **14**, 845 (1931). — Karrer, Morf, v. Kraus, Zubrys: Helvet. chim. Acta **15**, 490 (1931), und zwar S. 493. — ¹² Karrer, Helfenstein, Widmer: Helvet. chim. Acta **11**, 1201 (1928). — ¹³ F. G. Fischer: Liebig's Ann. **464**, 69 (1928). — ¹⁴ Karrer, Helfenstein, Widmer: Helvet. chim. Acta **11**, 1201 (1928). — Karrer, Helfenstein, Pieper, Wettstein: Helvet. chim. Acta **14**, 435 (1931).

Als Oxydationsprodukte wurden isoliert 1,6 Mol Aceton¹ und 4,2—4,6 Mol Essigsäure², weiter Bernsteinsäure³ und dann noch Lävulin-säure und Lävulin-aldehyd⁴. Beim Abbau des Lycopin mit Chromsäure entstehen 6 Mol Essigsäure. Nimmt man danach als Lycopinformel die folgende an:



so lassen sich noch Beziehungen zur Carotinformel finden, indem der Jononring des Carotin durch Cyclisierung des Endstückes wie folgt gebildet wird:



Dies entspricht auch der Bildung von α - und β -Jonon aus Pseudojonon. Auch auf die beim Carotin angestellten Betrachtungen über die Notwendigkeit einer symmetrischen Formel sei hingewiesen; sie finden eine Stütze in der Synthese des Perhydrolycopin. Die Lycopinformel ist aber noch durch die Ergebnisse gestützt, welche die schonende Oxydation⁵ mit Chromsäure geliefert hat. Es wurde dabei ein 11fach ungesättigter Aldehyd, das Lycopinal $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{O}$, tiefrote Nadeln vom Smp. 147° erhalten. Die abgesprengte Kohlenstoffkette findet sich in Form des Methylheptonon wieder. Das Lycopinal gibt beim Abbau mit Ozon nur noch 0,85 Mol Aceton, womit bewiesen ist, daß eine Isopropyliden-gruppe abgespalten ist. Die Aldehydgruppe ist durch die Darstellung eines Oxim sichergestellt. Der weitere Abbau mit Chromsäure führt vom Lycopinal zu einem Gemisch eines Dialdehydes $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_2$ vom Smp. 220° mit einer Säure. Das zweite Spaltstück ist wiederum Methylheptonon. Der Dialdehyd läßt sich über das Aldoxim und Nitril in die Dicarbonsäure $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_4$ verwandeln, welche mit β -Norbixin (s. bei Bixin) identisch ist. Die Konstitution des Norbixin ist durch die Ergebnisse des thermischen Abbau als 3-7-12-16-Tetramethyl-octa-decanonae-1-18-dicarbonsäure bekannt. Damit ergibt sich die Richtigkeit der Lycopinformel und eine weitere Sicherheit für die Konstitution des Bixin. Die Umsetzungen lassen sich durch folgende Formelbilder darstellen:

¹ Karrer, Bachmann: *Helvet. chim. Acta* **12**, 285 (1929); dort auch Versuche über die Anlagerung von Alkalimetall an Lycopin. — Karrer, Helfenstein, Pieper, Wettstein: *Helvet. chim. Acta* **14**, 435 (1931). — ² Karrer, Helfenstein, Wehrli: *Helvet. chim. Acta* **13**, 87 (1930). — ³ Siehe Fußnote 4, S. 23. ⁴ Strain: *J. biol. Chem.* **102**, 151 (1933). — ⁵ Kuhn, Grundmann: *Ber. dtsch. chem. Ges.* **65**, 898, 1880 (1932).

auch Carotin, Xanthophylle und Xanthophyllester, Lycopin selbst ist auch in unreifen Früchten nachgewiesen worden. Grüne Tomaten¹ nehmen bei 20—21° die durch Lycopin bedingte Färbung an, läßt man bei 30° reifen, so bleibt die Bildung von Lycopin aus. Lycopin besitzt keine Wachstumswirkung.

Xanthophylle. In allen grünen Pflanzenteilen u. a. in den grünen und gelben Blättern, ferner z. B. in Bananenschalen², im Löwenzahn³, in Seidenkokons⁴, im Kuh- und Schafkot⁵ und im Hühnereidotter⁶ hat man Verbindungen gefunden, welche sich als sauerstoffhaltige Carotinfarbstoffe erwiesen. Es ist aber kein Pflanzenmaterial bekannt, in welchem solche allein vorkommen. Nachdem sich viele Forscher mit diesen Verbindungen beschäftigt hatten, konnten Willstätter und Mie⁷ zeigen, daß solche „Xanthophyll“-Präparate aus grünen Blättern die Zusammensetzung $C_{40}H_{56}O_2$ besitzen. Schon Tswett⁸ hatte Zweifel an der Einheitlichkeit seiner Xanthophyllpräparate geäußert und sie mit griechischen Buchstaben unterschieden. Willstätter und Stoll haben sich dieser Einsicht nicht verschlossen, ihnen fiel z. B. die außerordentliche Ähnlichkeit des Xanthophyll der Blätter mit dem Farbstoff des Hühnereidotter auf. Auch andere Forscher⁹ haben später immer wieder auf die Uneinheitlichkeit der Xanthophyllpräparate hingewiesen.

So waren denn eine Anzahl Verbindungen gleicher Zusammensetzung mit abweichendem Schmelzpunkt bekannt wie Xanthophyll aus grünen Blättern, aus Schaf- und Kuhkot und aus Hühnereidotter sowie aus Mais, als Kuhn, Winterstein und Lederer¹⁰ mit Hilfe der chromatographischen Analyse der Nachweis gelang, daß der Farbstoff des Hühnereidotters aus zwei Komponenten besteht und zwar aus dem Farbstoff des Maises und dem der grünen Blätter, wobei sie die Frage noch offen lassen, ob noch weitere Farbstoffe in kleinen Mengen vorhanden sind. Die Untersuchung solcher Präparate wird dadurch noch erschwert, daß Xanthophyll säureempfindlich ist, so daß schon 0,00001 n-Oxalsäure den Schmelzpunkt des später zu besprechenden Lutein um 20° herabdrückt.

Kuhn¹⁰ hat den Vorschlag gemacht, den Namen Xanthophyll nur als Gruppenbezeichnung für einen hydroxylhaltigen Carotinfarbstoff mit 40 Kohlenstoffatomen zu verwenden und den für das in der früheren Literatur beschriebene Gemisch der Hühnereidotterfarbstoffe gebrauchten Namen Lutein für die Hauptkomponente der Xanthophylle in Blättern

¹ H. v. Euler, Karrer, v. Kraus, Walker: Helvet. chim. Acta 14, 154 (1931). — ² Loesecke: J. amer. chem. Soc. 51, 2439 (1929). — ³ Karrer, Salomon: Helvet. chim. Acta 13, 1063 (1930). — ⁴ Oku: Bull. agricult. Chem. Soc. Jap. 5, 81 (1930); 6, 104 (1931). — ⁵ Karrer, Helfenstein: Helvet. chim. Acta 13, 86 (1930); vgl. auch H. Fischer: Z. physiol. Chem. 96, 292 (1915/16). — ⁶ Willstätter, Mie: Z. physiol. Chem. 76, 214 (1912). — ⁷ Willstätter, Mie: Liebigs Ann. 355, 1 (1907). — R. Willstätter und A. Stoll: Untersuchungen über Chlorophyll, S. 243; Escher: Helvet. chim. Acta 11, 752 (1928). — ⁸ Tswett: Ber. dtsh. bot. Ges. 24, 384 (1906) und „Die Chromophylle der Pflanzen- und Tierwelt“. Warschau 1910 (russ.); vgl. auch Palmer, Eckles: J. biol. Chem. 17, 191, 211, 223, 237, 245 (1914). — ⁹ Kylin: Z. physiol. Chem. 163, 229 (1927). — Karrer, Salomon, Wehrli: Helvet. chim. Acta 12, 790 (1929). — Zechmeister, Tuzson: Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 2226 (1929). — Karrer, Helfenstein, Wehrli, Pieper, Morf: Helvet. chim. Acta 14, 614 (1931). — ¹⁰ Kuhn, Winterstein, Lederer: Z. physiol. Chem. 197, 141 (1931).

zu benutzen, also für ein einheitliches und wohlkennzeichnendes Präparat. Diese Benennung wird von v. Euler¹, der mit Lutein die natürliche Farbstoffmischung im Eidotter bezeichnen will, wie auch von Karrer² abgelehnt. Letzterer schlägt als Sammelname für die Xanthophylle Phyloxanthine vor. Kuhn³ hat jedoch auf seiner Nomenklatur im Einvernehmen mit Willstätter beharrt, um mit der Beibehaltung des Namens Xanthophylle den Verdiensten von Schunck und Tswett gerecht zu werden, die schon vor langer Zeit die Vielheit der Xanthophylle betont haben. In diesem Buche ist die Kuhnsche Nomenklatur verwandt, ohne damit eine persönliche Stellungnahme zu beanspruchen. Über die optische Drehung der Xanthophylle kann zusammenfassend gesagt werden, daß in reinem Zustande nur rechtsdrehende oder optisch inaktive Vertreter bekannt geworden sind. Die sterische Reihe⁴ der inaktiven Xanthophylle: Kryptoxanthin, Rubixanthin und Flavoxanthin leitet sich von inaktiven Kohlenwasserstoffen (β -Carotin, γ -Carotin bzw. wieder β -Carotin) durch Eintritt von Hydroxylgruppen (1,1 und 2) ab. Obwohl dabei asymmetrische Kohlenstoffatome auftreten, wird kein Drehungsvermögen beobachtet. Aus der sterischen Reihe der rechtsdrehenden Xanthophylle ist das Lutein dem rechtsdrehenden α -Carotin⁵ zugeordnet, die Zugehörigkeit der übrigen Vertreter ist nicht bekannt.

Über die Veränderungen, welche in den Laubblättern während des herbstlichen Vergilbungsprozesses eintreten, liegen eine Anzahl Arbeiten⁶ vor. Chlorophyll verschwindet und gelbe bis rote Farben treten auf. Die roten bis violetten Töne sollen durch Anthocyanbildung⁷ verursacht sein, die Carotinfarbstoffe und ihre Abbauprodukte sollen die gelben bis orangenen Farbtöne bedingen. Tswett⁸ bestätigte den Befund älterer Forscher, daß gelbe und farblose Stoffe, welche in alkalischer Lösung tiefgelbe bis braune Färbungen geben, bei dem Absterben, der „Nekrobiose“ auftreten. Willstätter und Stoll⁹ fanden die Summe der Carotinfarbstoffe in gelben Herbstblättern annähernd gleich wie in grünen Blättern. Die Menge des Carotin scheint abzunehmen, diejenige der Xanthophylle gleichzubleiben oder zuzunehmen¹⁰. Die ätherlöslichen unverseifbaren Anteile vergilbter Blätter zeigen kaum mehr Vitamin A-Wirkung¹¹, was einen bemerkenswerten Carotingehalt ausschließt. Tswett beobachtete endlich, daß die gelbfärbenden Pigmente sich wie Carotin epiphasisch verhalten, aber an Calciumcarbonat wie Xanthophylle adsorbiert werden. Er nannte die Farbstoffe Herbstxanthophylle, Palmer nannte sie Autumn carotins.

¹ H. v. Euler, Klußmann: Z. physiol. Chem. 208, 50 (1932). — ² Karrer, Nothafft: Helvet. chim. Acta 15, 1195 (1932). — ³ Kuhn, Lederer: Z. physiol. Chem. 213, 168 (1932). — ⁴ Kuhn, Grundmann: Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 596 (1934). — ⁵ Kuhn, Lederer: Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 1489 (1931). — Nilsson, Karrer: Helvet. chim. Acta 14, 843 (1931). — ⁶ Ältere Literatur: L. S. Palmers: Carotinoids and related pigments, S. 55. — ⁷ Berzelius: Poggendorffs Ann. 42, 422 (1837); Liebigs Ann. 21, 262 (1887). — Wheldale: The Anthocyanine pigments of plants. Cambridge, Univ. Press. — ⁸ Tswett: Ber. dtsh. bot. Ges. 26, 88 (1908). — ⁹ R. Willstätter u. A. Stoll: Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure, S. 27f.; vgl. auch Goering: Bot. Z. 35, Beih., 342 (1917). — ¹⁰ Immdorf: Landw. Jb. 18, 507 (1889). — Kohl: Untersuchungen über das Carotin und seine physiologische Bedeutung in den Pflanzen. Berlin 1902. — Schunck: Proc. roy. Soc. Lond. 72, 165 (1903). — Tswett: Ber. dtsh. bot. Ges. 26, 88 (1908). — ¹¹ H. v. Euler, Demole, Weinhausen, Karrer: Helvet. chim. Acta 14, 831 (1931).

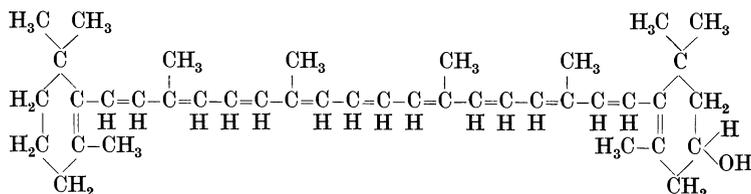
Nach Entdeckung der Farbwachse ließ sich feststellen¹, daß die grünen Laubblätter gar keine oder nur Spuren von gelben Farbwachsen enthalten, daß sie aber im Herbstlaub auf Kosten der freien Xanthophylle in bedeutenden Mengen auftreten. Die Summe der Xanthophylle und gelben Farbwachse ändert sich beim Vergilben in den meisten Fällen kaum. Nach dieser nicht unbestrittenen Ansicht vollzieht die Natur im Herbst in gewaltigem Ausmaße eine Veresterung der Xanthophylle, die sie in den grünen assimilationstüchtigen Chloroplasten während des Frühjahrs und Sommers hervorgebracht hat. Gleichzeitig scheinen auch die Xanthophylle weiteren Umsetzungen anheimzufallen, denn sie lassen sich aus schon vergilbtem Laub nur noch teilweise in krystallisiertem Zustande isolieren. Die ersten Veränderungen im absterbenden Blatt sind nicht tiefgreifend, denn die aus den Farbwachsen erhältlichen Xanthophylle stimmen trotz Rückganges des Krystallisationsvermögen im Absorptionsspektrum mit krystallisiertem Lutein aus grünen Blättern nahezu überein. Solche Veränderungen sind durch Einwirkung von Spuren organischer Säuren — bei der Säureempfindlichkeit der Xanthophylle — künstlich unschwer hervorzurufen und von einer Zunahme des Drehungsvermögens begleitet.

Die Schwierigkeit der Abtrennung reiner und krystallisierter Carotinfarbstoffe² hängt zum Teil aber auch damit zusammen, daß die Extrakte vergilbter Blätter in außerordentlich großem Maße ölige Substanzen unbekannter Natur enthalten, die sich durch Verseifung nicht abtrennen lassen und die ein vorzügliches Lösungsvermögen für die Carotinfarbstoffe besitzen. Deshalb hat sich als Weg zur Abtrennung der Carotinfarbstoffe die Fällung mit Jod als vorteilhaft erwiesen. Es hat sich ergeben, daß mit fortschreitendem Absterben der Blätter Carotine und Xanthophylle verschwinden, erstere schneller, indem sie oxydativ zerstört werden. Zwischenprodukte dieses Abbaues ließen sich nicht isolieren. Die von Kuhn vertretene Annahme des Vorkommens größerer Mengen veresteter Xanthophylle im Herbstlaub konnte Karrer nicht bestätigen. Die von Tswett beobachteten Herbstxanthophylle treten zu Beginn des Vergilbungsprozesses auf und vermehren sich auf Kosten der übrigen Carotinfarbstoffe. Kurz vor der postmortalen Phase scheinen sie für die Färbung der Blätter allein verantwortlich. Sie haben ein von Lutein nicht wesentlich verschiedenes Spektrum, vereinzelt deuten die Spektre auch auf Violaxanthin. Sie sind epiphasisch und dürften Oxydationsprodukte der Carotinfarbstoffe sein. Aus der Gegenüberstellung der Kuhn und Karrerschen Arbeiten geht hervor, daß die Lösung der Frage noch aussteht.

Xanthophylle besitzen nur Wachstumswirkung³, wenn Vitamin A-Bildung möglich ist. Dies ist bis jetzt allein bei Kryptoxanthin⁴ der Fall, wie ein Vergleich der Formeln zeigt.

¹ Kuhn, Brockmann: *Z. physiol. Chem.* **206**, 41 (1932). — ² Karrer, Walker: *Helvet. chim. Acta* **17**, 43 (1934). — ³ Literatur: Karrer, H. v. Euler, Rydbom: *Helvet. chim. Acta* **13**, 1059 (1930). — Klein, Schultze, Hart: *J. biol. Chem.* **97**, 83 (1932). — H. v. Euler, Karrer, Rydbom: *Helvet. chim. Acta* **14**, 1428 (1931). — Rydbom: *Biochem. Z.* **258**, 239 (1933). — Kuhn, Brockmann: *Z. physiol. Chem.* **221**, 129 (1933). — ⁴ Kuhn, Grundmann: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **66**, 1746 (1933); **67**, 593 (1924).

Kryptoxanthin¹. Dieser Farbstoff findet sich in sehr bedeutenden Mengen (ein Drittel des Gesamtfarbstoffes) in den roten Beeren und Kelchen der Physalisarten und zwar in veresterter Form. Auch im gelben Mais² und im Paprika³ ist er vorhanden. Endlich ist ein als Caricaxanthin, angeblich $C_{40}H_{56}O_2$, in der Frucht von *Carica Papaya* L. als Palmitinsäureester⁴ enthaltener Farbstoff, der auch in *Citrus poonensis* Hort.⁵ gefunden wurde, mit Kryptoxanthin identisch⁶. Seine Anwesenheit in Physalisarten blieb deshalb verborgen, weil es von β -Carotin schwer zu unterscheiden ist und bei einer analytischen Untersuchung⁷ als solches gekennzeichnet wurde. Die Isolierung gelingt auf chromatographischem Wege. Seine Zusammensetzung ist entgegen der obigen Annahme für „Caricaxanthin“ $C_{40}H_{56}O$; der Farbstoff bildet Prismen mit Metallglanz, hat den Smp. 169° und ist spektroskopisch von β -Carotin nicht zu unterscheiden; seine Absorptionsbanden sind $485,5-452-424\text{ m}\mu$ (Benzin $70-80^{\circ}$). Das Sauerstoffatom gehört einer Hydroxylgruppe an, wie die Zerewitinoff-Bestimmung und die Darstellung der Acetylverbindung (granatrote Blättchen vom Smp. $117-118^{\circ}$) erweist. Die katalytische Hydrierung zeigt die Aufnahme von 11 Mol Wasserstoff, woraus die Anwesenheit von zwei Kohlenstoffringen hervorgeht. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß im Kryptoxanthin ein Oxy- β -carotin vorliegt, es also zur Hälfte Carotin, zur Hälfte Zeaxanthin darstellt:

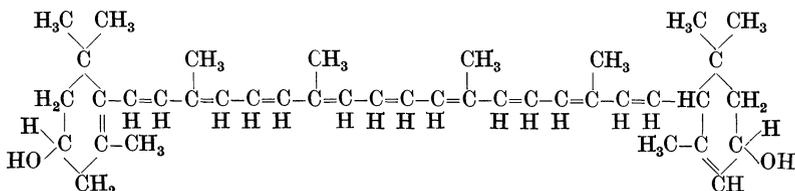


Diese Mittelstellung kommt im Farbwert wie im Adsorptionsverhalten (an Calciumcarbonat wird es eben absorbiert, β -Carotin nicht, Zeaxanthin viel stärker) zum Ausdruck. Kryptoxanthin ist epiphasisch, geht also bei der Verteilungsprobe (Benzin/90%iges Methanol) in Benzin, dagegen zum Unterschied von β -Carotin in 95%iges Methanol. Nur das geringe Drehungsvermögen $[\alpha]_{\frac{18}{643,5}} = \pm 6^{\circ}$ paßt nicht zu der Annahme eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms. Während aus β -Carotin 2 Mol Vitamin A entstehen können, kann man nach der obigen Formel die Bildung von 1 Mol erwarten. Tatsächlich zeigt auch Kryptoxanthin Vitamin A-Wirkung, es ist das erste Xanthophyll, das solche zeigt. Der auffallende Unterschied der Wachstumswirkung von gelbem und weißem Mais an Vitamin A-frei ernährten Ratten⁸ beruht auf der Anwesenheit von Kryptoxanthin im gelben Mais.

¹ Kuhn, Grundmann: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1746 (1933). — ² Kuhn, Grundmann: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 593 (1934). — ³ Zechmeister, v. Cholonocky: Liebigs Ann. **509**, 269 (1934). — ⁴ Yamamoto, Tin: Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo **20**, Nr 411 (1933). — ⁵ Yamamoto, Tin: Bull. Inst. phys. chem. Res. **12**, 25 (1933). — Yamamoto, Kato: Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo **24**, Nr 506/508 (1934); Bull. Inst. phys. chem. Res. **13**, 41 (1934). — ⁶ Karrer, Schlientz.: Helvet. chim. Acta **17**, 55 (1934). — ⁷ Kuhn, Brockmann: Z. physiol. Chem. **206**, 41 (1932). — ⁸ Steenbock, Boutwell: J. biol. Chem. **41**, 81 (1920).

Lutein unterscheidet sich von dem später zu besprechenden Zeaxanthin, seinem Isomeren, durch den Schmelzpunkt und die optische Drehung; Zeaxanthin ist optisch inaktiv. Karrer¹ vermutete, daß unterscheidende Merkmale in der verschiedenen Anordnung der Doppelbindung liegen können, so daß sich die Xanthophyll-isomeren entweder von der α - oder von der β -Carotinform ableiten. Für das optisch aktive Lutein kommt dann die Formel eines Dioxy- α -carotin in Betracht. Auch das Absorptionsspektrum des Lutein steht dem des α -Carotin nahe.

Danach ist die Formel:



für Lutein² anzunehmen.

Betreffs der Wachstumswirkung hat sich erst bei der Untersuchung besonders gereinigter Präparate³ ergeben, daß Lutein keine Wachstumswirkung zukommt.

Die Darstellung des Lutein⁴ geschieht am besten aus Brennesselmehl.

Das angebliche Curcubitaxanthin⁵ ist keine einheitliche Verbindung, sondern besteht aus Lutein und wenig Violaxanthin⁶. Der Name ist daher zu streichen.

Der gelbe Federfarbstoff des Kanarienvogel⁷ enthält einen Carotinfarbstoff, der dem Taraxanthin ähnlich ist, mit scharfen Absorptionsbanden 472—443—418 $m\mu$ (Benzin?). Da die Isolierung wegen Materialmangel schwierig war, so wurde ein carotinfreies Futter hergestellt und damit die Züchtung von Kanarienvögeln mit farblosen Federn erzielt. Die Beimengung von Lutein zum Futter genügte, die gelbe Farbe der Federn wiederherzustellen. Von allen übrigen Carotinfarbstoffen ist hierzu nur noch Zeaxanthin imstande. Da im Körperfett, in der Leber und im Eidotter des Vogel Lutein gefunden wurde, so scheint der Farbstoff ein Umwandlungsprodukt des Lutein zu sein, das Kanariexanthophyll benannt wurde. In einer Reihe anderer Vögel wurde ebenfalls der Farbstoff der Federn bestimmt. Neben Lutein, Kanariexanthophyll und Zersetzungsprodukten, welche eine rote Farbe bedingen, wurde noch das sog. Picofulvin von Krukenberg aufgefunden.

¹ Nilsson, Karrer: Helvet. chim. Acta 14, 843 (1931). — ² Vgl. auch Karrer, Morf, v. Krauß, Zubrys: Helvet. chim. Acta 15, 490 (1932). — Karrer, Zubrys, Morf: Helvet. chim. Acta 16, 977 (1933). — ³ Kuhn, Brockmann: Z. physiol. Chem. 221, 129 (1933); ältere Arbeiten: B. v. Euler, H. v. Euler, Karrer: Helvet. chim. Acta 12, 278 (1929). — H. v. Euler, Karrer, Rydbom: Helvet. chim. Acta 13, 1059 (1930); 14, 1428 (1930); vgl. ferner H. v. Euler, Karrer, Zubrys: Helvet. chim. Acta 17, 24 (1933). — ⁴ Willstätter, Miég: Liebigs Ann. 355, 1 (1907); neue Darstellungsmethode: R. Willstätter u. A. Stoll: Untersuchungen über Chlorophyll, S. 237. — Karrer, Helfenstein, Wehrli, Pieper, Morf: Helvet. chim. Acta 14, 614 (1931). — Reindarstellung: Kuhn, Winterstein, Lederer: Z. physiol. Chem. 197, 141 (1931). — ⁵ Sugimoto, Ueno: Bull. Soc. chem. Jap. 6, 221 (1931). — ⁶ Zechmeister, Tuzson: Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 824 (1934). — ⁷ Brockmann, Völker: Z. physiol. Chem. 224, 193 (1934).

Der Farbstoff der Papillen des Jagdfasan, der sog. Rosen stimmt in seinen Eigenschaften mit Astacin überein.

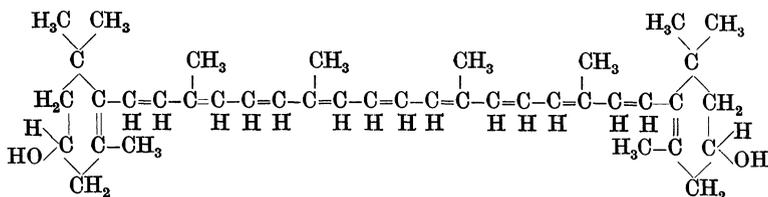
Helenien¹. Der Farbstoff $C_{72}H_{116}O_4$, rote Nadeln vom Smp. 92° ist in Helenium autumnale² enthalten und erwies sich als der Di-palmitinsäureester des Lutein. Präparate aus Tagetes erreichen den Smp. von 92° nicht, so daß die Vermutung besteht, daß in dieser Blüte auch andere Fettsäuren mit Lutein verestert sind. Die Palmitinsäure könnte genetisch³ mit dem in der Tagetesblüte vorkommenden Hentriakontan $C_{31}H_{64}$ über das Palmiton $C_{15}H_{31}-CO-C_{15}H_{31}$ zusammenhängen. Andeutungen, daß auch letzteres in der Blüte vorkommt, sind vorhanden.

Zeaxanthin^{4, 5}. Das Zeaxanthin $C_{40}H_{56}O_2$, hellgelbe Täfelchen vom Smp. $215,5^{\circ}$ $[\alpha]_{D}^{20} = \pm 5^{\circ}$ (Benzol)⁶ ist der Farbstoff des Mais. Neben dem Zeaxanthin enthält der Mais (*Zea mays*) noch in kleiner Menge einen alkalilöslichen gelben Farbstoff, der vielleicht in die Flavonreihe gehört. An der Luft wird Zeaxanthin anfänglich sehr langsam, später rascher unter vollständiger Entfärbung oxydiert. Der Farbstoff findet sich weiter unter anderem in den Samenhüllen von *Evonymus europaeus*, dem Spindelbaum⁷ ($\frac{3}{4}$ des Zeaxanthins sind dort unverestert), ferner in den roten Kakifrüchten *Diospyros Kaki*⁸, aber in verestertem Zustande, und in den Blüten von *Senecio Doronicum*, der Gemswurz⁹. Endlich hat, wie schon beim Lutein ausgeführt, Kuhn¹⁰ den Farbstoff des Hühneridotter als ein wechselndes Gemisch von Lutein und Zeaxanthin erkannt.

Nach der Zerewitinoff-Bestimmung liegt der Sauerstoff in Form von Hydroxylgruppen¹¹ vor. Zeaxanthin verhält sich bei der Oxydation¹² mit Kaliumpermanganat wie Lutein, es liefert α - α -Dimethylbernsteinsäure, die Oxydation mit Ozon ergab kein Aceton, diejenige mit Chromsäure¹³ 6 Mol Essigsäure und 27,5 Mol Kohlendioxyd. Die Hydrierung zeigt die Anwesenheit von 11 Doppelbindungen. Die thermische Zersetzung¹⁴ ergibt Toluol und m-Xylol. Das Absorptionsspektrum des Zeaxanthin steht dem des β -Carotin nahe.

Aus allen diesen Befunden¹⁵ ist die Schlußfolgerung gerechtfertigt, daß Zeaxanthin ein Derivat des optisch inaktiven β -Carotin ist und daß ihm die Formel:

¹ Kuhn, Winterstein: *Naturwiss.* **18**, 754 (1930); *Z. physiol. Chem.* **197**, 141 (1931). — ² Eine Zusammenstellung von Blüten, in denen Helenien vorkommt: Kuhn, Winterstein: *Naturwiss.* **18**, 754 (1930). — ³ Vgl. auch Chammon, Chibnall: *Biochemic. J.* **23**, 168 (1929). — ⁴ Ältere Literatur: Thudichum: *Proc. roy. Soc. Lond.* **17**, 253 (1869). — Palmer, Eckles: *Missouri Agricult. exper. Stag. Res. Bull.* **10**, 339 (1914). — ⁵ Karrer, Salomon, Wehrli: *Helvet. chim. Acta* **12**, 790 (1929). — ⁶ Kuhn, Grundmann: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **67**, 596 (1934). — ⁷ Zechmeister, Szilárd: *Z. physiol. Chem.* **190**, 67 (1930). — Zechmeister, Tuzson: *Z. physiol. Chem.* **196**, 199 (1931). — ⁸ Karrer, Morf, v. Krauss, Zubrys: *Helvet. chim. Acta* **15**, 490 (1932). — ⁹ Karrer, Notthaft: *Helvet. chim. Acta* **15**, 1195 (1932). — ¹⁰ Kuhn, Winterstein, Lederer: *Z. physiol. Chem.* **197**, 141 (1931). — ¹¹ Karrer, Helfenstein, Wehrli: *Helvet. chim. Acta* **13**, 87 (1930). — ¹² Karrer, Wehrli, Helfenstein: *Helvet. chim. Acta* **13**, 268 (1930). — ¹³ Kuhn, Winterstein, Kaufmann: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **63**, 1489 (1930). — ¹⁴ Kuhn, Winterstein: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **65**, 1873 (1932). — ¹⁵ Karrer, Morf, v. Krauß, Zubrys: *Helvet. chim. Acta* **15**, 490 (1932).



zukommt.

Natürlich könnten die Unterschiede zwischen Lutein und Zeaxanthin auch durch andere Lage des Systems der Doppelbindungen, wie auch durch verschiedene Konfiguration der die Hydroxylgruppen tragenden Kohlenstoffatome oder durch cis-trans-Isomerie bedingt sein, wahrscheinlich ist dies aber nicht. Zeaxanthin stellt man am besten aus Physaliskelchen¹ und Verseifung des Physalienen² her.

Physalienen². Der Farbstoff $C_{72}H_{116}O_4$, flache Stäbchen oder geschwungene Nadeln, im durchfallenden Licht orangerot, im auffallenden feurigrot, blau reflektierend vom Smp. 98,5—99,5°, ist der Dipalmitinsäureester des Zeaxanthin, der sich in die Komponenten³ zerlegen und wieder aus ihnen aufbauen läßt. Er wurde zuerst in den Judenkirschen², *Physalis Alkekengi* und *Physalis Franchetti* aufgefunden. Die grünen Kelchblätter⁴ enthalten als normale Begleiter des Chlorophyll Xanthophyll und Carotin, deren Mengenverhältnis etwa 3 : 1 beträgt. Läßt man die grünen Kelche künstlich bei Sauerstoffzufuhr vergilben, so nimmt bei mäßiger Erhöhung des Carotingehaltes das Xanthophyll auf ein Fünftel und weniger ab und die Synthese des Physalienen beginnt. Weiter ist der Phytolgehalt⁵ der grünen Kelchblätter untersucht worden, er genügt nicht, um die maximal beobachtete Bildung von Zeaxanthin zu erklären. Entweder bestehen Phytolreserven oder die Synthese des Physalienen läuft anders. Auch im Bocksdorn⁶ *Lycium halimifolium* ist Physalienen enthalten. Bei der Ozonisierung von Physalienen⁷ wurde eine kleine Menge Azelainsäure beobachtet, welche auf das Vorhandensein einer anderen Aufbausäure, vermutlich Ölsäure neben Palmitinsäure schließen läßt.

Mit Laurin-, Myristin- und Stearinsäure⁸ sind synthetische Farbwachse hergestellt worden, welche dem Physalienen ähnlich sind.

Bei der partiellen Verseifung des Physalienen ist es gelungen, den Zeaxanthin-monopalmitinsäureester⁹ vom Smp. 148° zu fassen. Das Absorptionsspektrum stimmt mit dem des Zeaxanthin und Physalienen überein.

¹ Kuhn, Winterstein, Kaufmann: Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1489 (1930). —
² Kuhn, Wiegand: Helvet. chim. Acta **12**, 499 (1929); dort auch die ältere Literatur, in der keine chemische Charakterisierung des Farbstoffes vorliegt. —
³ Zechmeister, v. Cholnocky: Liebigs Ann. **481**, 22 (1930). — Kuhn, Winterstein, Kaufmann: Naturwiss. **18**, 418 (1930); Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1489 (1930). — ⁴ Kuhn, Brockmann: Z. physiol. Chem. **206**, 41 (1932). —
⁵ Vgl. dazu die Ansicht von Karrer, Helfenstein, Wehrli: Helvet. chim. Acta **13**, 1084 (1930), und zwar S. 1088. — ⁶ Zechmeister, v. Cholnocky: Liebigs Ann. **481**, 42 (1930); Z. physiol. Chem. **189**, 159 (1930). — ⁷ Karrer, Pieper: Helvet. chim. Acta **14**, 838 (1931). — ⁸ Kuhn, Winterstein, Kaufmann: Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1489 (1930). — ⁹ Karrer, Schlientz: Helvet. chim. Acta **17**, 55 (1933).

Salzsäurereaktion (Blaufärbung) ausgezeichnet ist, weiter Taraxanthin, vielleicht Violaxanthin und endlich Flavoxanthin.

Die Reinigung geschieht durch Verteilung zwischen Benzin und Methanol, die Trennung mittels chromatographischer Analyse an Calciumcarbonat. Flavoxanthin nimmt 11 Mol Wasserstoff auf, die Zerewitinoff-Bestimmung erfaßt alle drei Sauerstoffatome, die also in Hydroxylgruppen vorliegen, es sind zwei Kohlenstoffringe anzunehmen. Die Mittelstellung mit drei Hydroxylgruppen kommt im Adsorptionsverhalten und in der Verteilung zwischen Benzin und Methanol zum Ausdruck. Abweichend ist die extrem kurzwellige Lage der Absorptionsbanden, welche die Vermutung nahelegt, daß nicht alle Doppelbindungen in Konjugation stehen. Flavoxanthin gibt mit 25%iger Salzsäure in Ätherlösung unterschichtet starke Blaufärbung, die blaue Lösung verblaßt über Violett in 5—10 Minuten (Unterschied von Violaxanthin).

Aus 1 kg trockene Blätter erhält man 40 mg reinen Farbstoff.

Violaxanthin¹. Der Farbstoff C₄₀H₅₆O₄, rötlich braune Spieße oder braungelbe Prismen vom Smp. 207—208°², $[\alpha]_{\text{Cd}}^{20} = + 35^{\circ}$ (Chloroform), Absorptionsbanden 472—443 m μ (Benzin Sdp. 70—80°), wurde zuerst in den Blütenblättern von *Viola tricolor*, dem gelben Stiefmütterchen, in dem es neben Quercetrin vorkommt, aufgefunden. Er ist offenbar identisch mit dem Xanthophyll Y von Schunck³; ferner scheint es in den Xanthophyllen α' α'' von Tswett⁴ enthalten zu sein. Wahrscheinlich kommt es auch in der leuchtend gelben Orange und Mandarine⁵ als Farbwachs vor, ferner ließ es sich in den Kokons der japanischen Seidenraupe⁶ nachweisen, in *Calendula officinalis*, der Ringelblume⁷, in *Tragopogon pratensis*, *Laburnum*, *Sinapis officinalis*⁸, endlich in Blättern z. B. der Roßkastanie⁹. Violaxanthin ist in der Blüte des Stiefmütterchen als Farbwachs enthalten, die Verseifung des Esters, der noch nicht in einheitlichem Zustande vorlag und möglicherweise den Farbstoff in verschiedenen Graden der Veresterung enthält, ergab ein Gemisch fester Fettsäuren.

Auffallend sind die Farbreaktionen mit verdünnten Mineralsäuren, die an Fucoxanthin erinnern. Schüttelt man Violaxanthin, in Äther gelöst, mit 47%iger Schwefelsäure, so wird die wässrige Schicht blau gefärbt. Die blauen Salze scheinen nur in ätherhaltiger Schwefelsäure löslich. Auch mit 20,5—25%iger Salzsäure beobachtet man die Farbreaktion.

Bei der Entmischung zwischen wässrigem Methanol und Petroläther nimmt Violaxanthin eine Mittelstellung zwischen Lutein und Fucoxanthin ein; es bleibt unter gewissen Bedingungen zum größten Teil in der unteren Schicht. Auf Grund des Verhaltens bei der Zerewitinoff-Bestimmung des perhydrierten Farbstoffs, dem Perhydro-violaxanthin

¹ Kuhn, Winterstein: Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 326 (1931). — ² Karrer, Morf: Helvet. chim. Acta **14**, 1044 (1931). — ³ Schunck: Proc. roy. Soc. Lond. **72**, 165 (1903). — ⁴ Siehe Kuhn, Broekmann: Z. physiol. Chem. **206**, 41 (1932), und zwar S. 60. — ⁵ Zechmeister, Tuzson: Naturwiss. **19**, 307 (1931). — ⁶ Oku: Bull. agricult. Chem. Soc. Jap. **9**, 91 (1933). — ⁷ Zechmeister, v. Cholonocky: Z. physiol. Chem. **208**, 26 (1932). — ⁸ Karrer, Notthafft: Helvet. chim. Acta **15**, 1195 (1932). — ⁹ Kuhn, Winterstein, Lederer: Z. physiol. Chem. **197**, 141 (1931).

$C_{40}H_{78}O_4$, schließt Kuhn¹, daß alle 4 Sauerstoffatome Hydroxylgruppen angehören. Karrer² konnte nur drei Hydroxylgruppen für Violaxanthin wie für das Perhydroderivat feststellen.

Violaxanthin liefert bei der Oxydation² mit Kaliumpermanganat α - α -Dimethylbernsteinsäure, es verhält sich also wie α -Carotin; es ist daher wahrscheinlich, daß es die gleichen Kohlenstoffringe enthält. Die Frage, ob die Hydroxylgruppen benachbarten Kohlenstoffatomen angehören, hat sich noch nicht entscheiden³ lassen. Perhydro-violaxanthin wird von Bleitetraacetat als spezifischem Reagens auf α -Glykole nicht angegriffen.

In der Mutterlauge von Violaxanthin befindet sich noch ein weiterer bisher noch nicht kristallisiert erhaltener Farbstoff, der Menge nach etwa 20% des Violaxanthin, der die Absorptionsbanden 496—465—436,5 $m\mu$ (Schwefelkohlenstoff) aufweist. Er wird aus der Lösung in Äther schon durch 3%ige Salzsäure mit blauer Farbe aufgenommen.

Man erhält aus dem trockenen Blütenpulver 0,05—0,07% reines Violaxanthin.

Taraxanthin⁴. Der Farbstoff $C_{40}H_{56}O_4$ bildet ockerfarbene glänzende Prismen vom Smp. 185,5⁰, $[\alpha]_{\text{Cd}}^{20} = +200^0$ (Essigester), zeigt die Absorptionsbanden 472—443 $m\mu$ (Benzin Sdp. 70—80⁰) und ist zuerst aus den Blüten von *Taraxacum officinale*, dem Löwenzahn, rein dargestellt worden, wo er sich als Farbwachs neben Lutein und wahrscheinlich auch Violaxanthin findet. Die Trennung der drei Carotinfarbstoffe gelingt nur mit Hilfe der chromatographischen Analyse. Weiter ist Taraxanthin im Huflattich, *Tussilago Farfara*⁵, ferner in den Blüten von *Impatiens noli me tangere*, dem Springkraut, dessen Farbstoff fast ausschließlich Taraxanthinester ist, endlich in den Blüten von *Leontodon autumnale*⁶ aufgefunden worden. Auch *Ranunculus acer*⁷ enthält den Farbstoff.

Taraxanthin nimmt 10,65 Mol Wasserstoff bei der Hydrierung auf, die Zerewitinoff-Bestimmung zeigt 3,25 aktive Wasserstoffatome an. Die Farbreaktion mit 25%iger Salzsäure bleibt aus. Die Isomerie von Taraxanthin und Violaxanthin dürfte von anderer Art sein als diejenige von Lutein und Zeaxanthin. Die letzteren sind in ihren Absorptionsspektren deutlich verschieden, wonach eben das System der konjugierten Doppelbindungen Unterschiede aufweisen muß. Die beiden Xanthophylle zeigen dagegen übereinstimmende Absorptionsspektren, so daß sie vermutlich sich nur durch die Stellung der Hydroxylgruppen unterscheiden. Aus 30 g Blüten von *Impatiens noli me tangere* erhält man 4 mg fast reines Taraxanthin.

¹ Kuhn, Winterstein: Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 326 (1931). — ² Karrer, Morf: Helvet. chim. Acta **14**, 1044 (1931). — ³ Karrer, Zubrys, Morf: Helvet. chim. Acta **16**, 977 (1933). — ⁴ Kuhn, Lederer: Z. physiol. Chem. **200**, 108 (1931); vgl. auch Schunck: Proc. roy. Soc. Lond. **72**, 165 (1903) und Karrer, Salomon: Helvet. chim. Acta **13**, 1063 (1930). — ⁵ Karrer, Morf: Helvet. chim. Acta **15**, 863 (1932). — ⁶ Kuhn, Lederer: Z. physiol. Chem. **213**, 188 (1932). — ⁷ Kuhn, Brockmann: Z. physiol. Chem. **213**, 192 (1934).

Fucoxanthin. Dieser Farbstoff ist in den Phaeophyceae, den Braunalgen¹ enthalten. Sorby² hat ihm den Namen Fucoxanthin statt Phylloxanthin (Millardet³) gegeben. Die genaue Untersuchung von Willstätter und Page⁴ hat zu der Formel $C_{40}H_{54}O_6$ geführt, während Karrer⁵ die Formel $C_{40}H_{56}O_6$ für wahrscheinlich hält. Allerdings haben die Erstgenannten *Fucus virsoides* aus dem adriatischen Meer verarbeitet, während Karrer *Fucus vesiculosus* von Kristineberg (Schweden) als Ausgangsmaterial verwandte. Der Schmelzpunkt beider Präparate lag bei 159—160°, die Absorptionsbanden bei 492—457 m μ (Chloroform), die Drehung $[\alpha]_{\text{Cd}}^{18} = +72,5^{\circ}$ (Chloroform). Fucoxanthin bildet glänzende braunrote Prismen, es absorbiert in Substanz keinen Sauerstoff, die orangegelben Lösungen sind aber unbeständig, nehmen Sauerstoff auf und bleichen aus. Der Farbstoff bildet ein Jodid $C_{40}H_{54}O_6J_4$ (Willstätter), violettschwarze Prismen vom Smp. 134—135°. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat ergibt 4,5 Mol Essigsäure, ferner Dimethylmalonsäure aber keine anderen Dicarbonsäuren. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß die beiden Kohlenstoffringe des Fucoxanthin stärker mit Hydroxylgruppen beladen sind, so daß keine Dicarbonsäuren, welche mehr Kohlenstoffatome als Dimethylmalonsäure enthalten, entstehen. Andererseits finden sich noch Unstimmigkeiten, so eine Wasserstoffaufnahme von nur 10 Mol bei der Hydrierung. Die Zerewitinoff-Bestimmung⁶ zeigte 6 Hydroxylgruppen an, neuere Bestimmungen⁷ nur 4—5 solcher. Die Hydrierung liefert andererseits ein Perhydroderivat, dessen Analysenzahlen in der Mitte zwischen $C_{40}H_{76}O_5$ und $C_{40}H_{76}O_6$ liegen. Die Zahl der aktiven Wasserstoffatome bei dem Perhydroderivat ist nur 5. Veresterbar scheinen unter den angewandten Bedingungen bei Fucoxanthin nur zwei Hydroxylgruppen zu sein. Es besteht auch die Möglichkeit, daß Fucoxanthin nicht einheitlich ist und einen sauerstoffärmeren Anteil enthält. Schon Willstätter⁸ glaubte in einer Braunalge einen Farbstoff $C_{40}H_{56}O_5$ gefunden zu haben.

Wichtig ist die Farbreaktion des Fucoxanthin mit Säuren. Es reagiert wie ein schwaches Amin mit Mineralsäure, so wird die ätherische Lösung beim Schütteln mit 30%iger Salzsäure entfärbt, und die saure Schicht blauviolett gefärbt. Dabei entsteht ein beständiges Farbsalz, das 4 Atome Chlor enthält. Willstätter vermutete Pyronringe. Der gleichen Eigenschaft ist man dann bei Flavoxanthin und Violaxanthin begegnet.

¹ Eine zusammenfassende Darstellung der Algenfarbstoffe findet sich in Klein: Handbuch der Pflanzenanalyse III, 2, S. 1382—1410 von Boreseh. Wien: Julius Springer 1932. Bis auf das oben beschriebene Fucoxanthin sind dort keine Farbstoffe von Carotincharakter beschrieben, welche durch analytische Befunde sichergestellt sind. Aus diesem Grunde wird von einer Aufzählung Abstand genommen und auf obige Darstellung verwiesen. Die Chemie der Algen-Chromoproteide findet bei den stickstoffhaltigen Farbstoffen Erwähnung. Zur Geschichte der Fucoidenfarbstoffe vgl. Kylin: Z. physiol. Chem. 82, 221 (1912). — ² Sorby: Proc. roy. Soc. Lond. 21, 474 (1873). — ³ Millardet: C. r. Acad. Sci. Paris 68, 462 (1869). — ⁴ Willstätter, Page: Liebigs Ann. 404, 237 (1914); dort auch die Literatur. — ⁵ Karrer: Z. angew. Chem. 42, 918 (1929). — Karrer, Helfenstein, Wehrli, Pieper, Morf: Helvet. chim. Acta 14, 614 (1931). — ⁶ Karrer, Wehrli, Helfenstein: Helvet. chim. Acta 13, 263 (1930); vgl. auch Kuhn, Winterstein: Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 336 (1931), und zwar S. 330. — ⁷ Karrer, Helfenstein, Wehrli, Pieper, Morf: Helvet. chim. Acta 14, 614 (1931). — ⁸ Willstätter, Page: Liebigs Ann. 404, 263 (1914).

Die Darstellung des Fucoxanthin ist von Karrer¹ etwas vereinfacht worden.

Rhodoxanthin. Der Farbstoff $C_{40}H_{50}O_2$, blauschwarze stark glänzende Blättchen vom Smp. 219° , Absorptionsbanden 524—489—458 $m\mu$ (Benzin Sdp. $70-80^{\circ}$) ist vor seiner Reindarstellung² als Farbstoff der fleischigen Becher (Arillus) der reifen Samen der Eibe, *Taxus baccata*, schon vielfach beobachtet worden; zuerst von Monteverde³ in den Blättern von *Potamogeton natans*, von Tswett⁴ in den Blättern des Lebensbaumes *Thuja orientalis*, in *Cupressus Naitnocki*, *Retinospora plumosa*, *Juniperus virginica* und *Taxus baccata*. Monteverde und Lubimenko⁵ stellten Krystalle da, gaben den Namen, sie fanden den Farbstoff in den Blättern von *Selaginella* und *Gnetum* sowie auch im Arillus der Eibe. Der Farbstoff wird vielfach rotes Xanthophyll⁶ genannt. Auch Lipmaa⁷ hat sich mit ihm beschäftigt.

Rhodoxanthin, dessen Konstitutionsermittlung Kuhn und Brockmann² zu danken ist, gibt blautichig rote Schwefelkohlenstofflösungen und enthält keine Methoxygruppen, die Armut an Wasserstoff steht in Übereinstimmung mit der besonders großen Zahl konjugierter Doppelbindungen und der besonders langwelligen Lage der Absorptionsbanden. Es besitzt keine sauren Eigenschaften. Die von Lipmaa erwähnten Alkalisalze konnten von Kuhn und Brockmann nicht erhalten werden. Nach der Zerewitinoff-Bestimmung könnte eine Hydroxylgruppe vorliegen, die Entscheidung über die Natur der beiden Sauerstoffatome ist aber mit der Darstellung eines Dioxims $C_{40}H_{52}O_2N_2$ gefallen. Danach gehören die Sauerstoffatome Carbonylgruppen an. Bei der katalytischen Hydrierung nimmt Rhodoxanthin zuerst schnell 12, dann langsam nochmals 2, also im ganzen 14 Mol Wasserstoff auf. Es ist von allen bekannten Carotinfarbstoffen am stärksten ungesättigt. Da eine langsame Reduktion der Carbonylgruppen bis zur Alkoholstufe stattfindet, so kann geschlossen werden, daß Rhodoxanthin 12 Doppelbindungen uneingerechnet die der beiden Carbonylgruppen besitzt. Dann müssen zwei Kohlenstoffringe vorhanden sein. Bei der Reduktion mit Zinkstaub wird eine Dihydroverbindung $C_{40}H_{52}O_2$ (Smp. 219° wie Rhodoxanthin) gewonnen, die noch 13 Mol Wasserstoff aufnimmt. Mit der Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen ist eine starke Farbaufhellung verbunden, etwa wie beim Übergang von Bixin zu Dihydrobixin. Dihydro-rhodoxanthin ist optisch dem β -Carotin und Zeaxanthin zum Verwechseln ähnlich, gibt ein Dioxim, letzteres stimmt optisch mit Dihydro-rhodoxanthin überein, die Aufnahme der beiden Wasserstoffatome hat also offenbar die Konjugation der Carbonylgruppen unterbrochen. Die Benzol-lösung von Rhodoxanthin ist orangegelb, die alkoholische Lösung dagegen rein rot, beim Dihydro-rhodoxanthin fehlt dieser Unterschied. Dieser Farbunterschied findet sich bei den natürlichen Carotinoid-carbonsäuren wieder, ferner bei β -Carotinon und Lycopinal. Das gemeinsame Merkmal ist eine in

¹ Karrer, Helfenstein, Wehrli, Pieper, Morf: *Helvet. chim. Acta* **14**, 614 (1931). — ² Kuhn, Brockmann: *Ber. dtsch. chem. Ges.* **66**, 828 (1933). —

³ Monteverde: *Acta Horti Petropolitani* **13**, 121 (1893); vgl. auch Prát: *Biochem. Z.* **152**, 495 (1925). — ⁴ Tswett: *C. r. Acad. Sci. Paris* **152**, 788 (1911). —

⁵ Monteverde, Lubimenko: *Bull. Acad. Sci. Petrograd* (6) **7**, 1105 (1913). —

⁶ L. S. Palmer: *Carotinoids and related pigments*, S. 216 f. — ⁷ Lipmaa: *C. r. Acad. Sci. Paris* **182**, 867 (1926).

Das zweifach negative Ion wird durch Sauerstoff unter Verschiebung des gesamten Doppelbindungssystems zu Rhodoxanthin entladen. Die spektroskopische Übereinstimmung von Dihydro-rhodoxanthin und Zeaxanthin geht aus der gleichartigen Zahl und Lage der Doppelbindungen hervor. Ebenso ist die weitgehende Analogie des Rhodoxanthin mit dem β -Carotinon, in dem eine Kette von 9 konjugierten Doppelbindungen durch Carbonylgruppen beiderseits abgegrenzt wird, verständlich, endlich die zwischen Dihydro-rhodoxanthin und Dihydro- β -carotinon.

Da im reifen Arillus der Eibe Lycopin, β -Carotin und Zeaxanthin das Rhodoxanthin begleiten, so könnte man an eine Dehydrierung von Zeaxanthin-Hydroxylgruppen denken, das entstehende Dihydro-rhodoxanthin würde zu Rhodoxanthin weiter dehydriert, was ja auch in vitro gelingt. Aus 10 kg (21000 Stück) reifen Früchten erhielt man etwa 65 mg fast reines Rhodoxanthin.

Capsanthin¹. Die reife Fruchthaut des spanischen Pfeffers *Capsicum annuum*, einer in Ungarn und Spanien vornehmlich gezüchteten Solanaceae, enthält als Hauptbestandteil das Capsanthin in Form von Farbwachs. Erst mit Hilfe der chromatographischen Analyse² ist die völlige Zerlegung der Farbstoffe der Pflanze gelungen und es ergibt sich folgendes Bild:

Polyalkohole	Säuren	Polyen-Kohlenwasserstoffe
Capsanthin	Myristinsäure	α -Carotin
Capsorubin ³	Palmitinsäure	β -Carotin ⁴ (Spuren)
Zeaxanthin	Stearinsäure	
Lutein	Carnaubasäure	
Kryptoxanthin	Ölsäure	
Unbekannte Polyene	Unbekannte Säuren	

Auch die reifen Schoten „chillies“ des *Capsicum frutescens japonicum*⁵ enthalten Capsanthin. Mit dem Farbstoff haben sich schon früher andere Forscher⁶ beschäftigt.

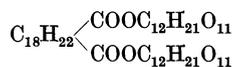
Die Analysen der letzten durch die chromatographische Analyse gereinigten Präparate weisen auf $C_{40}H_{58}O_3 (\pm H_2)$. Capsanthin bildet glänzende Spieße von dunkelcarminroter Farbe vom Smp. 175—176° (korr.), Absorptionsbanden 505, 475 $m\mu$ (Benzin 70—80°), $[\alpha]_{D}^{20} = +36^{\circ}$ (Chloroform). Die alkoholische Lösung ist dunkelrot, die benzinische orange-gelb. Der Farbstoff oxydiert sich allmählich an der Luft. 25—30%ige Salzsäure ruft eine grünstichig-blaue Farbe hervor. Von den Befunden mit noch nicht über die chromatographische Analyse gereinigtem Material seien folgende erwähnt: Die thermische Zersetzung

¹ Zechmeister, v. Cholnoky: Liebigs Ann. 454, 54 (1927); 455, 70 (1927); 465, 288 (1928); 478, 95 (1930); 487, 197 (1931); 489, 1 (1931). — Karrer, Helfenstein, Wehrli, Pieper, Morf: Helvet. chim. Acta 14, 614 (1931). — ² Zechmeister, v. Cholnoky: Liebigs Ann. 509, 269 (1934); vgl. auch v. Cholnoky: Chem. Zbl. 1933 II, 2838. — ³ Ein neues violettrottes Polyen ($C_{40}H_{58}O_4 \pm H_2$), dessen nähere Untersuchung noch aussteht. Es bildet sichelförmige Nadeln, ist hypophasisch, hat die Absorptionsbanden 507—474—444 $m\mu$ (Benzin) und liefert ein Acetat. Vgl. Zechmeister: Carotinoide, S. 238. — ⁴ Karrer, Schlienz: Helvet. chim. Acta 17, 7 (1934). — ⁵ Zechmeister, v. Cholnoky: Liebigs Ann. 489, 1 (1931), wo die gegenteiligen Angaben von Bilger [Bull. Bas. Sci. Res. Cincinnati Univ. 3, 37 (1931)] widerlegt sind. — ⁶ Literatur bei Zechmeister in Klein: Handbuch der Pflanzenanalyse, III, 2, S. 1318 oder Zechmeister: Carotinoide, S. 237.

lieferte m-Xylol, von den drei Sauerstoffatomen sind zwei veresterbar, der oxydative Abbau mit Kaliumpermanganat lieferte α - α -Dimethylbernsteinsäure, und Dimethylmalonsäure, aber keine α - α -Dimethylglutarsäure. Ferner gibt Zechmeister¹ an, daß die Hydrierung 10 Doppelbindungen anzeigt, 2 Sauerstoffatome liegen in Form von Hydroxylgruppen vor (Zerewitinoff-Bestimmung und Veresterung). Das dritte Sauerstoffatom ist in einer Ketogruppe enthalten. Denn der völlig reduzierte Farbstoff nimmt 3 Acetylgruppen auf. Die Keto-Gruppe scheint an die Doppelbindungen unmittelbar angeschlossen zu sein, womit sich die Farbkraft und auch die Verschiedenheit der Farbe im Alkohol und Benzin erklärt.

Crocetin. Die getrockneten Narben von *Crocus sativus*, dem Safran, einer Pflanze, welche im Orient heimisch ist, aber auch in Nordafrika, Südfrankreich, Spanien, der Schweiz und Österreich angebaut wird, enthalten ein Glucosid Crocin², ferner etwas Lycopin, β -Carotin, und γ -Carotin sowie Zeaxanthin, endlich einen Bitterstoff, das Picrocrocin. Safran selbst ist ein braunrotes oder goldgelbes stark riechendes Pulver, das als Gewürz, zum Färben von Lebensmitteln und in geringerer Menge auch zum Färben (schwaches Anfärben gewaschener Fasern) verwandt wird.

Crocin $C_{44}H_{64}O_{26}$ vom Smp. 186° ist spaltbar in Crocetin, eine Dicarbonsäure, $C_{20}H_{24}O_4$ ³ und Gentiobiose⁴, die Formel ist also auflösbar zu



Ältere Formeln⁵ gelten heute als überholt, ebenso wie die ursprüngliche Auffindung von drei verschiedenen Spaltprodukten α -, β - und γ -Crocetin sich dadurch erklärt, daß Crocin sich beim Behandeln mit Methyl- oder Äthylalkohol⁶ umestert. Danach ist das einzige Spaltprodukt des Crocin das frühere α -Crocetin, das jetzige trans-Crocetin oder Crocetin I, scharlachrote Nadeln vom Smp. 283—285° mit den Absorptionsbanden 463—435,5 m μ (Chloroform). Das β -Crocetin, rechteckige Blättchen vom Smp. 219° hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{12}(COOH)(COOCH_3)$, ist also ein Monomethylester und das γ -Crocetin, sechsseitige rotgelbe Platten vom Smp. 222° und der Zusammensetzung $C_{18}H_{22}(COOH)_2$ ist der Dimethylester. Auch die röntgenographische Bestimmung des γ -Crocetin stimmt mit der Formel überein.

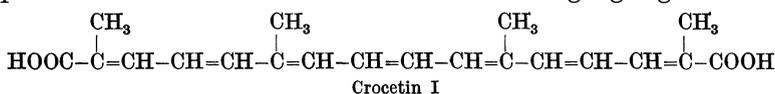
Durch Einwirkung von Natronlauge auf einen frisch bereiteten methylalkoholischen Safranextrakt wurde neben dem Crocetin-dimethylester vom Smp. 222° ein neuer Crocetindimethylester⁷ vom Smp. 141° erhalten, der sich außer durch den Schmelzpunkt durch die Farbe der Krystalle,

¹ Zechmeister: Carotinoide, S. 237. — ² Ältere Literatur: V. Meyer u. P. Jacobson: Lehrbuch der organischen Chemie, II, 5, 1, S. 175; ferner Karrer, Salomon: Helvet. chim. Acta 10, 397 (1927). — ³ Kuhn, L'Orsa: Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 1732 (1930). — ⁴ E. Fischer: Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 988 (1888). — Schunck, Marchlewski: Liebigs Ann. 278, 357 (1894). — Karrer: Z. angew. Chem. 42, 919 (1929). — Karrer, Miki: Helvet. chim. Acta 12, 985 (1929). — Kuhn, Winterstein: Naturwiss. 21, 527 (1933); Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 344 (1934). — ⁵ Karrer, Salomon: Helvet. chim. Acta 10, 397 (1927); 11, 513, 711 (1928). — Karrer, Helfenstein, Widmer: Helvet. chim. Acta 11, 1201 (1928). — ⁶ Karrer, Helfenstein: Helvet. chim. Acta 13, 392 (1930). — ⁷ Kuhn, Winterstein: Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 209 (1933).

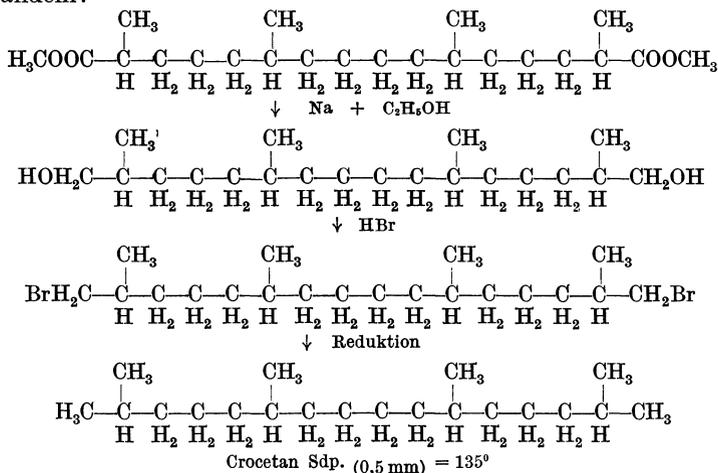
die Lage der Absorptionsbanden der Lösungen, durch die Krystallform und Löslichkeit von ersterem unterscheidet. Er läßt sich durch Erhitzen, durch Jod, über die Dihydroverbindung und durch Licht in den Dimethylester vom Smp. 222° umlagern. Es liegen offenbar cis- und trans-Isomere vor. Zur Unterscheidung wird die trans-Form als „Crocetin I“ oder „stabiles“ bezeichnet, der neue Dimethylester von der cis-Form „Crocetin II“ oder „labiles“ abgeleitet.

Crocetin I läßt sich mit Titanchlorid partiell zu einer Dihydroverbindung¹ vom Smp. 192—193° reduzieren, bei der durchgreifenden Hydrierung werden 7 Mol Wasserstoff aufgenommen. Der oxydative Abbau des Crocetin mit Chromsäure² liefert 3,53 Mol. Essigsäure. Da beim Permanganatabbau³ nur 3 Mol Essigsäure erhalten werden, so war zu schließen, daß die vierte Methylgruppe unmittelbar neben einer Carboxylgruppe steht, so daß sie beim Permanganatabbau Anlaß zur Bildung von Brenztraubensäure gibt, die unter diesen Versuchsbedingungen fast keine Essigsäure liefert⁴.

Nachdem mehrere Formeln aufgestellt wurden, welche den Tatsachen nicht standhielten, wurde die folgende Formel⁵ angegeben, welche allen experimentellen Befunden und theoretischen Überlegungen gerecht wird:

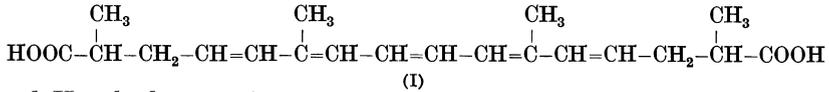


Crocetin I läßt sich in den gesättigten Kohlenwasserstoff Crocetan, das 2-6-11-15-Tetramethyl-hexadecan⁶, durch Hydrierung und Abbau verwandeln:

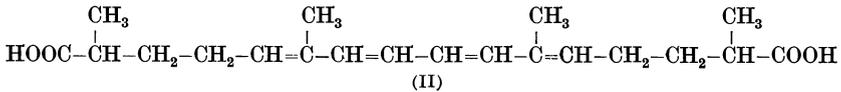


¹ Die Dihydroverbindung läßt sich in Gegenwart katalytisch wirkender Basen mit Sauerstoff zu Crocetin oxydieren: Kuhn, Drumm: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1458 (1932). — ² Kuhn, L'Orsa: Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 1732 (1931). — ³ Kuhn, Winterstein, Karlowitz: Helvet. chim. Acta **12**, 64 (1929). — ⁴ Karrer, Benz, Morf, Raudnitz, Stoll, Takahashi: Helvet. chim. Acta **15**, 1399 (1932). — ⁵ Karrer, Benz, Morf, Raudnitz, Stoll, Takahashi: Helvet. chim. Acta **15**, 1218 (1932); **15**, 1399 (1932). — ⁶ Karrer, Golde: Helvet. chim. Acta **13**, 707 (1930); die dort angenommenen Formeln müssen nach Karrer, Benz, Morf, Raudnitz, Stoll, Takahashi: Helvet. chim. Acta **15**, 1399 (1932), und zwar S. 1406 abgeändert werden.

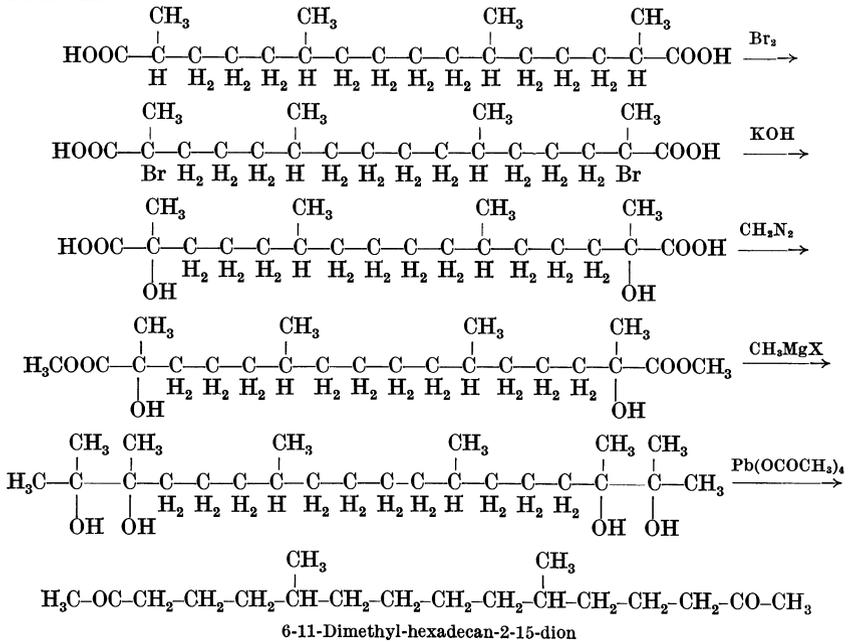
Die Formel des Crocetin ist weiterhin gestützt durch die Oxydationsversuche an Tetrahydrocrocetin:



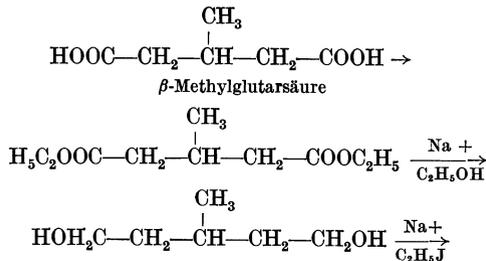
und Hexahydrocrocetin



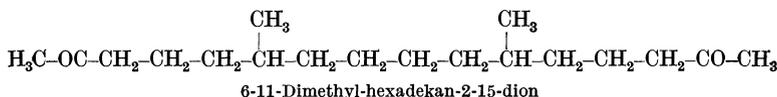
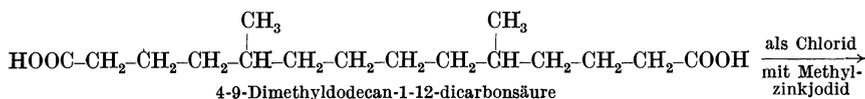
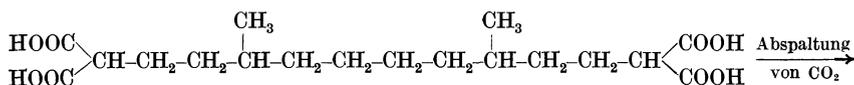
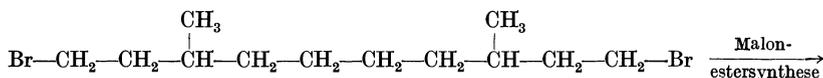
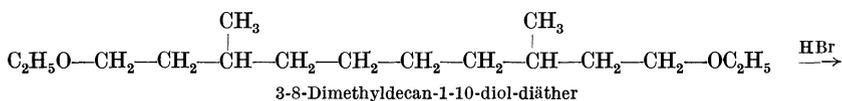
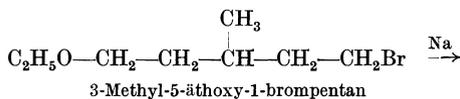
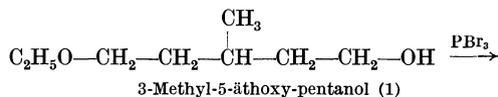
mit Kaliumpermanganat. Ersteres (I) muß Methylbernsteinsäure liefern, letzteres (II) α -Methylglutarsäure, was der Fall ist. Weiter ließ sich Perhydrocrocetin durch die folgenden Umformungen zu einem Diketon¹ abbauen:



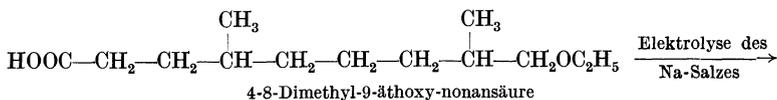
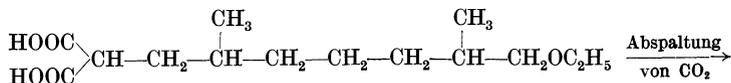
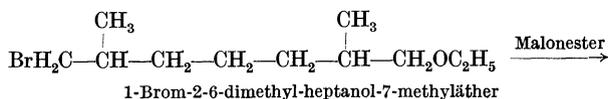
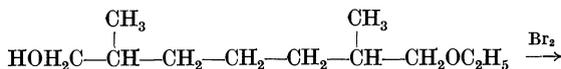
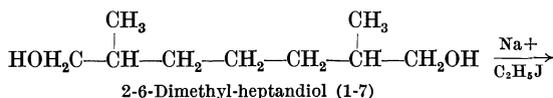
Die Synthese² dieser Verbindung ließ sich wie folgt bewerkstelligen:



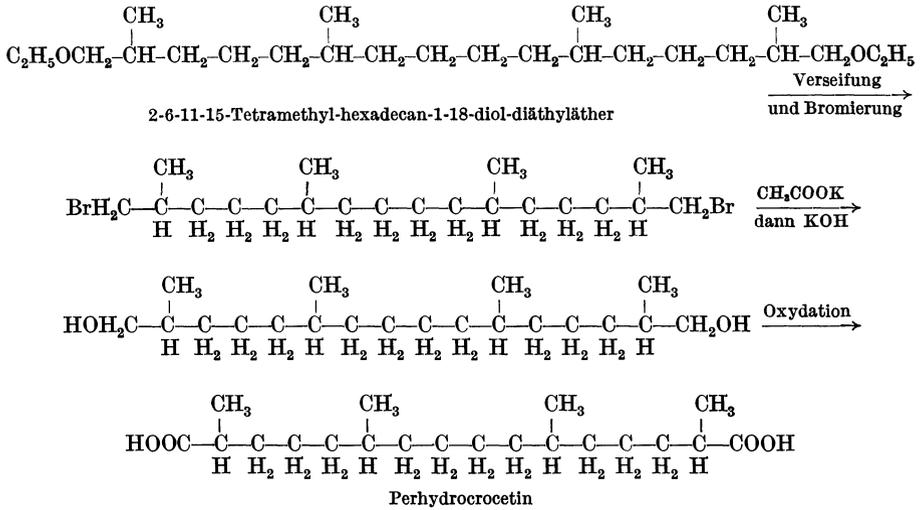
¹ Karrer, Benz, Morf, Raudnitz, Stoll, Takahashi: Helvet. chim. Acta 15, 1218, 1399 (1932). — ² Karrer, Lee: Helvet. chim. Acta 17, 543 (1934).



Endlich ist auch noch Perhydrocrocetin¹ synthetisiert worden:



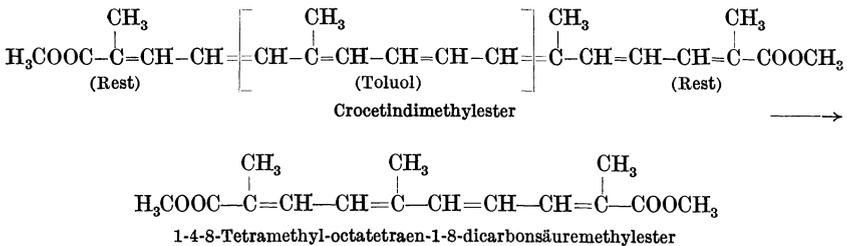
¹ Karrer, Benz, Stoll: Helvet. chim. Acta 16, 297 (1933).



Auf die Beziehungen des Crocetin zu Bixin wird dort eingegangen werden.

Crocetindimethylester¹ liefert beim thermischen Abbau 10% Toluol und m-Xylol, 12% 1-4-8-Trimethyl-octatetraen-1-8-dicarbonsäure-dimethylester $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$ und 1% Tricyclo-crocetin.

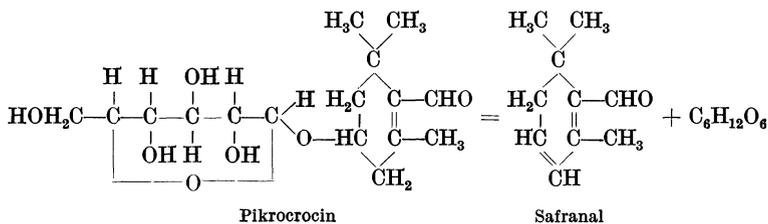
Die Trimethyl-octatetraen-dicarbonsäure, gelbe Prismen vom Smp. 135°, erscheint als ein niederes Homologe des Crocetin (und auch des Bixin), ihre Bildung kann man sich so vorstellen, daß aus der Mitte des Crocetindimethylester-moleküls ein Molekül Toluol herausgebrochen wird und die Reste zusammentreten.



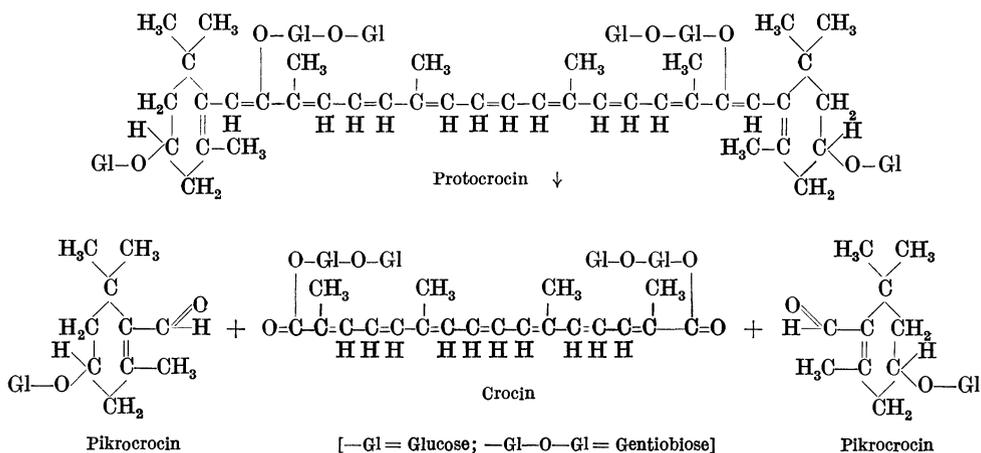
Das Tricyclo-crocetin $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$, farblose Nadeln vom Smp. 263—264° ist mit Crocetin isomer, nimmt aber bei der Hydrierung nur 4 statt 7 Mol Wasserstoff auf, enthält daher drei Kohlenstoffringe und nur zwei konjugierte Doppelbindungen.

Der Bitterstoff des Safran, das Pikrocrocetin², $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_7$ ist ein Glucosid, das in Safranal und Glucose zerfällt und dem Kuhn und Winterstein² die Konstitution:

¹ Kuhn, Winterstein: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1873 (1932); **66**, 1733 (1933). — ² Kuhn, Winterstein: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 344 (1934).



zuschreiben. Diese Konstitutionsformel ist bemerkenswert, weil man annehmen kann, daß die Carotinoidcarbonsäuren, zu denen das Crocetin gehört, durch enzymatisch-oxydativen Abbau¹ von Carotinfarbstoffen mit 40 Kohlenstoffatomen in der Pflanze gebildet werden, so daß in dem vorliegenden Falle ein „Protocrocin“, wie folgt, zerfällt:



Dann müssen auf 1 Mol Crocetin 2 Mol Pikrocrocin gebildet werden, tatsächlich wurden auch 1,4 Mol gefunden; die Differenz erklärt sich aus der Empfindlichkeit des Terpenaldehyd-glucosides, dessen Menge im Safran beim Lagern zurückgeht.

Die bekannte Annahme einer Addition von Isoprenresten unter gleichzeitiger oder nachfolgender Dehydrierung bei der Bildung von Carotinfarbstoffen in der Pflanze findet eine Stütze in der Beobachtung, daß Dihydrocrocetin-dimethylester beim Schütteln mit Luft in Gegenwart katalytisch wirkender Basen zu Crocetin-dimethylester dehydriert² wird. Der Dihydroester gibt ferner in gewissen Lösungsmitteln mit Alkali eine blaue Lösung, welche beim Schütteln mit Luft orangerot wird und Crocetin-dimethylester enthält³.

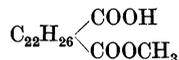
¹ Kuhn, Winterstein: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 646 (1932). — Kuhn, Grundmann: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1880 (1932). — Kuhn, Deutsch: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 883 (1933). — ² Kuhn, Drumm: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1458 (1932). — ³ Kuhn, Drumm, Hoffer, Möller: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1785 (1932).

Auch der Farbstoff Wongsy (China) aus der Frucht der *Gardenia grandiflora*¹ hat sich als Crocetin² erwiesen. Ferner ist das Nyctanthin³, der Farbstoff der Blumenkronen von *Nyctanthes arbor tristis*, eines Strauches aus der Gattung der Oleaceae (Himalaya, Zentralindien, Burma, Ceylon) identisch mit Crocetin⁴. Crocetin findet sich auch in den Blüten von *Cedrela toona*⁵, dem indischen Mahagonibaum (Himalaya, Zentral- und Südindien, Java, Australien), dort dient es unter dem Namen Gunari als Farbstoff. Auch der Farbstoff der Königskerzen⁶ ist Crocetin.

Die Darstellung aus Safran geschieht nach dem von Karrer⁷ ausgearbeiteten Verfahren unter Berücksichtigung der leichten Veresterung.

Bixin⁸. Der Farbstoff, welcher auch unter dem Namen Orlean, Rocou, Anotto, Orenetto, Attalo und terra orellana bekannt ist, entstammt der roten wachsartigen Substanz, welche die Samen von *Bixa orellana*, dem in den Tropen heimischen Rocoubaume umgibt. Bixin hat die Formel⁹ $C_{25}H_{30}O_4$, bildet braunrote rhombische Krystalle vom Smp. 198⁰ und hat die Absorptionsbanden 503—469,5—439 m μ (Chloroform). Die richtige Formel stammt von Heiduschka und Panzer¹⁰. Eine Molekulargewichtsbestimmung auf röntgenographischem Wege ist beim Methylbixin¹¹ $C_{26}H_{32}O_4$ durchgeführt worden.

In den älteren Untersuchungen über Bixin ist ermittelt worden, daß es eine Hydroxyl- und eine Methoxylgruppe¹² besitzt, denn bei der Einwirkung von verdünnter Kalilauge entsteht zuerst ein Monokaliumsalz, dann aber ein Dikaliumsalz. Letzteres liefert bei der Zersetzung mit verdünnten Säuren kein Bixin, sondern eine neue Verbindung, das Norbixin, hellrote Krystalle vom Smp. 250—255⁰, welche methoxylfrei sind. Bixin läßt sich andererseits methylieren, wobei Methylbixin vom Smp. 163 bis 164⁰ entsteht. Damit ist wahrscheinlich gemacht, daß beide Hydroxylgruppen Carboxylgruppen angehören und daß die Bixinformel sich wie folgt



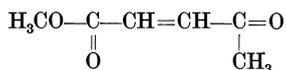
auflösen läßt. Beide Carboxylgruppen sind aber nicht gleichwertig, denn man kann zwei verschiedene Methyl-äthylester erhalten. Ursprünglich hat man diese Verschiedenheit als Strukturisomerie^{13, 14} deuten wollen, neuerdings ist festgestellt, daß hier eine unsymmetrisch

¹ Rochleder: J. pract. Chem. **72**, 394 (1857). — Rochleder, Mayer: J. pract. Chem. **74**, 1 (1858). — Munesada: J. pharmac. Soc. Jap. **1922**, Nr 486, 1. —

² Kuhn, Winterstein, Wiegand: Helvet. chim. Acta **11**, 716 (1928). — ³ Hill, Sircar: J. chem. Soc. Lond. **91**, 1501 (1907). — ⁴ Kuhn, Winterstein, Wiegand: Helvet. chim. Acta **11**, 716 (1928). — Kuhn, Winterstein: Helvet. chim. Acta **12**, 496 (1929). — ⁵ Perkin: J. chem. Soc. Lond. **101**, 1538 (1912). — ⁶ Schmid, Kotter: Monatsh. Chem. **59**, 341 (1932). — ⁷ Karrer, Helfenstein: Helvet. chim. Acta **13**, 392 (1930). — ⁸ Ältere Literatur: V. Meyer u. P. Jacobson: Lehrbuch der organischen Chemie, II, 5, 1, S. 177. — Zwick: Arch. Pharmaz. **238**, 58 (1900). — ⁹ Die Irrungen und Wirrungen bei der Aufstellung der Bixinformel sind bei V. Meyer und P. Jacobson (Lehrbuch der organischen Chemie, II, 5, 1, S. 178) geschildert; Zusammenstellung älterer Formeln: Karrer, Helfenstein, Widmer, van Itallie: Helvet. chim. Acta **12**, 741 (1929). — ¹⁰ Heiduschka, Panzer: Ber. dtsh. chem. Ges. **50**, 546, 1525 (1927). — ¹¹ Hengstenberg, Kuhn: Z. Krystallogr. **76**, 174 (1930). — ¹² van Hasselt: Chem. Weekbl. **6**, 480 (1909). — ¹³ Herzig, Faltis: Liebigs Ann. **431**, 40 (1923). — ¹⁴ Kuhn, Winterstein: Helvet. chim. Acta **11**, 427 (1928).

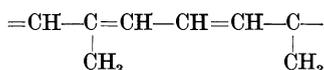
gelagerte cis-Bindung¹ vorliegt und daß die Strukturformel als solche Symmetrie aufweist.

Die Hydrierung² zeigt die Aufnahme von 9 Mol Wasserstoff an, Methylbixin gibt beim Abbau mit Ozon³ Methylglyoxal und β -Acetylacrylsäuremethylester

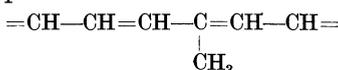


offenbar einem Molekülende entstammend.

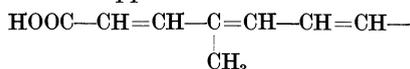
Endlich lieferte die thermische Zersetzung⁴ m-Xylol, Toluol, m-Toluylsäure und m-Toluylsäuremethylester. Nach Aufstellung einer Formel für Bixin hat sich annehmen lassen, daß das m-Xylol der Gruppe



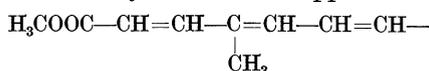
das Toluol der Gruppe



die m-Toluylsäure der Gruppe

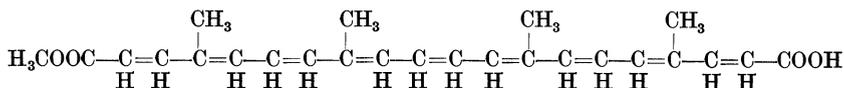


und der m-Toluylsäuremethylester der Gruppe



entstammt. Von den 25 Kohlenstoffatomen des Bixin sind damit 19 erfaßt und zwar 9 durch den m-Toluylsäuremethylester, 8 durch die m-Toluylsäure und mindestens 2 weitere durch m-Xylolbildung. Auf die Ähnlichkeit zwischen Bixin und Crocetin⁵ ist frühzeitig hingewiesen worden.

Auch die Bestimmung der Seitenketten⁶ im Bixin mit Hilfe der Kaliumpermanganat-oxydation, welche 4 Mol Essigsäure verlangt, fügt sich in das Bild der folgenden Formel⁷



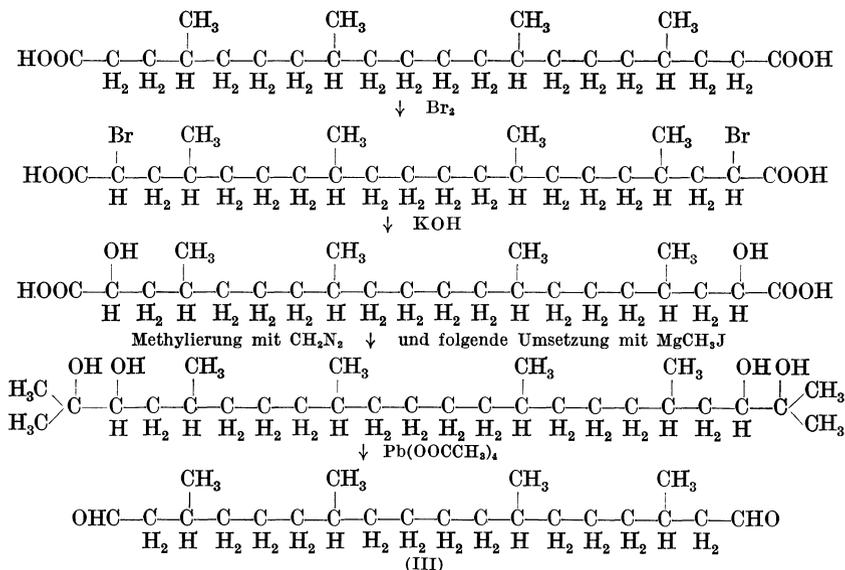
Sie wird allen vorstehenden Tatsachen gerecht, die früheren un-symmetrischen Formeln gelten als überholt.

¹ Kuhn, Winterstein: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 646, 1873 (1932). —

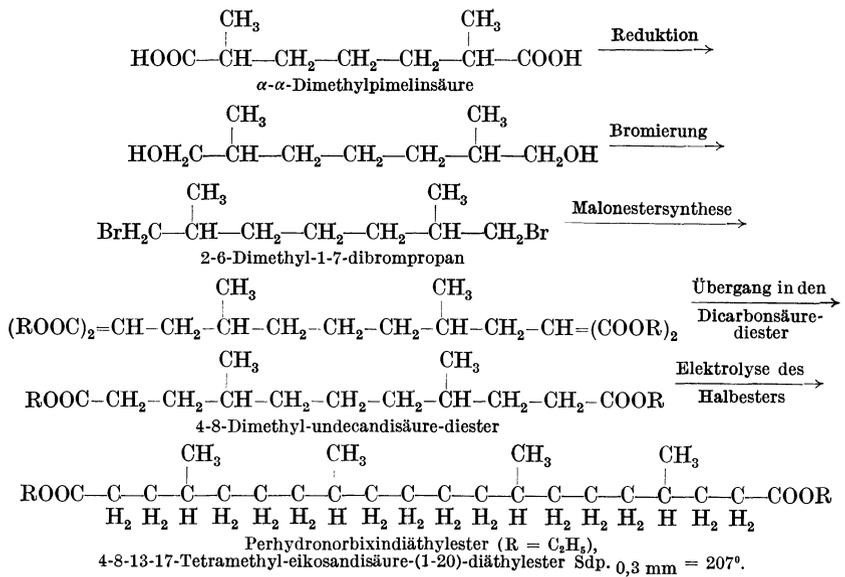
² Liebermann, Mühle: Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 1653 (1915). — Herzig, Faltis: Liebigs Ann. **431**, 40 (1923). — ³ Rinkes: Chem. Weekbl. **12**, 996 (1915); **13**, 436 (1916); Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**, 934 (1929). — ⁴ van Hasselt: Chem. Weekbl. **6**, 480 (1909). — Kuhn, Winterstein: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1873 (1932); vgl. Kuhn, Deutsch: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 43 (1932). —

⁵ Karrer, Salomon: Helvet. chim. Acta **11**, 513 (1928). Zur Geschichte der Konstitutionsaufklärung vgl. Kuhn, Winterstein, Wiegand: Helvet. chim. Acta **11**, 716 (1928). — ⁶ Kuhn, Winterstein, Karlovitz: Helvet. chim. Acta **12**, 64 (1928). — ⁷ Kuhn, Winterstein: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 646, 1873 (1932).

Weiter wurde Perhydronorbixin zu einem Dialdehyd, dem 3-7-12-16-Tetramethyloctadecan-1-18-dial (III) vom Sdp. 0,6 mm = 185° abgebaut:



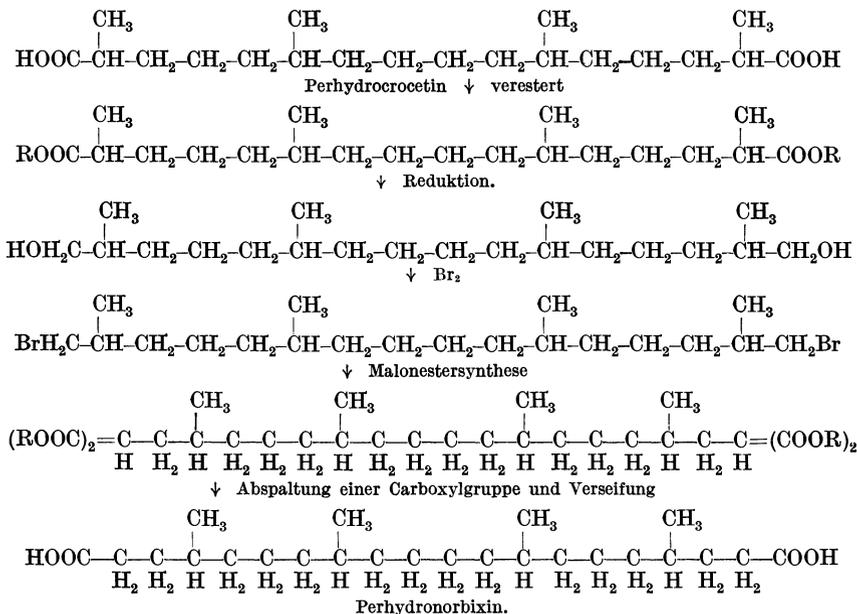
Der Dialdehyd gibt bei der Oxydation die zugehörige Dicarbonsäure. Endlich ließ sich noch der Perhydronorbixin-diäthylester synthetisieren:



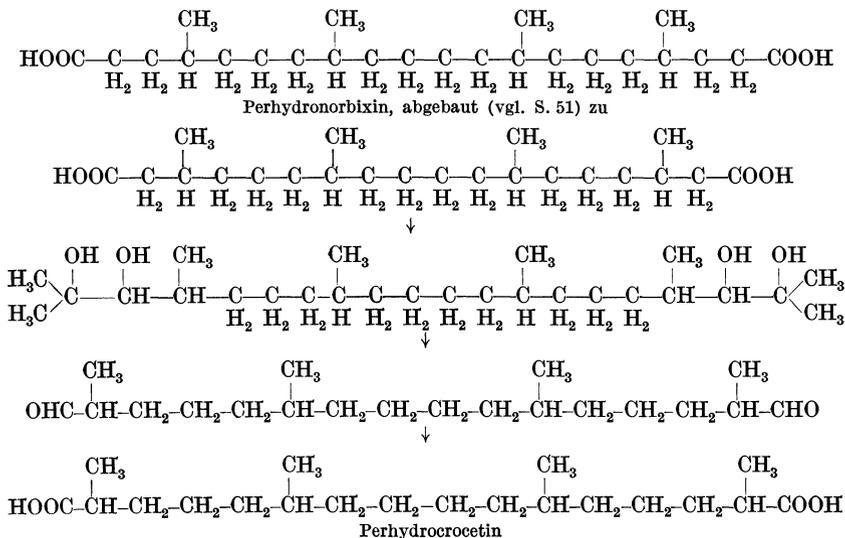
Dieses synthetische Produkt ist identisch mit dem aus natürlichem Bixin erhaltenen Produkt. Es ist bemerkenswert, daß bei der Synthese die gleiche Konfiguration erhalten wird, obwohl die Verbindung 4 asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt und 6 inaktive Formen möglich sind.

Das oben erwähnte Bixan¹ ist als 4-8-13-17-Tetramethyleikosan zu bezeichnen.

Schließlich ist es auch noch gelungen aus Perhydrocrocetin Perhydronorbixin aufzubauen²:



Auch Perhydronorbixin läßt sich zu Perhydrocrocetin³ abbauen.



¹ Über ein synthetisches Dibixan: Karrer, Stoll, Stevens: Helvet. chim. Acta 14, 1194 (1931). — ² Karrer, Benz: Helvet. chim. Acta 16, 337 (1933). — ³ Raudnitz, Peschel: Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 901 (1933).

Über den Abbau des Lycopin zu Norbixin¹ ist beim Lycopin schon berichtet worden. Damit sind die Konstitutionsbeweise von Lycopin, Crocetin und Bixin miteinander verknüpft.

Ein von Hasselt² beschriebenes Isobixin ist offenbar kein chemisches Individuum, sondern im wesentlichen eine Mischung³ von Bixin und β -Bixin. Bixin⁴ kann unter physiologisch möglichen Bedingungen durch Luft-Sauerstoff aus der Dihydroverbindung gewonnen werden.

Die Nomenklatur⁵ regelt sich jetzt wie unter Crocetin dargelegt:

β -Bixin: trans-Form, Bixin I oder stabiles
Bixin: cis-Form, Bixin II oder labiles.

Der Farbstoff färbt Wolle, Baumwolle und Seide unmittelbar orange-rot an und wird in der Baumwoll- und Seidenfärberei wie auch zum Färben von Nahrungsmitteln benutzt. Die Färbungen sind säure-, seifen- und chlorecht aber lichtunecht.

Zur Darstellung wird am besten sog. pate de rocou⁶ verwandt.

Azafrin. In den Wurzeln und Stengelstücken einer Scrophulariacee *Escobedia scabrifolia* und *linearis*, die im tropischen Amerika von Peru bis Mexiko vorkommt, befindet sich das Azafrin⁷, welches unter dem Namen Azafran oder Azafranillo zum Färben von Fetten benutzt wird. Schon Liebermann hat eine Ähnlichkeit mit Bixin vermutet.

Azafrin⁸ hat die Zusammensetzung $C_{27}H_{38}O_4$ ⁹, bildet orangefarbene Prismen vom Smp. 212—214°, $[\alpha]_D^{25} = -75,5^0$ (Alkohol) und hat die Absorptionsbanden 476—445,5—419 m μ (Schwefelkohlenstoff). Es zeichnet sich durch sehr schöne Farbreaktionen mit Mineralsäuren aus.

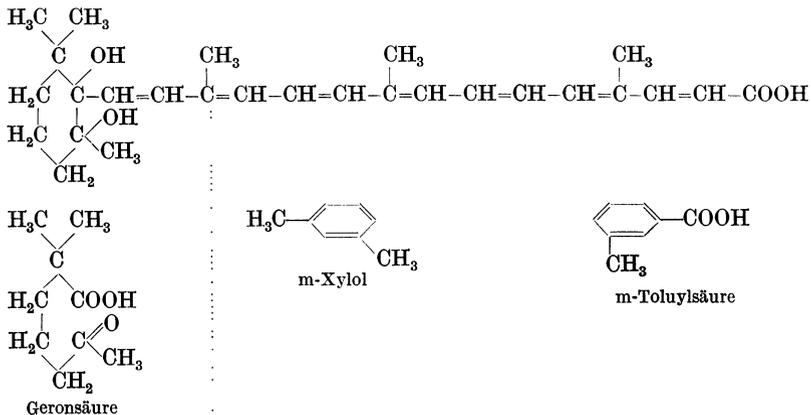
Azafrin ist eine Carbonsäure, die zwei weiter vorhandenen Sauerstoffatome gehören Hydroxylgruppen an (Zerewitinoff-Bestimmung) und zwar tertiären, weil die Acylierung unter Bedingungen, welche bei Xanthophyll als wirksam erkannt sind, nicht gelingt. Die Hydrierung zeigt 7 Doppelbindungen an, welche unter Berücksichtigung des Absorptionsspektrum untereinander und mit der Carbonylgruppe in Konjugation stehen. Als thermische Abbauprodukte wurden erkannt: Toluol, m-Xylol und m-Toluylsäure. Daraus kann entnommen werden, daß eine zu der Carboxylgruppe δ -ständige Methylgruppe, wie sie auf Grund der ursprünglichen Formel angenommen war, ausgeschlossen ist und daß die Methylgruppe zur Carboxylgruppe wie bei Bixin γ -ständig ist, Die Summen

¹ Kuhn, Grundmann: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1880 (1932). — ² van Hasselt: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **30**, 1 (1911). — Karrer, Helfenstein, Widmer, van Itallie: Helvet. chim. Acta **12**, 741 (1929). — Kuhn, Winterstein: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1873 (1932). — ³ Karrer, Takahashi: Helvet. chim. Acta **16**, 287 (1933). — ⁴ Kuhn, Drumm: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1458 (1932). — Kuhn, Drumm, Hoffer, Möller: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1785 (1932). — ⁵ Kuhn, Winterstein: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 209 (1933). — Karrer, Takahashi: Helvet. chim. Acta **16**, 287 (1933). — ⁶ Kuhn, Winterstein: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1873 (1933), und zwar S. 1877. — ⁷ Ältere Arbeiten: Liebermann: Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 850 (1911). — Liebermann, Schiller: Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 1973 (1913). — Mühle: Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 1653 (1915). — ⁸ Kuhn, Winterstein, Roth: Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 333 (1931); **65**, 1873 (1932). — Kuhn, Deutsch: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 883 (1933). — ⁹ Die Diskussion und Ablehnung der älteren Formeln bei Kuhn, Deutsch: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 883 (1933).

formel, welche allein diese Anordnung möglich macht, konnte weiter gestützt werden durch Äquivalentbestimmungen des Tetradekahydroazafrin. Azafrin erscheint dann entstanden aus einem dehydrierten Tetraterpen des Carotintypus durch einseitigen oxydativen Abbau von 13 Kohlenstoffatomen (z. B. Ionon).

Die vorsichtige Oxydation mit Chromsäure, welche der Menge nach einem Sauerstoffatom entspricht, ergab eine Säure, Azafrinon $C_{27}H_{36}O_4$, orangerote Täfelchen vom Smp. 191° von etwas langwelligeren Absorptionsbanden. Es sind also 2 Wasserstoffatome der Oxydation zum Opfer gefallen, dies erklärt die obige Annahme tertiärer Hydroxylgruppen gut, weil solche in Carbonylgruppen übergehen können. Die Carbonylgruppen sind wieder bis zur Alkoholstufe hydrierbar, daher findet eine Wasserstoffaufnahme von insgesamt 9 Mol Wasserstoff (7 + 2) statt. Dies führt weiter zu der Vorstellung, daß die Hydroxylgruppen benachbart sind und eine Ringsprengung stattgefunden hat. Da Azafrinon langwelliger absorbiert wie Azafrin, kann geschlossen werden, daß eine der beiden Hydroxylgruppen des Azafrin unmittelbar an das System konjugierter Doppelbindungen anschließt, so daß eine der entstehenden Carbonylgruppen optisch in das Polyensystem mit einbezogen wird. Auch Tetradecahydroazafrin liefert bei der Oxydation mit Bleitetraacetat nach Criegee ein Tetradecahydro-azafrinon, das keine Aldehydreaktionen gibt. Azafrin ist also wirklich ein ditertiäres Glykol.

Die Oxydation von Azafrin mit Kaliumpermanganat ergibt Geronsäure und α - α -Dimethylglutarsäure. Danach muß das gesättigte Ringsystem weitgehend mit dem des β -Carotin übereinstimmen und die Stellung der Hydroxylgruppen an dem Ring anders sein als bei den Xanthophyllen, die keine Geronsäure liefern. Bei dem durchgreifenden Abbau mit Chromsäure konnten 3 seitenständige Methylgruppen nachgewiesen werden. Aus allen diesen Beobachtungen ergibt sich das Formelbild:



Die Formel ist bewiesen bis auf die absolute Stellung der beiden in Form von *m*-Xylol erfaßten Methylgruppen. Die in der Formel angegebene Stellung dieser Methylgruppen folgt aber eindeutig aus der angenommenen Bildung der Carotinoid-carbonsäuren aus dem für das Lycopin

Astacin. Die Farbstoffe des Hummer sind schon vielfach untersucht worden. Im Jahre 1876 hat Pouchet¹ aus Hypodermis und Eiern des Hummer und anderer Crustaceen einen Farbstoff in violetten Krystallen erhalten. Keinem späteren Bearbeiter gelang es, den krystallisierten Farbstoff wieder zu erhalten. Nach Verne² stellt das blauschwarze Pigment des Hummer eine Eiweißverbindung eines roten Kohlenwasserstoffes dar (s. später). Eine neue Untersuchung von Kuhn und Lederer³ über die Farbstoffe des norwegischen Hummer *Astacus gammarus* hat zutage gefördert, daß der unter dem Namen Crustaceorubin, Zoonerythrin Vitellorubin und Tetronerythrin nicht krystallinisch und vielfach nur in Lösung erhaltene Farbstoff aus epiphasischen oder hypophasischen Estern einer hochungesättigten Verbindung besteht, welcher der Name Astacin gegeben wurde. Folgende Übersicht zeigt die Ergebnisse der Untersuchung der einzelnen Teile eines 500 g schweren Tieres.

Panzer	Hypodermis	Eier
Braunschwarzes Chromoprotein	Rotes Lipochrom (unlöslich in H ₂ O)	Grünes Chromoprotein (löslich in H ₂ O)
HCl ↓ Aceton	Extrahiert mit Aceton:	↓ mit Aceton
Roter epiphasischer Astacinester	Roter epiphasischer Astacinester	Roter hypophasischer Ovoester (Krystalle)
NaOH ↓	NaOH ↓	NaOH ↓
Astacin 3—4 mg	Astacin 7—8 mg	Astacin 2—3 mg

Die Untersuchung von Eiern der Seespinne⁴, *Maja squinado*, führte zu der Erkenntnis, daß von den beiden von Maly⁵ beschriebenen Farbstoffen das Vitellorubin dem Ovoester des Astacin auffallend gleicht, während Vitellolutein optisch und chromatographisch mit β -Carotin übereinstimmt.

Astacin konnte weiter isoliert⁶ werden aus der Languste (*Palinurus vulgaris*), aus *Leander serratus*, *Portunus puber*, *Cancer pagurus*, *Nephrops* und aus dem Flußkreb (Potamobius *astacus*), dagegen nicht aus *Actinia equina*, *Antedon rosacea* und *Suberites domuncula*⁷. In Asteroidea-Arten⁸ z. B. dem Seestern *Ophidiaster ophidianus* ist ein Ester des Astacin enthalten.

Unter der Einwirkung von Wasser geht ein Zerfall der Eiweißverbindungen vor sich, daher erklärt sich der Farbumschlag von Blauschwarz nach Rot beim Kochen von Hummern und Krebsen.

Astacin bildet violette Nadeln vom Smp. 240—243°, der Smp. ist vom Erhitzen abhängig. Es hat nur eine Absorptionsbande bei 500 m μ (Pyridin). Als Summenformel ist von Karrer und Loewe⁹ zuletzt C₄₀H₄₈O₄ aufgestellt worden, die früheren Formeln sind überholt. Aus

¹ Pouchet: J. Anat. physiol. **12**, 1—90, 113—165 (1876); C. r. Acad. Sci. Paris **74**, 757 (1872). — ² Verne: Arch. de Morph. **16**, 190 (1923); vgl. auch C. r. Soc. Biol. Paris **83**, 963, 988 (1920). — ³ Kuhn, Lederer: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 488 (1933); dort auch eine geschichtliche Darlegung und die umfangreiche Literatur. — ⁴ Kuhn, Lederer, Deutsch: Z. physiol. Chem. **220**, 229 (1933); dort weitere Literatur. — ⁵ Maly: Monatsh. Chem. **2**, 351 (1931). — ⁶ Fabre, Lederer: C. r. Soc. Biol. Paris **113**, 344 (1933); Bull. Soc. Chim. biol. Paris **16**, 105 (1934). — ⁷ Kuhn, Lederer, Deutsch: Z. physiol. Chem. **220**, 229 (1933). — ⁸ Karrer, Benz: Helvet. chim. Acta **17**, 412 (1934). — ⁹ Karrer, Loewe: Helvet. chim. Acta **17**, 745 (1934).

Von bisher nur unvollkommen charakterisierten Carotin-farbstoffen seien noch genannt:

Aus Bakterien:

α und β -Bakterioruberin¹ aus *Bacterium halobium*,

α und β -Bakteriopurpurin² neben dem Bakteriochlorin aus *Rhodobacillus palustris* Molisch.

Farbstoffe aus *Torula rubra*³ (rote Hefe), die 4 Carotin-farbstoffe enthalten soll, einmal β -Carotin, eines ähnlich dem Astacin, ferner Torulin Smp. 180°, Absorptionsbanden 565—522—488 m μ (Schwefelkohlenstoff), endlich ein sehr zersetzliches Produkt.

Coralin⁴ aus *Streptothrix corallinus*, Absorptionsbanden 509—485—465—455 m μ (Äther).

Sarcinin⁵ in *Sarcinia lutea*, Absorptionsbanden 469—440—415 m μ (Benzin) neben einem Xanthopyll.

Aus Meerestieren:

Actinioerythrin⁶ aus *Aquinia equina*, braunrote Rhomboeder, Absorptionsbanden 574—537—495 m μ (Schwefelkohlenstoff).

Glycymerin⁶ aus *Pectunculus glycymeris*, Smp. 148—153°, Absorptionsbanden 495 m μ (Schwefelkohlenstoff).

Salmensäure⁷ aus dem Fleisch des Lachses, hochrote flockige Masse, Absorptionsbanden 525—485 m μ (Pyridin), daneben Carotin und Xanthophyll.

Asterinsäure⁸ aus Seesternen und zwar aus *Asteria rubens*, violettes Pulver Smp. 185°.

Zwei Carotinoide⁹ mit Absorptionsbande 505 (± 5) m μ (Schwefelkohlenstoff) aus *Regalecus glesné* (Heringskönig, Leber), *Balaeoptera musculus* (Blauwal) und *Cyclopterus lumpus*, vielleicht identisch mit Salmensäure.

Pectenoxanthin¹⁰ C₄₀H₅₂O₃ (?), braunrote Prismen vom Smp. 185°, Absorptionsbanden 518—488—454 m μ (Schwefelkohlenstoff), der Farbstoff der Geschlechtsdrüsen der Muschel *Pecten maximus*.

Ein rötlicher Farbstoff¹¹ aus der Leber von *Lophius piscatorius*.

Ein roter Farbstoff¹² des Meerschwammes *Microconia prolifera*.

Diaroylmethanverbindungen.

In dieser Gruppe ist nur ein einziger natürlicher Farbstoff zu verzeichnen, wenn auch Farbstoffe seiner Struktur in theoretischen Er-

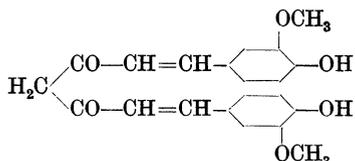
¹ Petter: Akad. Wiss. Amsterd. **34** (1931). — ² Molisch: Die Purpurbakterien. Jena 1907. — Buder: Jb. Bot. **58**, 537 (1919). — ³ Lederer: C. r. Acad. Sci. Paris **197**, 1694 (1933); vgl. auch Fink, Zenger: Wschr. Brauerei **1933**, Nr. 12. — ⁴ Reader: Biochemic. J. **19**, 1039 (1925). — ⁵ Chargaff, Dieryck: Naturwiss. **20**, 872 (1933); C. r. Acad. Sci. Paris **197**, 946 (1933); dort auch Angaben über den Gehalt an bekannten Carotin-farbstoffen. — ⁶ Fabre, Lederer: Bull. Soc. Chim. biol. Paris **16**, 105 (1933). — ⁷ H. v. Euler, Hellström, Malmberg: Sv. Kem. Tidskr. **45**, 151 (1931). — ⁸ v. Euler, Hellström: Z. physiol. Chem. **223**, 89 (1934). — ⁹ Schmidt-Nielsen, Sörensen, Trumpy: Norsk Vidensk. Selsk. Forh. **5**, 114, 118 (1932). — ¹⁰ Lederer: C. r. Soc. biol. Paris **116**, 150 (1934). — ¹¹ Lovern, Morton: Biochemic. J. **25**, 1336 (1931). — ¹² W. Bergmann, Johnson: Z. physiol. Chem. **222**, 220 (1933).

örterungen¹ besprochen und — bis jetzt ohne technischen Erfolg — hergestellt² worden sind.

Curcumin. Der Farbstoff findet sich im Wurzelstock und den Stengeln von *Curcuma tinctoria*, *longa*, *rotunda* und *viridiflora*³ aus der Familie der Scintamineen, einer im tropischen Asien wild wachsenden Pflanze, welche in China, Cochinchina und Ostindien angebaut wird. Die daraus erhaltene Droge, *Curcuma*, auch Gelbwurz, gelber Ingwer, *terra merita*, *souchet*, *safran d'Inde* oder *Turmeric* genannt, hat einen ingwerartigen Geruch, einen brennenden Geschmack und enthält das Curcumin neben einem weiteren braunen Farbstoff und einem Öl⁴.

Für die Gewinnung von Curcumin aus *Curcuma*⁵ sind die besten Darstellungsweisen von Jackson⁶ und von A. G. Perkin und Phipps⁷ beschrieben. Aus einem alkoholischen Auszug der Droge wird das Bleisalz des Farbstoffes gefällt und der Farbstoff dann einer Reinigung unterzogen. Ausbeute 0,65%.

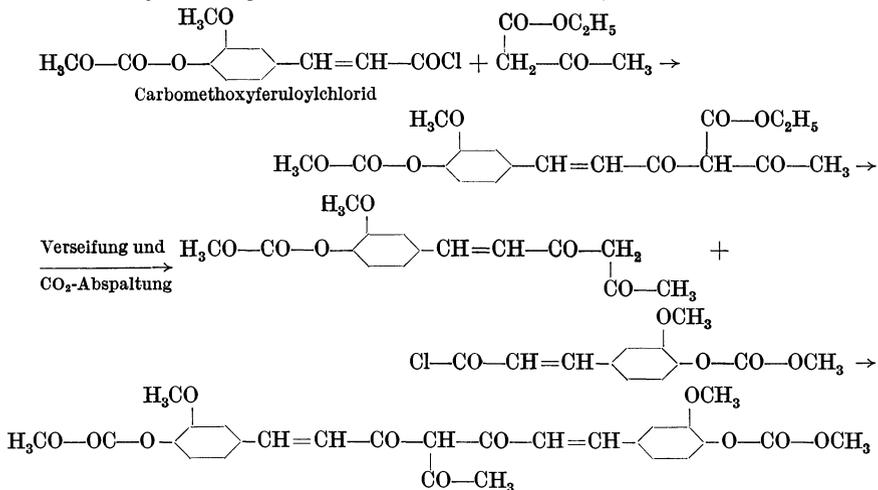
Die Konstitution des Farbstoffes liegt auf Grund der Arbeiten von v. Kostanecki⁸ und der Synthese von Lampe⁹ fest. Curcumin hat die zuerst von Ciamician und Silber¹⁰ vorgeschlagene Formel $C_{21}H_{20}O_6$, den Smp. 180—183°, bildet orangefarbene Prismen und ist Diferuloylmethan:



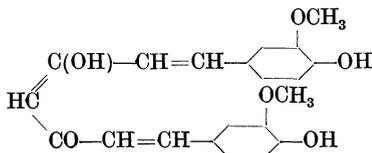
Der Farbstoff löst sich in konz. Schwefelsäure gelbrot, die ätherische Lösung zeigt schwach grünliche Fluorescenz. Mit Alkali erleidet Curcumin einen Farbenumschlag nach rotbraun (Curcumapapier).

¹ Milobedzka, v. Kostanecki, Lampe: Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 2163 (1910). — ² Ryan, Dunlea: Proc. roy. irish Acad. **32**, 1 (1913). — Ryan, Algar: Proc. roy. irish Acad. **32**, 9 (1913). — Ryan, Plumkett: Proc. roy. irish Acad. **32**, 199 (1916); vgl. auch Lampe, Godlewska: Ber. dtsh. chem. Ges. **51**, 1355 (1918). Zusammenstellung der vorstehenden Arbeiten bei A. G. Perkin und A. E. Everest: *The natural colouring matters*, S. 392. London: Longmans Green and Co. 1918. — ³ Auch in *Curcuma aromatica* Salisb. ist Curcumin gefunden worden: Rao, Shintre: J. Soc. chem. Ind. **47**, 54 (1928); ferner in *Curcuma domestica* (Temoe Lawak): Dieterle, Kaiser: Arch. Pharmaz. **270**, 413 (1932); vgl. auch Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchement, Apprêt **10**, 223 (1932). — ⁴ Über die Zusammensetzung dieses Öls s. Rupe: Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 4909 (1907). — Rupe, Luksch, Steinbach: Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 2515 (1909). — Rupe, Steinbach: Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 3465 (1910); **44**, 584 (1911). — Rupe, Wiederkehr: Helvet. chim. Acta **7**, 654 (1924). — Rupe, Clar, St. Pfau, Plattner: Helvet. chim. Acta **17**, 372 (1934). — ⁵ Ältere Literatur s. Beilstein, Bd. VIII, S. 554. — Daube [Ber. dtsh. chem. Ges. **3**, 609 (1870)] hat den Farbstoff zuerst krystallisiert erhalten; vgl. auch Iwanow-Gajewski: Ber. dtsh. chem. Ges. **3**, 624 (1870) und Kachler: Ber. dtsh. chem. Ges. **3**, 713 (1870). — ⁶ Jackson: Ber. dtsh. chem. Ges. **14**, 485 (1881). — Jackson, Menke: Amer. chem. J. **4**, 77 (1882). — ⁷ A. G. Perkin, Phipps: J. chem. Soc. Lond. **85**, 63 (1904). — ⁸ Milobedzka, v. Kostanecki, Lampe: Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 2163 (1910). — Lampe, Milobedzka: Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 2235 (1913); hierzu auch Jackson, Clarke: Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 2712 (1905); **39**, 2269 (1906); Amer. chem. J. **45**, 48 (1911). — ⁹ Lampe: Ber. dtsh. chem. Ges. **51**, 1347 (1918). — ¹⁰ Ciamician, Silber: Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 192 (1897).

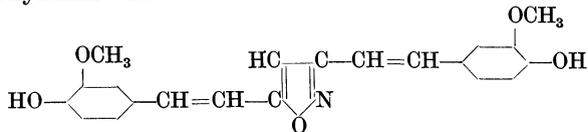
Die Synthese geht von Carbomethoxy-feruloylchlorid aus:



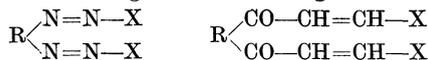
Dieses Produkt spaltet bei der sauren Verseifung Essigsäure und bei der nachfolgenden alkalischen Carbomethoxygruppen ab und die so erhaltene Verbindung ist mit natürlichem Curcumin identisch. Vielleicht enthält das letztere Beimengungen von isomeren Curcuminen, die in struktur- wie stereochemischer Beziehung möglich sind¹. Dem Curcumin könnte z. B. folgende Enolformel² zukommen:



Auch der Abbau steht mit der Konstitution im Einklang. Kochen mit Kalilauge liefert Vanillinsäure und Ferulasäure, letztere ist synthetisch zugänglich aus Vanillin mit Hilfe der Perkinischen Reaktion. Die Alkalisichelmele führt zu Protocatechusäure, die Oxydation mit Kaliumpermanganat zu Vanillin. Endlich entsteht mit Hydroxylamin ein Isoxazol der Formel:



Curcumin zieht auf ungebeizter Baumwolle mit gelber Farbe, ebenso auf Wolle und Seide. In China soll der Farbstoff trotz seiner Licht- und Alkaliunechtheit noch Verwendung zum Färben von Seide, Papier, Holz und Nahrungsmitteln finden. Die substantiven Eigenschaften finden eine Erklärung in der weitgehenden Analogie³ zu Benzidinderivaten:



¹ Darauf deutet auch die Bildung zweier verschiedener Diacetylderivate: Ghosh: J. chem. Soc. Lond. 125, 292 (1919). — ² Vgl. z. B. Heller: Ber. dtsh. chem. Ges. 50, 1244 (1917). — ³ Milobedzka, v. Kostanecki, Lampe: Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 2167 (1910).

Die Fähigkeit auf Beizen zu ziehen ist durch die β -Diketonatur¹ bedingt.

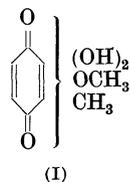
Mit Alkohol und Borsäure entsteht Rubrocurcumin² $C_{21}H_{20}O_6$, das beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Rosocyanin $C_{21}H_{20}O_6$ übergeht, offenbar handelt es sich um Isomere des Curcumin, mit deren Darstellung sich Heller³ befaßt hat, deren Struktur und Einheitlichkeit aber nicht zweifelsfrei ist.

Isocyclische Verbindungen.

1. Benzochinonverbindungen.

Während man die Bildung von Benzochinonderivaten in der Pflanze aus Phenolen ableiten könnte, bleibt das Vorkommen der im nachstehenden u. a. beschriebenen Terphenyl-derivate in höchstem Grade merkwürdig.

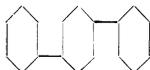
Farbstoff von Penicillium spinolosum. Dieser Pilz erzeugt aus Glucose neben größeren Mengen von Citronensäure ein Methoxydioxy-toluchinon⁴ $C_8H_8O_5$ (I), fast schwarze metallglänzende Platten vom Smp. 202—203° von noch nicht bekannter Konstitution. Die Diacetylverbindung $C_{12}H_{12}O_7$, gelbe Nadeln, hat den Smp. 139,5°. Die Gewinnung erfolgt aus mit Sporen des Pilzes versetzter Glucosenährlösung nach Czapek-Dox bei etwa 22° im Brutschrank im Laufe von 14 Tagen⁵.



(I)

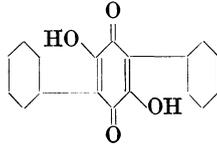
Polyporsäure. Ein an kranken Eichen wachsender Pilz aus der Gattung der Polyporeae enthält einen Farbstoff, dessen Kennzeichen tiefviolette Lösungsfarbe in verdünntem Ammoniak ist. Sein Name und die erste Untersuchung stammt von Stahlschmidt⁶. Kögl⁷ hat die Konstitution aufgeklärt zum Teil auf Grund eines Originalpräparates von Stahlschmidt, zum Teil mit Material aus Polyporus nidulans (Pers.)⁸. Auch bei Polyporus rutilans (P) wird die Farbreaktion beobachtet. Die Verbindung hat die Formel $C_{18}H_{12}O_4$, sie bildet glitzernde braunviolette Blättchen und liefert ein Diacetylderivat vom Smp. 209° (gelbe Nadeln).

Die Zinkstaubdestillation ergab Terphenyl:

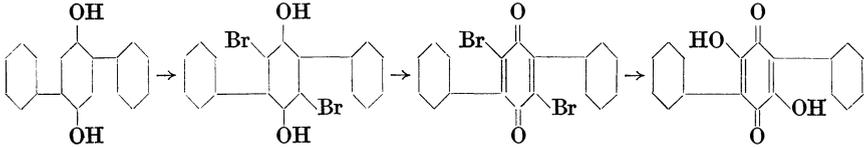


¹ Vgl. Werner: Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 1067 (1908). — ² Clarke, Jackson: Amer. chem. J. **39**, 696 (1908); dort die ältere Literatur. Die angegebenen Formeln sind entsprechend der neueren Forschung zu berichtigen, die Untersuchung erscheint aus diesem Grunde der Überprüfung zu bedürfen. — ³ Heller: Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 887, 2998 (1914). — Ryan, Dunlea: Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 2423 (1914). — Ghosh: J. chem. Soc. Lond. **125**, 292 (1919). — ⁴ Birkinshaw, Raistrick: Phil. trans. roy. Soc. Lond. B **220**, 245 (1931). — ⁵ Die Darstellung ist auch in Klein [Handbuch der Pflanzenanalyse, III, 2, S. 1421] von Kögl beschrieben. — ⁶ Stahlschmidt: Liebigs Ann. **187**, 177 (1877); **195**, 365 (1879). — ⁷ Kögl: Liebigs Ann. **447**, 78 (1926). — Kögl, Becker: Liebigs Ann. **465**, 219 (1928). — ⁸ Vgl. auch Klingemann [Liebigs Ann. **275**, 89 (1893)], der den Pilz an dem ursprünglichen Fundort im Eschweiler Wald nicht finden konnte; ferner Bamberger, Landsiedl: Monatsh. Chem. **30**, 673 (1909).

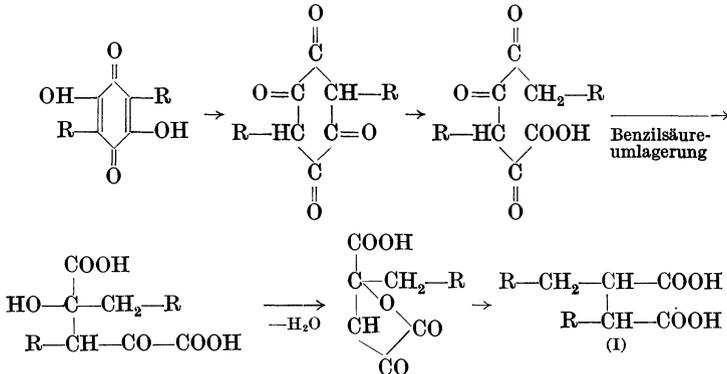
der Farbstoff erwies sich als identisch mit dem von Fichter¹ hergestellten 3-6-Dioxy-2-5-diphenyl-1-4-benzochinon:



Adams und Schildneck² empfehlen zur Darstellung die Bromierung von Diphenylhydrochinon³, Oxydation und Hydrolyse:



Die Alkalisplaltung von Dialkyl-dioxychinonen führt nach Fichter⁴ zu dialkylierten Bernsteinsäuren:



Es entstehen also 2 stereoisomere zweifach substituierte Bernsteinsäuren. Entsprechend wurden bei der Polyporsäure 3 Säuren erhalten und zwar 2 isomere α -Benzylzimtsäuren (II) und eine Phenylbenzylbernsteinsäure (III):



Es ist also nicht nur wie oben Kohlendioxyd abgespalten worden, sondern zum Teil Oxalsäure. Die isomere Phenyl-benzylbernsteinsäure war wohl wegen der geringen verarbeiteten Substanzmenge nicht isolierbar.

Gewinnung. Polyporus nidulans wird mit verdünntem Ammoniak ausgezogen und die violette Lösung mit Salzsäure gefällt. Der ausgefallene Farbstoff wird durch Überführen in das Kaliumsalz gereinigt.

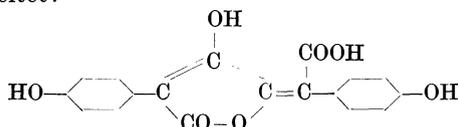
¹ Fichter: Liebigs Ann. **361**, 363 (1908). — ² Schildneck, Adams: J. amer. chem. Soc. **53**, 2373 (1931). — ³ Pummerer, Prell: Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3105 (1922). — ⁴ Fichter: Liebigs Ann. **361**, 385 (1908). — Kögl, Becker: Liebigs Ann. **465**, 211 (1928), und zwar S. 219.

Ausbeute 18% des Pilzgewichtes. Der Reichtum des Pilzes an Farbstoff ist erstaunlich.

Atromentin. Der Farbstoff wurde von Thörner¹ in *Paxillus atrotomentosus* Batsch, dem Samtfuß, einem Pilz, der im Herbst in Tannenwäldungen an alten Baumstrünken häufig ist, gefunden. Kögl² hat die Darstellungsweise verbessert und die Konstitution aufgeklärt. Für ein glucosidisches Vorkommen liegen keine Anzeichen vor.

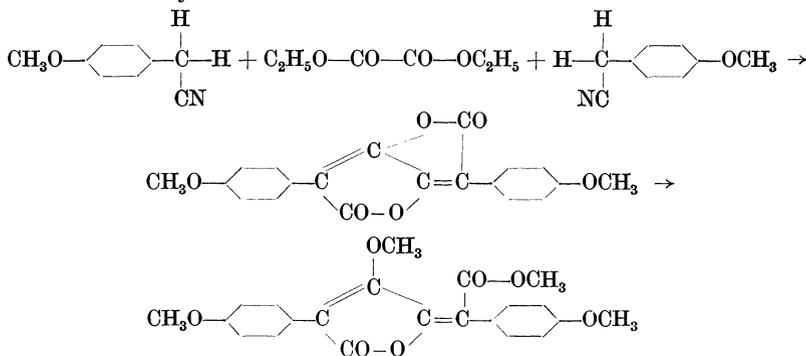
Atromentin hat die Formel $C_{18}H_{12}O_6$, bildet glänzende Blättchen von bronzefarbener bis schokoladebrauner Oberflächenfarbe, besitzt keinen Smp. und ist nur schwer sublimierbar.

Es besitzt vier Hydroxylgruppen (Tetra-acetylderivat: gelbe Blättchen, vom Smp. 245°) und ist ein Chinon, weil es ein Hexamethyl-leuko-atromentin, farblose Nadeln vom Smp. 238° liefert. Die Zinkstaubdestillation ergab Terphenyl. Die Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd führt zu p-Oxybenzoesäure, in alkalischer Lösung zu Atromentinsäurelacton $C_{18}H_{10}O_6$, das sich von der roten Atromentinsäure, einer p-p'-Dioxy-pulvinsäure ableitet:

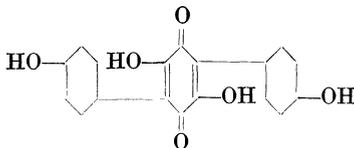


Letztere zerfällt durch Alkalisplaltung in p-Oxyphenylessigsäure und Oxalsäure.

Die Synthese eines Methoxyderivates gelang nach dem Vorbild der Volhardschen Synthese^{3,4}.

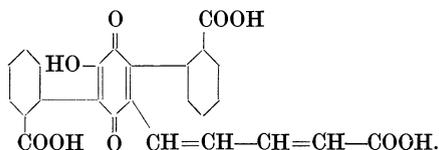


Danach ergibt sich für Atromentin die Konstitution eines 2-5-Di-(p-oxyphenyl)-3-6-dioxy-1-4-benzochinon:



¹ Thörner: Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 533 (1878); **12**, 1630 (1879). — ² Kögl, Postowsky: Liebigs Ann. **440**, 19 (1924); **445**, 159 (1925). — Kögl, Becker: Liebigs Ann. **465**, 211 (1928). — Kögl: Liebigs Ann. **465**, 243 (1928). — ³ Volhard: Liebigs Ann. **282**, 1 (1894). — ⁴ Kögl, Becker: Liebigs Ann. **465**, 243 (1928).

Muscarufin. Der Farbstoff des Fliegenpilzes (*Amanita muscaria* L) ist zuerst von Griffiths¹, dann von Zellner² beschrieben worden. Die Reindarstellung und Konstitutionsaufklärung ist Kögl und Erxleben³ geglückt, von ihnen stammt der Name. Der Farbstoff liegt wahrscheinlich ursprünglich als Glucosid vor, hat die Zusammensetzung $C_{25}H_{16}O_9$ und bildet orangefarbene rhombische Krystalle vom Smp. 275,5°. Er gibt ein Monoacetylderivat vom Smp. 197° (orange-gelbe Stäbchen), die reduzierende Acetylierung führt zu einem Triacetylderivat vom Smp. 184° (farblose Nadeln). Der Farbstoff hat nach der elektrometrischen Titration 3 Carboxylgruppen, die Zinkstaubdestillation lieferte Terphenyl, die katalytische Hydrierung ein Hexahydromuscarufin, so daß außer dem chinoiden System noch zwei Doppelbindungen vorhanden sein müssen. Die alkalische Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd gab Phthalsäure, die des hydrierten Muscarufin Adipinsäure. Danach muß das phenolische Hydroxyl in Stellung 3 oder 6 des Chinonringes sich befinden; von den Carboxylgruppen stehen zwei an den Kohlenstoffatomen 2' bzw. 2'', die andere Carboxylgruppe der Phthalsäure wird von den Kohlenstoffatomen 2 und 5 des Chinonringes geliefert. Es muß weiter eine zweifach ungesättigte carboxylhaltige Seitenkette vorliegen, die sich nachweisen ließ: Triacetyl-leukomuscarufin kondensiert sich nämlich mit Malonsäureanhydrid, daraus ergibt sich folgende Konstitution für Muscarufin:



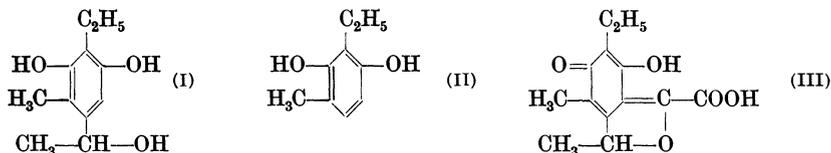
Die von Kenner⁴ an o-substituierten Diphenylsäuren entdeckte Spiegelbildisomerie schien nach der obigen Formel mit Rücksicht auf das doppelte Diphenylsystem mit je dreifacher o-Substitution möglich, konnte aber nicht nachgewiesen werden.

Gewinnung. Die roten Häute von Fliegenpilzen werden in Äthylalkohol eingelegt und bei 0° aufbewahrt. Dann wird der Extrakt mit Silbernitrat gefällt, das Silbersalz zerlegt und der Farbstoff gereinigt.

Citrinin⁵. Dieser Farbstoff bildet sich bei der Züchtung von *Penicillium citrinum* auf Glucosenährlösung. Citrinin ist eine einbasische Säure $C_{13}H_{14}O_5$, bildet goldgelbe prismatische Nadeln vom Smp. 166—170° und ist optisch aktiv. $[\alpha]_D^{20}$ Hg grün = -41,7° (Alkohol). Es enthält keine Methoxy- oder Ketogruppe, jedoch eine Hydroxyl- und eine Carboxylgruppe. Durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure wird eine Verbindung (I) erhalten, die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, zwei phenolische und eine alkoholische Hydroxylgruppe enthält und

¹ Griffiths: C. r. Acad. Sci. Paris **122**, 1342 (1896); **130**, 42 (1900). — ² Zellner: Monatsh. Chem. **27**, 282 (1906). — ³ Kögl, Erxleben: Liebigs Ann. **479**, 11 (1930). — ⁴ Christie, Kenner: J. chem. Soc. Lond. **121**, 614 (1927); vgl. auch Kuhn, Albrecht: Liebigs Ann. **464**, 91 (1928). — Kuhn, Goldfinger: Liebigs Ann. **470**, 183 (1929). — ⁵ Hetherington, Raistrick: Philos. trans. roy. Soc. Lond. B **220**, 209, 269 (1931). — Coyne, Raistrick, Robinson: Philos. trans. roy. Soc. Lond. B **220**, 297 (1931).

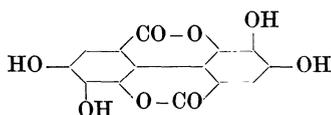
durch Kalischmelze ein Resorcinderivat der Formel (II) gibt. Daneben entsteht noch Kohlendioxyd und Ameisensäure:



Aus diesen Befunden ließ sich die Formel (III) für Citrinin ableiten.

Gewinnung. Die mit Sporen des Pilzes geimpfte Glucosenährlösung wird bei 28° aufbewahrt und die Kulturen aufgearbeitet. Aus 30 l Kulturlösung erhält man 45—60 g Citrinin.

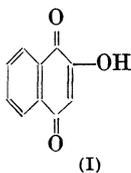
Anhang. Ellagsäure. Die Ellagsäure¹ ist im Pflanzenreich weit verbreitet, meist in Begleitung von Gallussäure oder deren Derivaten, so findet sie sich in Galläpfeln, in der Rinde und dem Holz von Eichenarten, den Dividivischoten, der Edelkastanie usw., und zwar wahrscheinlich gebunden in glucosidischer Form. Der Farbstoff hat die Zusammensetzung $C_{14}H_6O_8$, ist ein gelbliches krystallinisches Pulver, das ohne zu schmelzen, sublimiert; er hat die Konstitution



Gewinnung. Ellagsäure wurde aus Dividivi und anderen Gerbstoffen² durch Ausziehen mit Wasser und Kochen der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure hergestellt, synthetisch durch Oxydation von Gallussäure in essigsaurer Lösung mit Kaliumpersulfat und Schwefelsäure; sie war als Alizarin-gelb-Teig früher im Handel und färbt Wolle auf Chrombeize gelb.

2. Naphthochinonverbindungen.

Die Bildung von Naphthochinonderivaten in der Pflanze könnte aus Chinonen mit Hilfe der Diels-Alderschen Synthese erklärt werden. Man sollte dann allerdings meinen, daß eine größere Zahl von Verbindungen aufgefunden worden wäre, bei welchen Isopren als Ausgangsstoff erkennbar ist.

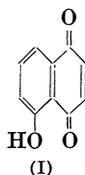


Lawson. In den Blättern der Pflanze Lawsonia inermis L. sowie in Lawsonia alba Lam. oder indischem Mehedi befindet sich ein Farbstoff Henna³, der die Zusammensetzung $C_{10}H_6O_3$, gelbe Krystalle vom Smp. 192—195° hat und mit 2-Oxy-1,4-naphthochinon (I) identisch ist. Lawson wird aus den Blättern mit warmem Wasser ausgezogen, in Äther geschüttelt, aus dem Ätherauszug mit Kalk herausgelöst und wieder in Wasser übergeführt. Es färbt Wolle und Seide orange-gelb an.

¹ Literatur: Schultz: Farbstofftabellen, 7. Aufl., S. 497, Nr 1140; ferner Shinoda, Kun: J. pharmac. Soc. Jap. 51, 50 (1931). — Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 5, S. 131. — ² Zetzsche, Graef: Helvet. chim. Acta 14, 240 (1931). — ³ Tommasi: Gazz. chim. 50 I, 263 (1920). — Lal, Dutt: J. Indian chem. Soc. 10, 577 (1933); Condelli: Boll. chim. farmac. 13, 85 (1934).

Juglon (Nucin, Regianin). Dieser Farbstoff¹ ist in der Familie der Juglandeen weit verbreitet, so ist er in der Schale der Frucht des Nußbaumes als α -Hydrojuglon² vorgebildet. Juglon hat die Zusammensetzung $C_{10}H_6O_3$, es ist 5-Oxy-1-4-naphthochinon und bildet gelbrote Nadeln oder Prismen vom Smp. 153—154° (I).

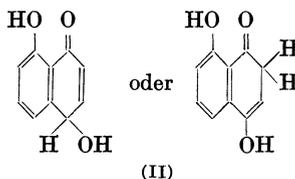
Seine Konstitution ist durch die Bildung vermittelt Oxydation des 1-5-Dioxy-naphthalin erwiesen. Der Abbau liefert 3-Oxyphthalsäure. Das in der Pflanze vorgebildete Produkt α -Hydrojuglon ist 1-4-8-Trioxynaphthalin, das auch in einer Ketoform β -Hydrojuglon (II) existenzfähig ist.



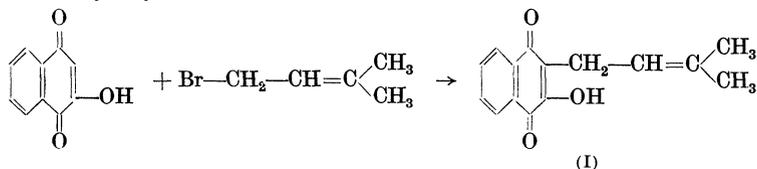
Zur Gewinnung³ extrahiert man die Schalen mit Äther.

Juglon färbt mit Aluminium-, Chrom- oder Eisensalzen gebeizte Wolle bräunlichgelb, mit Aluminiumsalzen gebeizte Baumwolle rosafarben.

Lapachol. Im Taigu- oder Lapacholholz von verschiedenen südamerikanischen Bignoniaceen, ferner im Bethabarraholz von der Westküste von Afrika und im Grönhart (Greenhart)holz von Surinam findet sich dieser Farbstoff⁴. Er hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{14}O_3$ (gelbe Prismen), den Smp. 139,5—140,5° und löst sich in Alkalien und Alkalicarbonaten mit roter Farbe. Bei der Zinkstaubdestillation gibt Lapachol Naphthalin und Isobutylen, eine Oxygruppe ist nachweisbar.



Danach ist eine Seitenkette von 5 Kohlenstoffatomen vorhanden. Die Konstitution (I) als 2-(γ - γ -Dimethylallyl)-3-oxy-1-4-naphthochinon ergibt sich auf Grund einer Synthese⁵ aus 2-Oxynaphthochinon und γ - γ -Dimethylallylbromid



Daneben bildet sich noch das normale Alkylierungsprodukt, das 2-(γ - γ -Dimethylalloxy)-1-4-naphthochinon. Die Möglichkeit, daß sich aus diesem unter Claisen-Umlagerung Lapachol bilden könnte, was zu einer anderen Konstitutionsauffassung führen müßte, ist auf Grund von Modellversuchen⁵ unwahrscheinlich.

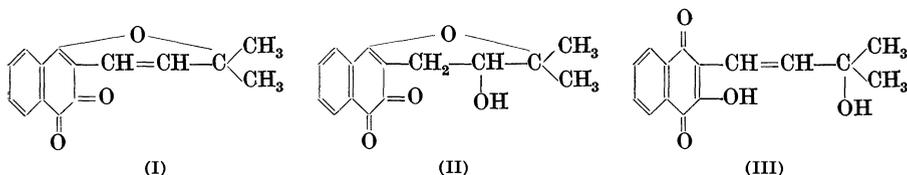
Der Farbstoff wird aus dem Holz durch Ausziehen mit Sodalösung erhalten.

¹ Ältere Literatur: Beilstein, Bd. VIII, S. 308. — V. Meyer-P. Jacobson: Lehrbuch der organischen Chemie, II, 2, 392; mikrochemischer Nachweis: Tunmann: Pharmaz. Z.halle 53, 1005 (1912). — R. Fischer, Stauder: Pharmaz. Z.halle 72, 97 (1931); Komplexsalze: Ciusa: Ann. Chim. appl. 16, 127 (1926). — Mangini: Gazz. chim. 61, 820 (1931). — ² Willstätter, Wheeler: Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 2796 (1914). — ³ Bernthsen, Semper: Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 205 (1885). — ⁴ Ältere Literatur: V. Meyer-P. Jacobson: Lehrbuch der organischen Chemie, II, 2, S. 395. — Oesterle: Arch. Pharmaz. 251, 301 (1913); 254, 346 (1916). — ⁵ Fieser: J. amer. chem. Soc. 49, 857 (1927).

Tecomin. Im Holz der *Bignonia tecoma*, auch Ipé-tabacco-holz genannt, eines in Brasilien heimischen Baumes findet sich ein Farbstoffgemisch: Tecomin¹, das auch in ähnlichen Arten z. B. *Tecoma ipé* und *Tecoma ochracea* vorkommt.

Der Alkoholauszug des Holzes läßt sich durch Behandeln mit Soda-lösung in 2 Teile zerlegen, einen löslichen, der mit Lapachol identisch ist und einen unlöslichen, hellgelbe Nadeln vom Smp. 242^o, dessen Konstitution unbekannt ist. Die Eingeborenen verwenden eine kalkhaltige Abkochung der Sägespäne zum Färben von Baumwolle.

Lomatiol. In Neusüdwales und in Viktoria (Australien) wachsen *Lomatia ilicifolia* und *longifolia* aus der Familie der Proteaceae, deren Samen das Lomatiol² entstammt. Es hat die Zusammensetzung C₁₅H₁₄O₄, bildet gelbe Nadeln und schmilzt bei 127^o. Bei der Lösung in Schwefelsäure wird bei kürzerer Einwirkungsdauer das Dehydrolapachon (I), bei längerer unter Wasseraufnahme das bekannte Oxy-β-lapachon (II) gebildet, das auch aus Lapachol erhalten wird. Danach ergibt sich die Konstitution des Lomatiol als der Formel (III) entsprechend. Zur Ge-



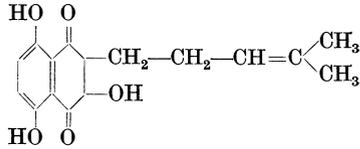
winnung zieht man die Samen mit ganz verdünnter Essigsäure aus, aus der Lösung krystallisiert der Farbstoff.

Tokioviolett. In den Wurzeln von *Lithospermium Erythrorhizon*, im Nordosten von Japan als Shikon bekannt, befindet sich ein violetter Farbstoff, der zuerst von Kuhara³, dann von Majima und Kuroda⁴ untersucht wurde. Er hat die Zusammensetzung C₁₈H₁₈O₆ und schmilzt bei 85—86^o, ist aber schwer zu isolieren, da er erst bei einjährigem Stehen eines Petrolätherauszuges krystallisiert. Beim Ausschütteln des Petrolätherauszuges mit Natronlauge und Fällen der alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure krystallisiert ein Produkt der Zusammensetzung C₁₆H₁₆O₅ und dem Smp. 147^o (braunviolette Nadeln), das um eine Acetylgruppe ärmer ist und Shikonin genannt wurde. Shikonin bildet ein Dinatriumsalz, ein Triacetylderivat vom Smp. 113^o (gelbe Nadeln) und ein Dibenzoylderivat vom Smp. 168^o. Die reduzierende Acetylierung zeigt die Anwesenheit von 5 Hydroxylgruppen an, die trockene Destillation liefert 1-Methyl-5-8-dioxyanthrachinon⁵ (Shikizarin), die Zinkstaubdestillation Naphthalin und α- und β-Methylanthracen. Die Oxydation des Shikonin mit Kaliumpermanganat

¹ Lee: Proc. chem. Soc. Lond. 17, 4 (1901); J. chem. Soc. Lond. 79, 284 (1901). — Perkoldt: Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 22, 24 (1901). — Oesterle: Schweiz. Wschr. Chem. u. Pharmaz. 50, 529 (1912); Arch. Pharmaz. 251, 301 (1912). — Bloemendal: Pharm. Weekbl. 43, 678 (1906). — ² Rennie: J. chem. Soc. Lond. 67, 787 (1895). — Hooker: J. chem. Soc. Lond. 69, 1381 (1896). — ³ Kuhara: Chem. News 38, 238 (1878); Ber. dtsh. chem. Ges. 11, 2146 (1878). — ⁴ Majima, Kuroda: Acta phytochim. (Tokyo) 1, 43 (1922). — ⁵ Hajashi: J. chem. Soc. Lond. 1927, 2516. — F. Mayer, Stark: Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2003 (1931).

gab Ameisen-, Malein- und Fumarsäure, die des Triacetylshikonin mit Ozon Aceton und 3-6-Dioxyphthalsäure. Es wurde daher nebenstehende Formel in Vorschlag gebracht.

Zur Gewinnung werden Wurzeln und Ausläufer mit Benzin ausgezogen, der Auszug eingeeengt und der Rückstand gereinigt. Aus 30 kg Wurzeln erhält man 1260 g Sirup, aus 700 g Sirup 435 g Shikonin.

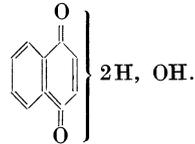


Farbstoffe aus *Drosera Whittakeri*. In der *Drosera Whittakeri*, einer in Australien in der Nähe von Adelaide wachsenden Pflanze befinden sich in den unterirdischen Knollen, eingelagert zwischen einem inneren Kern und einer äußeren Hülle zwei rote Farbstoffe¹. Der eine, rote Blättchen vom Smp. 192—193° hat die Zusammensetzung $C_{11}H_8O_5$, ist in Alkalien mit tiefvioletter Farbe löslich, gibt ein Triacetylderivat, gelbe Krystalle vom Smp. 153—154° und ein Mono- sowie ein Dinatriumsalz. Die Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure führt zu einem Reduktionsprodukt $C_{11}H_{10}O_5$ vom Smp. 215—217°, das beim Stehen in Lösung, rascher in alkalischer Lösung in die ursprüngliche Verbindung übergeht. Oxydative Versuche lieferten nur Essigsäure und Oxalsäure. Rennie glaubt, daß der Farbstoff ein Trioxy-methyl-naphthochinon² sei.

Der zweite Farbstoff, orangerote Nadeln vom Smp. 174—175° (rein vielleicht auch 178°?) hat die Zusammensetzung $C_{11}H_8O_4$ und löst sich in Alkalien mit tieferer Farbe. Er bildet ein Diacetylderivat (gelbe Nadeln) vom Smp. 109—110° und wird für ein Derivat eines Methyl-naphthochinon gehalten.

Zur Gewinnung kocht man die Knollen mit Alkohol aus, versetzt die alkoholische Lösung nach dem Einengen mit Wasser, die ausgeschiedene Masse wird sublimiert, das erhaltene rote Pulver in Eisessig gelöst, in dem der erstere Farbstoff schwerer löslich ist, der letztere wird aus der Mutterlauge mit Wasser gefällt.

Farbstoff aus *Drosera binata*. In den Wurzeln und Blattstielen von *Drosera binata* findet sich ein Farbstoff, den schon Fünfstück und Braun³ für eine dem Juglon nahestehende Verbindung hielten. Es sind nach Dieterle⁴ goldgelbe rhombische Nadeln vom Smp. 106—108°, die Zusammensetzung ist $C_{10}H_8O_3$, die alkoholische Lösung färbt sich mit Natronlauge amethystfarben, mit Eisenchlorid braunrot. Die Verbindung hat eine Hydroxylgruppe (Zerewitinoff-Bestimmung), sie liefert ein p-Nitrophenylhydrazon vom Smp. 174—176°, die Oxydation führt wahrscheinlich zu einer Oxyphthalsäure; die Formel läßt sich vorläufig wie nebenstehend auflösen.



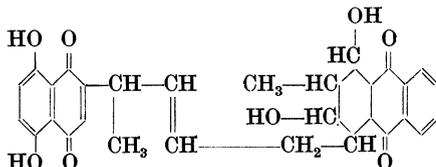
Für den Wasserstoffreichtum ist noch keine Erklärung gefunden.

¹ Rennie: J. chem. Soc. Lond. **51**, 371 (1887); **63**, 1083 (1893). — ² Über Angaben, wonach auch in anderen *Drosera*-Arten Naphthochinonderivate enthalten sein sollen, vgl. Fünfstück: Ber. dtsch. bot. Ges. **34**, 160 (1916). — Sabalitschka: Süddtsch. Apoth.ztg **61**, 1831 (1921); Arch. Pharmaz. **261**, 217 (1923). — Dieterle: Arch. Pharmaz. **260**, 45 (1923). — ³ Fünfstück, Braun: Ber. dtsch. bot. Ges. **34**, 160 (1916). — Eichhorn (Bot. Inst. Techn. Hochsch. Stuttgart) hat die Verbindung zuerst beschrieben. — ⁴ Dieterle: Arch. Pharmaz. **260**, 45 (1922); Apoth.ztg **42**, 396 (1927).

Alkannin. Die Wurzel von *Alcanna tinctoria* (*Anchusa tinctoria*), einer Boraginea, enthält diesen Farbstoff, welcher auch die Namen *Pseudoalcanna*, falsche *Alcanna*¹, Ochsenzungenwurzel, Schminkwurzel und *Orcanella* führt. Die Pflanze gedeiht auf dem Peloponnes, auf Cypern, in Italien, Ungarn und Spanien. Für den Farbstoff wurden früher Werte wie $C_{15}H_{14}O_4$ ², $C_{15}H_{12}O_4$ ³ oder $C_{16}H_{14}O_4$ ⁴ angegeben. Ältere Bestimmungen von Pelletier, wie auch Bolley und Wydler scheinen überholt. Aber auch diese Formeln sollten wohl zugunsten einer Formel⁵ $(C_{15}H_{13}O_4)_2 = C_{30}H_{26}O_8$ hintanzustellen zu sein, weil diese Formel durch die Molekulargewichtsbestimmung, Analysen des Barium- und Bleisalzes und Molekulargewichtsbestimmung eines Acetates gestützt erscheint.

Alkannin bildet violettrote mikrokrystalline Krystalle vom Zersetzungspunkt 220° (bei 180° Sinterung)⁵, während Dieterle 120° angibt. Bei der Zinkstaubdestillation wird β -Methylantracen erhalten, bei der Sublimation wurde bei gewöhnlichem Druck Naphthazarin (Raudnitz) nachgewiesen, allerdings nur „spärliche Krystalle, spektralanalytisch identifiziert“, während im Hochvakuum 1-Methyl-5-8-dioxy-anthrachinon und eine Verbindung $C_{12}H_{10}O_3$ vom Smp. 140° (Dieterle) erhalten wurde. Raudnitz⁶ hat aber die Bildung des 1-Methyl-5-8-dioxy-anthrachinon nicht bestätigen können.

Nach der Untersuchung von Betrabet und Chakravarti⁵ enthält Alkannin 2 phenolische und 2 alkoholische Hydroxylgruppen (Beweis durch Bildung eines Tetraacetylderivates und eines Dimethyläthers, der noch zwei Benzoylgruppen aufnimmt). Bei der Ozonisierung entsteht eine Säure vom Smp. 140° und der Zusammensetzung $C_{13}H_8O_8$ (Dieterle), der die Konstitution eines Dioxynaphthochinon-dicarbonsäure zugeschrieben wird. Bei der katalytischen Hydrierung sollen 4 Wasserstoffatome aufgenommen werden.



Betrabet und Chakravarti verwerfen die von Dieterle einerseits und Raudnitz andererseits aufgestellten Naphthochinonformeln und schlagen die nebenstehende vor, die aber noch nicht völlig überzeugend bewiesen ist.

Zur Darstellung wird das Wurzelpulver mit Petroläther ausgezogen, der Petrolätherrückstand in Chloroform gelöst, der Chloroformrückstand mit Aceton ausgezogen und der Acetonrückstand mit Natronlauge extrahiert, mehrfach umgefällt und zum Schluß mit Benzol ausgezogen. Die weitere Reinigung erfolgt über das Tetraacetylderivat.

Alkannin färbt auf Tonerdebeize ein Violett und wurde früher als Baumwoll- und Seidenfarbstoff verwandt, heute dient es noch als Farb-

¹ Zum Unterschied von der echten *Alcannawurzel* aus *Lawsonia alba*. — ² Carnelutti, Nasini: Ber. dtsh. chem. Ges. **13**, 1514 (1880). — Liebermann, Römer: Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 2428 (1887). — Dieterle, Salomon, Nossek: Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 2086 (1931). — ³ Liebermann, Römer: Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 2428 (1887). — ⁴ Raudnitz, Fiedler, Redlich: Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 1835 (1931). — Raudnitz: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 159 (1932). — ⁵ Betrabet, Chakravarti: J. Indian Inst. Sci. A **16**, 41 (1933); Chem. Zbl. **1933 II**, 3137. — ⁶ Raudnitz: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 159 (1932).

stoff in der kosmetischen Industrie; auch als Indicator¹ und Reagens² auf Magnesium wird es empfohlen.

3. Anthracenfarbstoffe.

Solche Verbindungen finden sich in der Natur in den Wurzeln verschiedener Rubiaceae, vornehmlich in *Rubia tinctorum*, der gemeinen Färberröte (Europa und Asien), in Rhabarber- (Rheum-) und Aloepflanzen in Rhamnusarten, in Sennesblättern, in Flechten z. B. *Parmelia parietina*, ferner in Pilzen. Sehr häufig sind sie in der Pflanze in glucosidischer Form³ enthalten.

Besondere Bedeutung hatte die Gewinnung des hauptsächlichsten Bestandteiles der *Rubia tinctorum*, des Krappfarbstoffes Alizarin aus der Pflanze erlangt, deren Anbau⁴ wegen der Schönheit und Echtheit des Farbstoffes in fast allen Kulturländern geschah. Über den Ersatz des Naturfarbstoffes durch künstlich hergestelltes Alizarin ist in Bd. I S. 162f. ausführlich berichtet worden.

Die Bedeutung der Rhabarber- und Aloefarbstoffe liegt auf pharmazeutischem Gebiete, hier ist die Farbigeit⁵ der Verbindungen sogar unerwünscht. Von besonderem Interesse ist das Vorkommen eines noch unbekanntes Polyoxyanthrachinon-Abkömmling im Mineralreich⁶.

Aus der Tierwelt sind es die drei sogenannten Insektenfarbstoffe, Cochenille, Kermes und Lac-dye, denen vor Einführung der künstlichen Farbstoffe technische Bedeutung zukam.

Ungeklärt ist die Konstitution von Santalin und Ventilagin, welche nicht mit Bestimmtheit auf Anthracen zurückgeführt werden können; im Anhang sind zwei Phenanthrenfarbstoffe: Thelephorsäure und Xylindein angeführt.

Für die Bildung der Anthracenverbindungen in der Pflanze könnte man eine Bildung aus Oxybenzocarbonsäuren, z. B. wie bei der Synthese des Anthragallol aus Benzoesäure und Gallussäure⁷, nur unter Beteiligung von Enzymen ins Auge fassen; naheliegender erscheint vielleicht die Synthese aus Benzochinon und Isopren⁸ mit nachfolgender Dehydrierung. Mitter und Biswas⁹ haben eine Anzahl empirischer Regeln für die Stellung der Substituenten in Pflanzen vorkommender Anthrachinonderivate aufgestellt:

1. Keine Verbindung enthält mehr als 4 Substituenten, und zwar nicht mehr als eine Methyl-, Carboxyl- oder Oxymethylgruppe, welche immer in β -Stellung stehen, und nicht mehr als drei Hydroxylgruppen.

¹ Böttger: J. pract. Chem. **107**, 46 (1869). — Enz: Jahresbericht von Liebig u. Kopp **1870**, 935 (1879). — ² Eisenlohr: Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 1476 (1920). — ³ Wehmer, Thies: Systematische Verbreitung und Vorkommen der Anthracenglucoside in Klein: Handbuch der Pflanzenanalyse III, 2, S. 1033. — ⁴ Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 5, S. 135. — ⁵ „Die Aloefarben“; Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchement, Apprêt **9**, 711 (1931). — ⁶ Treibs, Steinmetz: Liebigs Ann. **506**, 171 (1933). — ⁷ Seuberlich: Ber. dtsh. chem. Ges. **10**, 38 (1877). — ⁸ Diels, Alder: Liebigs Ann. **460**, 98 (1928); Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2337 (1929); DRP. 494433, 496393 (I. G.), Frdl. **16**, 1201f. — ⁹ Mitter, Biswas: J. Indian chem. Soc. **5**, 769 (1928); vgl. auch Mitter: Übersicht über die bisher durchgeführten Synthesen natürlich vorkommender Anthrachinonderivate. J. Indian chem. Soc. P. C. Rây Commemorial Volume **1933**, 285.

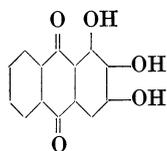
2. 2 Substituenten darunter die Methyl-, Carboxyl- oder Oxymethylgruppe stehen in β -Stellung, 2 in α -Stellung.

3. Stehen die beiden β -Substituenten in einem Ring, so stehen die α -Substituenten in demselben Ring. Sind beide β -Substituenten Hydroxylgruppen, so müssen sie in demselben Ring stehen.

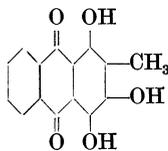
4. Stehen die beiden Substituenten in verschiedenen Ringen, so sind die α -Substituenten so verteilt, daß ein symmetrisches Gebilde entsteht.

Besetzt man im Anthrachinon zunächst 2 β -Stellungen mit 2 Hydroxylgruppen oder einer Methyl- und einer Hydroxylgruppe, so erhält man die Typen:

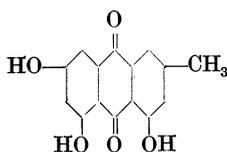
2-3-Dioxy-anthrachinon, 2-Methyl-3-oxyanthrachinon, 2-Methyl-7-oxyanthrachinon und 2-Methyl-6-oxyanthrachinon. Von diesen ausgehend erhält man die 4 Grundtypen, welche die Mannigfaltigkeit der Anthrachinonabkömmlinge der Pflanze erschöpfen.



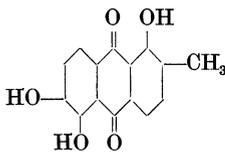
Chaywurzeltypus



Krapptypus



Emodintypus

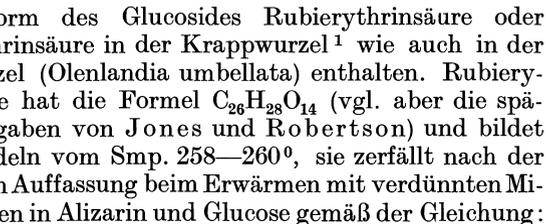


Morindontypus

Von diesen ausgehend erhält man die 4 Grundtypen, welche die Mannigfaltigkeit der Anthrachinonabkömmlinge der Pflanze erschöpfen.

In diese doch etwas problematische Systematik fügt sich aber das Helminthosporin nicht ein, ferner nicht die Farbstoffe des blutroten Hautkopfes, endlich nicht Cochenille, Kermes und Lac-dye. Man müßte also für die Anthrachinonderivate der Pilze, Bakterien und Schilldläuse andere Bildungsbedingungen annehmen.

Alizarin ist in Form des Glucosides Rubierythrinsäure oder Ruberythrinsäure in der Krappwurzel¹ wie auch in der Chaywurzel (*Olenlandia umbellata*) enthalten. Rubierythrinsäure hat die Formel $C_{26}H_{28}O_{14}$ (vgl. aber die späteren Angaben von Jones und Robertson) und bildet gelbe Nadeln vom Smp. 258—260°, sie zerfällt nach der bisherigen Auffassung beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren in Alizarin und Glucose gemäß der Gleichung:



Graebe, Liebermann und Bergami² hielten die Säure für ein Diglucosid. Eine ganze Anzahl Glucoside sind zur Konstitutionsaufklärung der Rubierythrinsäure dargestellt worden, so hat Takahashi³ Alizarin-monoglucosid gewonnen, ferner sind Alizarin-2- β -gentiobiosid und Alizarin-cellobiosid⁴ synthetisiert worden. Letztere sind aber mit

¹ Unter Krapp versteht man die gemahlene Krappwurzel mit etwa 4% färbenden Bestandteilen. Umfassende Literaturzusammenstellung: Schultz: Farbstofftabellen, 7. Aufl. I, S. 638, Nr 1379. — ² Graebe, Liebermann: Liebigs Ann. Suppl. 7, 296 (1870). — Liebermann, Bergami: Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 2241 (1887). — Bergami: Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 2247 (1887). — ³ Takahashi: J. pharmac. Soc. Jap. Nr 525, 4; 1925, vgl. auch Glaser, Kahler: Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 1349 (1927). — ⁴ Zemplén, Müller: Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 2107 (1929).

Rubierythrinsäure nicht identisch¹. Auch die Eigenschaften des Octaacetates des Alizarin-maltosides² stimmen mit denen des entsprechenden Rubierythrinderivates nicht überein. Zwar hat sich ein Alizarin-diglucosid³ bis heute nicht gewinnen lassen, aber die Löslichkeit der Rubierythrinsäure in Alkali unter Bildung eines Salzes beweist, daß sie ein Biosid und kein Diglucosid ist.

Neuere Untersuchungen von Jones und Robertson⁴ haben ergeben, daß die Rubierythrinsäure durch Emulsin hydrolysiert wird; sie muß daher ein β -Glucosid sein. Die Gegenwart einer Pentose wurde bei der Hydrolyse durch die Orcin- und Phloroglucinreaktion nachgewiesen, Rubierythrinsäure ist daher wahrscheinlich ein Pentosido- β -glucosid des Primverosid- oder Vicianosidtypus:

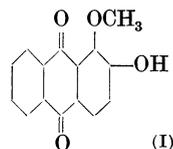


Jedoch ist das Heptaacetat des 2- β -Primverosid von Alizarin nicht mit ihr identisch. Immerhin würden die analytischen Daten von Liebermann und Bergami für Rubierythrinsäure und sein Acetat auf die berechneten Werte eines solchen Glucosides stimmen.

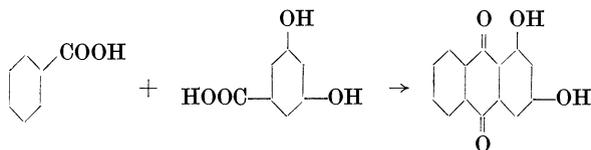
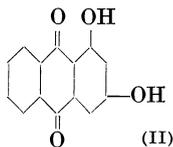
Alizarin, $C_{14}H_8O_4$, bildet rote Nadeln vom Smp. 289—290°, färbt ein Rotbraun auf chromgebeizter Wolle und auf türkischrotöl-gebeizter Baumwolle ein feuriges Rot.

Zur Darstellung der Rubierythrinsäure wird die Krappwurzel mit siedendem Wasser ausgezogen und die Säure mit Bleiacetat gefällt und umständlich gereinigt.

Alizarin- α -methyläther (I). $C_{15}H_{10}O_4$ findet sich in *Morinda longiflora*⁵ und *citrifolia*⁶, sowie in der Chaywurzel⁷ und hat den Smp. 178—179° (orangerote Nadeln). Die Gewinnung erfolgt durch Extraktion mit schwefliger Säure⁸.

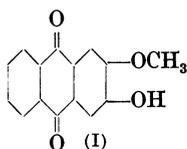


Purpuroxanthin (Xanthopurpurin) (II). Der Farbstoff⁹ ist der Begleiter des Purpurin im Krapp, er hat die Formel $C_{14}H_8O_4$ (gelbe Nadeln vom Smp. 270°). Die synthetische Darstellung ist erfolgt aus symmetrischer Dioxybenzoesäure und Benzoesäure¹⁰:



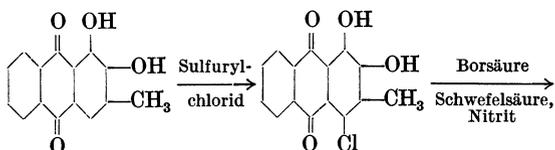
Die Gewinnung kann aus rohem Krapp-Purpurin geschehen.

¹ Jones, Robertson: J. chem. Soc. Lond. **1933**, 1167. — ² Jones, Robertson: J. chem. Soc. Lond. **1930**, 1136. — ³ Müller: Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2793 (1929). — ⁴ Jones, Robertson: J. chem. Soc. Lond. **1933**, 1167. — ⁵ Barrowcliff, Tutin: J. chem. Soc. Lond. **91**, 1907 (1907). — ⁶ Simonsen: J. chem. Soc. Lond. **117**, 561 (1920). — ⁷ A. G. Perkin, Hummel: J. chem. Soc. Lond. **63**, 1174 (1893); **67**, 817 (1895). — ⁸ Rupe: Chemie der natürlichen Farbstoffe, Bd. I, S. 226. — ⁹ Literatur: Houben: Das Anthracen und die Anthrachinon, S. 358. — ¹⁰ Noah: Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 332 (1886).

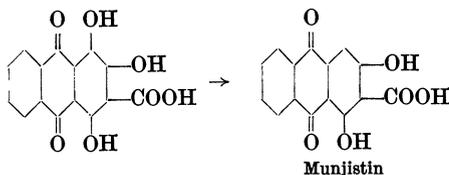


Hystazarin-monomethyläther (I). Der Farbstoff¹ findet sich in der Chaywurzel, hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_4$ (orange-gelbe Nadeln vom Smp. 239°) und ist unter anderem aus Hystazarin-dimethyläther dargestellt worden.

Munjistin (Purpuroxanthincarbonsäure). Diese Säure² findet sich hauptsächlich in den Wurzeln von *Rubia munjista* und *siccimensis* wohl



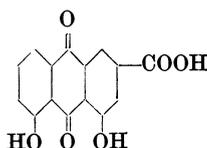
als Glucosid. Der Farbstoff hat die Zusammensetzung $C_{15}H_8O_6$ (goldgelbe Blättchen vom Smp. 231°). Seine Synthese³ ist wie nebenstehend gelungen.



Allerdings ist von dem synthetischen Produkt infolge mangelhafter Ausbeute keine Analyse möglich gewesen.

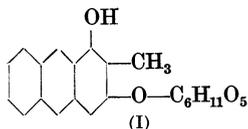
Munjistin färbt auf Aluminiumbeize ein Orange. Es findet sich in den Mutterlauge des Rohpurpurins aus Krapp⁴.

Rhein. Diese Verbindung⁵ findet sich im chinesischen Rhabarber, sie



hat die Zusammensetzung $C_{15}H_8O_6$ (gelbe Nadeln vom Smp. 312°). Die Konstitution⁶ ergibt sich aus der Konstitution der Chrysophansäure (s. dort), da die Überführung der letzteren in Rhein gelungen ist. Die Darstellung ist aus chinesischem Rhabarber⁷ möglich oder aus Barbaloin durch Oxydation.

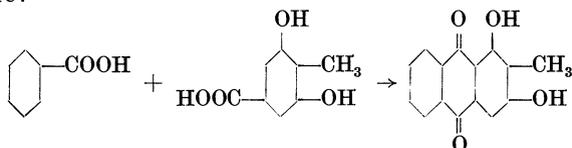
Rubiadin. Der Farbstoff läßt sich aus Krapp in Form des Glucosides⁸, citronengelbe Nadeln vom Smp. 270°



und der Zusammensetzung $C_{21}H_{20}O_9$ isolieren, wahrscheinlich ist er aber in komplizierterer Zusammensetzung in der Pflanze enthalten. Das Glucosid entspricht der Formel (I).

¹ A. G. Perkin, Hummel: J. chem. Soc. Lond. **67**, 817 (1895). — A. G. Perkin: J. chem. Soc. Lond. **91**, 2066 (1907). — ² Stenhouse: Liebigs Ann. **130**, 325 (1884). — Schunck, Römer: Ber. dtsh. chem. Ges. **10**, 172, 790 (1877); J. chem. Soc. Lond. **31**, 666 (1877); **33**, 422 (1878). — Plath: Ber. dtsh. chem. Ges. **10**, 614 (1877). — Hummel: J. chem. Soc. Lond. **63**, 1157 (1893). — ³ Mitter, Sen: J. Indian chem. Soc. **5**, 631 (1928). — Mitter, Biswas: J. Indian chem. Soc. **7**, 839 (1930); Nature (Lond.) **126**, 761 (1930); **127**, 166. (1931); Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 622 (1932). — ⁴ Schunck, Römer: Ber. dtsh. chem. Ges. **10**, 172, 790 (1877). — ⁵ Literatur: Beilstein, Bd. X, S. 1033. — ⁶ Oesterle, Tisza: Schweiz. Wschr. Chem. Pharmaz. **46**, 701 (1908). — Robinson, Simonsen: J. chem. Soc. Lond. **95**, 1085 (1909). — Oesterle, Riat: Arch. Pharmaz. **247**, 413, 527 (1909); **250**, 305 (1912). — Oesterle: Schweiz. Wschr. Chem. Pharmaz. **49**, 661 (1911). — Eder, Widmer: Helvet. chim. Acta **5**, 3 (1922). — ⁷ Tschirch, Heuberger: Arch. Pharmaz. **240**, 596 (1902). — ⁸ Schunck, Marchlewski: J. chem. Soc. Lond. **63**, 969 (1893); **65**, 182 (1894). — Jones, Robertson: J. chem. Soc. Lond. **1930**, 1699.

Es zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Mineralsäure in Rubiadin und Glucose. Rubiadin hat daher die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_4$ (gelbe Nadeln vom Smp. 290°). Seine Konstitution¹ ist durch eine Anzahl Synthesen², z. B. aus 1-Methyl-2,6-dioxybenzol-4-carbonsäure und Benzoesäure:

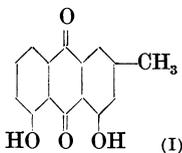


erwiesen.

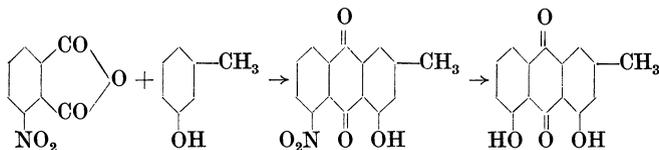
Rubiadinmono-1-methyläther ist in *Morinda longiflora*³ wie auch in *M. citrifolia*³ enthalten und synthetisiert⁴ worden. Er bildet gelbe Platten vom Smp. 291°.

Rubiadinglucosid wird aus einem wässerigen Auszuge der Krappwurzel mittels Bleiacetat gefällt. Aus dem Glucosid wird durch Hydrolyse Rubiadin gewonnen.

Chrysophansäure (Chrysophanol) (I). Die Verbindung⁵ kommt vor in *Rheum officinale*, *Rheum rhaponticum*, *Rumex obtusifolius*, *Rumex nepalensis*, *Rumex ecclonianus*, in der Flechte *Parmelia parietina*, in Sennesblättern, in der Rinde von *Cassia bijuga*, *Rhamnus frangula*⁶ u. a. mehr. Im chinesischen Rhabarber ist die Chrysophansäure als Glucosid Chrysophanein $C_{21}H_{20}O_6$ (gelbe Nadeln vom Smp. 242—249°) enthalten, ferner als Rheopurgarin im Gemisch von Chrysophanein, Rheochrysin, Emodinglucosid und Rheinglucosid.

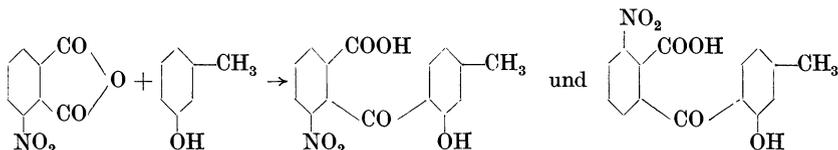


Chrysophansäure hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_4$ (goldgelbe Blättchen vom Smp. 196°), es löst sich in Alkalien kirschrot. Die Konstitution⁷ ist als die eines 4,5-Dioxy-2-methylantrachinon ermittelt worden. Die Synthese⁸ ist aus 3-Nitro-phthalsäureanhydrid und m-Kresol gelungen:

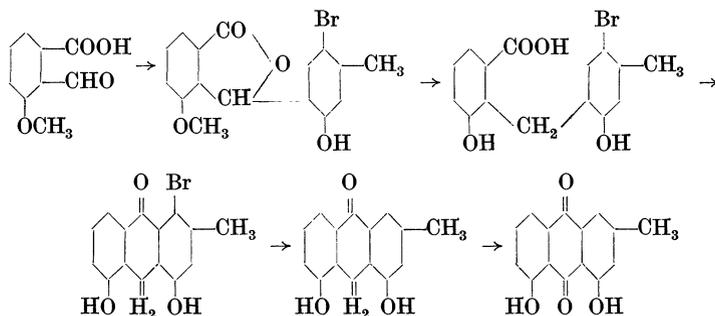


¹ Stouder, Adams: J. amer. chem. Soc. **49**, 2043 (1927). — Mitter, Sen, Paul: Quart. J. Indian chem. Soc. **4**, 535 (1927). — ² Mitter: Nature (Lond.) **120**, 729 (1927). — Mitter, Gupta: J. Indian chem. Soc. **5**, 25 (1928). — Mitter, Pal: J. Indian chem. Soc. **7**, 259 (1930). — Jones, Robertson: J. chem. Soc. Lond. **1930**, 1699. — ³ Barrowcliff, Tutin: J. chem. Soc. Lond. **91**, 1907 (1908). — ⁴ Jones, Robertson: J. chem. Soc. Lond. **1930**, 1699. — ⁵ Ältere Literatur: Beilstein, Bd. VIII, 470; über Inhaltsstoffe des indischen Rhabarber vgl. Mohiuddin, Katti: J. Indian Inst. Sci. A **16**, 1 (1933). — ⁶ Bridel, Charaux: Bull. Soc. Chim. biol. Paris **8**, 1655 (1926). — ⁷ Léger: C. r. Acad. Sci. Paris **153**, 114 (1911); **154**, 281 (1912); J. Pharm. Chim. (7), **5**, 281 (1912). — Oesterle: Arch. Pharmaz. **250**, 301 (1912). — ⁸ Eder, Widmer: Helvet. chim. Acta **5**, 3 (1922); **6**, 419 (1923); DRP. 397316, Frdl. **14**, 1476.

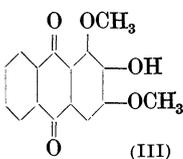
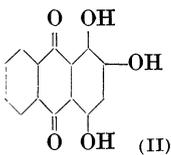
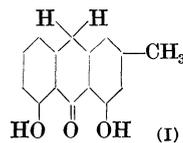
Es bilden sich jedoch in der ersten Stufe zwei Säuren:



Eine zweifelsfreie Synthese¹ führt von der 3-Methoxy-phthalaldehyd-säure mit 2-Brom-5-kresol zum Ziel:



Chrysothansäure färbt Wolle auf Chrombeize rot. Zur Gewinnung von Chrysothanein kann man von Rheopurgarin² ausgehen. Das unter dem Namen Chrysotharin³ bekannte, im Araroba- oder Goapulver enthaltene „Chrysothanol“, das oft fälschlich als Chrysothansäure bezeichnet wird, ist ein Gemisch von 4-5-Dioxy-2-methyl-anthron-(10)⁴ (hellgelbe Nadeln vom Smp. 205—210°) mit Reduktionsprodukten des Emodin und Emodinmethyläther. Da der Chrysothansäure zwei Anthrone entsprechen, so ist die Konstitution (I) durch Vergleich mit einem synthetischen Produkt sicher-gestellt.



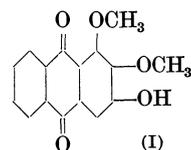
Purpurin (II). Der Farbstoff findet sich im Krapp wahrscheinlich als Glucosid, er hat die Zusammen-setzung $C_{14}H_8O_5$ und den Smp. 256° (orangefarbene Nadeln). Seine Synthese ist im Bd. I, S. 166, be-sprochen. Der Tonerdelack ist scharlachrot. Purpurin⁵ kann aus Krapp gewonnen werden.

Anthragalloldimethyläther A (III). Der Farb-stoff⁶ findet sich in der Chaywurzel (indischer Krapp). Er hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_5$ (gelbe Nadeln vom Smp. 218—220°) und ist synthetisch erhalten worden.

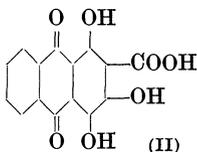
¹ Naylor jr., Gardner: J. amer. chem. Soc. 53, 4109, 4114 (1931). —
² Gilson: Mém. cour. Acad. roy. med. Belg. 1905, 455. — Eder, Widmer: Helvet. chim. Acta 5, 17 (1922). — ⁴ Rochleder: Ber. dtsh. chem. Ges. 2, 373 (1869). — Hesse: Liebigs Ann. 309, 32 (1899). — Tschirch, Cristofolletti: Arch. Pharmaz. 243, 443 (1905). — O. Fischer, Gross: J. pract. Chem. (2) 84, 369 (1911). — Naylor jr., Gardner: J. Amer. chem. Soc. 53, 4114 (1931). —
⁵ Literatur: Schultz: Farbstofftabellen, 7. Aufl. I, S. 510, Nr 1157. — ⁶ Siehe Fußnote 1, S. 77.

Zur Gewinnung ist Extraktion der Wurzel mit schwefliger Säure erforderlich, die Reinigung langwierig.

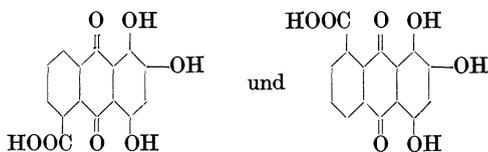
Anthragalloldimethyläther B (I). Der Farbstoff¹ ist neben dem Äther A in der Chaywurzel enthalten und wird von ihm durch die Leichtlöslichkeit des Ammoniumsalses in Alkohol getrennt. Die Zusammensetzung ist $C_{16}H_{12}O_5$ (gelbe Nadeln vom Smp. 230—232°), er ist ebenfalls synthetisiert worden.



Pseudopurpurin (II). Der Farbstoff² findet sich im Krapp neben Purpurin und Purpuroxanthin und unterscheidet sich von beiden durch die Schwerlöslichkeit in Alkohol oder Benzol. Er hat die Zusammensetzung $C_{15}H_8O_7$ (rote Blättchen vom Smp. 222—224°) und geht beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Kohlendioxyd in Purpurin über. Die Formel ist durch Synthese³ aus Alizarincarbonsäure (1 : 2 : 3) und aus Chinizarincarbonsäure (1 : 4 : 3) erwiesen. Der Aluminiumlack besitzt große Lebhaftigkeit, Licht- und Ölehtigkeit, die Vorzüge des natürlichen Krapplackes⁴ vor dem synthetischen Krapplack sollen auf der Gegenwart der Säure beruhen. Die Gewinnung erfolgt aus rohem Krapp-Purpurin.



Boletol. *Boletus cyanescens* Bull., *B. luridus* Sch., *B. satanas* Lenz, *B. pachypus* Fr. und *B. lupinus* Fr. sind an den Stielen bzw. Röhrenmündungen rot gefärbt. Kennzeichnend ist an frischen Bruch- oder Schnittstellen die rasch eintretende Blaufärbung des gelblichen Fleisches. Bertrand⁵ hat den Farbstoff dieser Pilze kristallisiert erhalten, Böhm⁶ aus *B. luridus* die Luridussäure isoliert, die Identität beider Stoffe ist zweifelhaft. Der von Kögl isolierte Farbstoff Boletol⁷ aus *B. satanas* und *B. badius* Fr. hat die Zusammensetzung $C_{15}H_8O_7$ (rote Nadeln vom Zersetzungspunkt 275—280°) und gibt ein Triacetat (gelbe Prismen Smp. über 300°); bei der reduzierenden Acetylierung entsteht ein Pentaacetat, farblose Prismen vom Smp. 246°. Eine Carboxylgruppe ist vorhanden, die Zinkstaubdestillation liefert Anthracen, die Natronkalkdestillation Purpurin, die Oxydation mit Wasserstoff-superoxyd Hemimellithsäure. Danach ist zwischen nebenstehenden Formeln zu wählen.

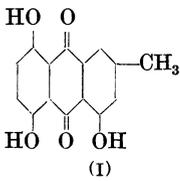


Die Blaufärbung frischer

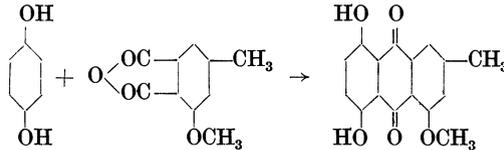
Bruchstellen scheint auf der Bildung des Alkali- oder Erdalkalisalzes einer chinoiden Substanz zu beruhen, die sich unter der Wirkung von Oxydase aus Boletol bildet.

¹ A. G. Perkin, Hummel: J. chem. Soc. Lond. **63**, 1162 (1893); **67**, 823 (1895). — A. G. Perkin: J. chem. Soc. Lond. **91**, 2066 (1907). — A. G. Perkin, Story: J. chem. Soc. Lond. **1919**, 1399. — ² Schützenberger: Bull. Soc. Chim. France (2) **4**, 12 (1865). — Rosenstiehl: Ann. Chim. (5) **13**, 256 (1878). — Liebermann, Plath: Ber. dtsh. chem. Ges. **10**, 1618 (1877). — ³ DRP. 260765, 272301 (By), Frdl. **11**, 591, 592. — A. G. Perkin, Cope: J. chem. Soc. Lond. **65**, 847 (1894). — ⁴ Täuber: Chem.ztg **33**, 1345 (1909). — Cajár: Österr. Chem.ztg (2) **14**, 173 (1911). — C. Mayer: Chem.ztg **35**, 1353 (1911). — ⁵ Bertrand: Bull. Soc. Chim. France (3) **27**, 454 (1902). — ⁶ Boehm: Arch. f. exper. Path. **19**, 60 (1885). — ⁷ Kögl, Deys in Klein: Handbuch der Pflanzenanalyse, III, 2, S. 1298.

Zur Gewinnung werden die Pilze mit Alkohol ausgezogen, die Säure als Bleisalz gefällt und weiterhin gereinigt. Aus 20 kg *B. satanas* erhielt man 1 g, aus 70 kg *B. badius* 0,19 g Boletol.

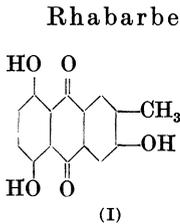


Helminthosporin (I). $C_{15}H_{10}O_5$. Der Farbstoff 4-5-8-Trioxy-2-methylantrachinon ist ein Stoffwechselprodukt von *Helminthosporium gramineum* Rabenhorst auf *Czapek Dox*-Lösung mit 5% Glucose gewachsen. Er bildet kastanienbraune bronzeglänzende Nadeln mit dem Smp. 226—227°. Die Konstitution steht durch Synthese¹ aus γ -Coccinsäuremethylether und Hydrochinon:

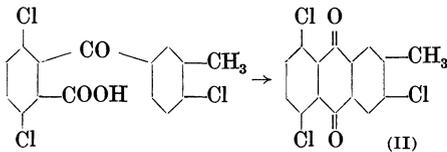


sicher.

Cynodontin. Aus dem Mycel von *Helminthosporium cynodontis* Marignoni² erhält man auf gleiche Weise 1-4-5-8-Tetraoxy-2-methylantrachinon (Cynodontin), aus *Helminthosporium tritico vulgare* vermutlich 1-3-5-8-Tetraoxy- β -oxymethylantrachinon (Triticosporin).



Rhabarberon (Iso-emodin). Die Verbindung findet sich in der Rhabarberwurzel, *Rhizoma Rhei*, sie bildet gelbe Blättchen vom Smp. 212° und wurde für identisch mit Aloe-emodin³ gehalten. Neuere Arbeiten⁴ haben es wahrscheinlich gemacht, daß Rhabarberon die Konstitution eines 3-5-8-Trioxy-2-methylantrachinon (I), welches aus 3-6-Dichlorphthalsäureanhydrid und o-Chlortoluol aufgebaut wurde, besitzt. Die Konstitution des synthetischen Produktes ist durch

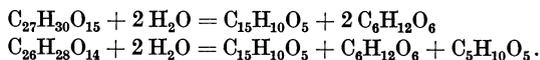


Entfernung der Methylgruppe aus Verbindung (II) und Vergleich des Trichloranthrachinon mit 3-5-8-(1-4-6)-Trichloranthrachinon⁵ sichergestellt.

Morindon. Das Glucosid Morindin⁶ des Farbstoffes kommt in der Wurzel von *Morinda citrifolia*, *Morinda tinctoria* (Soranjee) und *Morinda umbellata* vor. Für das aus ersteren beiden isolierte Glucosid wird als Formel $C_{27}H_{30}O_{15}$ (hellgelbe Nadeln vom Smp. 205°) angegeben, für das aus letzterem isolierte⁷ die Formel $C_{26}H_{28}O_{14}$ (Octoacetat, gelbe Nadeln

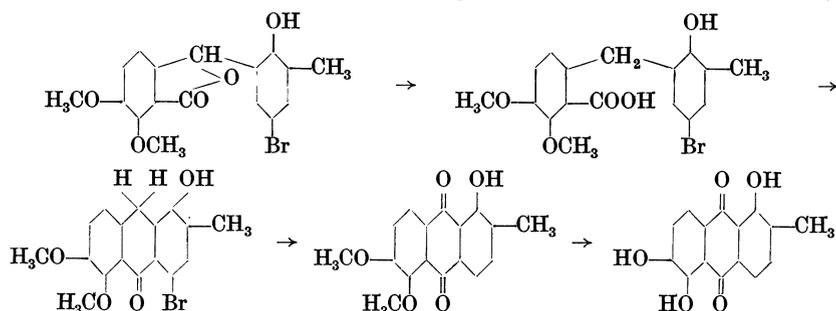
¹ Raistrick, Robinson, Todd: *J. chem. Soc. Lond.* **1933**, 488. — Charles, Raistrick, Robinson, Todd: *Biochemic. J.* **27**, 499 (1933). — F. P. 770972 (I.C.I.), wonach daneben 4-5-8-Trioxy-2-oxymethylantrachinon entsteht. — ² Raistrick, Robinson, Todd: *Biochemic. J.* **28**, 599 (1934), dort auch Angaben über den *Helminthosporium*-Farbstoff Catenarin, ein 1-5-8-Trioxy- β -methoxyanthrachinon, vgl. Marriott, Robinson: *J. chem. Soc. Lond.* **1934**, 1631 und auch Charlesworth, Robinson: *J. chem. Soc. Lond.* **1934**, 1531. F. P. 770972 (I.C.I.). — ³ Tutin, Clever: *J. chem. Soc. Lond.* **99**, 946 (1911); s. auch Beilstein Bd. VIII, S. 526. — ⁴ Keimatsu, Hirano: *J. pharmac. Soc. Jap.* **49**, 20 (1929); **51**, 19 (1931). — ⁵ Egerer, Meyer: *Monatsh. Chem.* **34**, 69 (1913). — ⁶ Oesterle, Tisza: *Arch. Pharmaz.* **245**, 534 (1907). — Simonsen: *J. chem. Soc. Lond.* **113**, 766 (1919). — ⁷ A. G. Perkin, Hummel: *J. chem. Soc. Lond.* **65**, 851 (1894). — A. G. Perkin: *Proc. chem. Soc. Lond.* **24**, 149 (1908).

vom Smp. 246—248°), so daß bei gleichem Aglucon möglicherweise zwei Zuckerreste in Frage kommen:

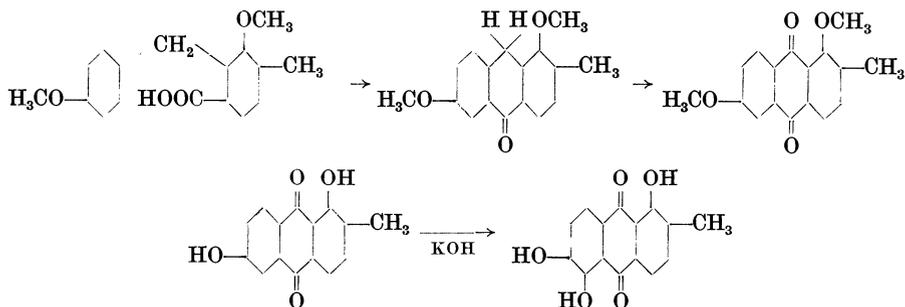


Auch mit Soranjee selbst und mit Mang-Koudu¹, der Wurzelrinde von *Morinda umbellata* werden Färbungen auf gebeizter Faser ausgeführt.

Morindin² hat also die Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$, bildet orangerote Nadeln vom Smp. 281—282° und ist 1-5-6-Trioxo-2-methylantrachinon, wie durch Synthese aus 3-4-Dimethoxy-2'-oxy-3'-methyl-5'-bromdiphenylmethan-2-carbonsäure (aus Opiansäure und 5-Brom-2-kresol).



oder aus 2'-4-Dimethoxy-3'-methyldiphenylmethan-6'-carbonsäure:



feststeht.

Die blaue Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Stehen purpurrot.

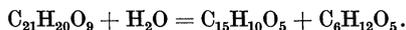
Morindon erhält man aus der Wurzelrinde von *Morinda citrifolia* durch Ausziehen mit Alkohol, die Zerlegung des Glucosides erfolgt mit verdünnter Schwefelsäure.

Morindin färbt Wolle und Seide orange, der Farbton schlägt beim Seifen nach Violett um, gebeizte Baumwolle wird violett bis braun angefärbt; in Indien wird es noch benutzt.

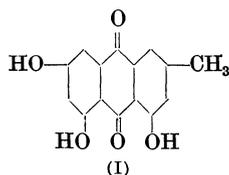
¹ A. G. Perkin, Hummel: *J. chem. Soc. Lond.* **65**, 851 (1894). — ² Anderson: *J. pract. Chem.* (1) **47**, 431 (1849); Liebigs *Ann.* **71**, 216 (1849). — Thorpe, Grenall, Smith: *J. chem. Soc. Lond.* **51**, 56 (1887); **53**, 173 (1888). — Oesterle, Tisza: *Arch. Pharmaz.* **246**, 112 (1908). — Roger, Adams: *J. amer. chem. Soc.* **46**, 2788 (1924). — Jacobsen, Adams: *J. amer. chem. Soc.* **47**, 283 (1925). — Bhattacharya, Simonsen: *J. Indian Inst. Sci. A* **10**, 6 (1927).

In der Chaywurzel, in *Ventilago madraspatana*, in *Morinda citrifolia* und *umbellata* ist ein Trioxymethyl-anthrachinon-methyläther^{1, 2} vom Smp. 216° (goldgelbe Krystalle) enthalten. In der Wurzelrinde von *Morinda citrifolia* findet sich ein weiterer Trioxymethyl-anthrachinon-methyläther² vom Smp. 172° (gelbe Nadeln). Morindanigrin¹ hat die Zusammensetzung C₁₆H₁₀O₅ (gelbe Nadeln vom Smp. 210°) und ist ebenfalls in *Morinda citrifolia* und *umbellata* enthalten.

Emodin. Der Farbstoff findet sich als Glucosid (Frangulin) in der Rhabarberwurzel³, *Cascara sagrada*, in der Faulbaumrinde⁴, *Rhamnus frangula*, in *Rhamnus Purshianus* und anderen Pflanzen. Frangulin hat die Zusammensetzung C₂₁H₂₀O₉ (citronengelbe Nadeln vom Smp. 239 bis 241° und spaltet sich beim Kochen mit verdünnter Säure in Emodin und Rhamnose:

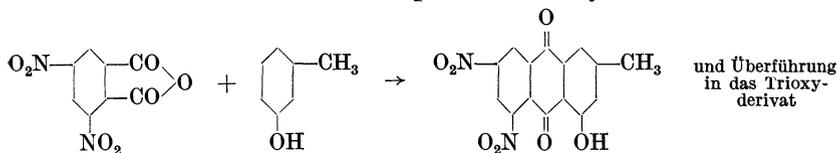


In der Frangularinde befindet sich aber auch ein Anthranolglucosid Frangularosid⁵, das in Frangulanol und Rhamnose zerfällt, ferner ist zu erwähnen das Shesterin⁶ (hellgelbe Nadeln vom Smp. 229—234°) aus *Rhamnus cathartica*, das in Emodinanthranol und eine Hexose und Pentose zerlegbar ist. Bekannt ist ferner Glucofrangulin⁷ C₂₇H₃₀O₁₄ aus Frangularinde (hellorange Pulver vom Smp. 215° weich bei 175°), das in Emodin, Glucose und Rhamnose zerfällt. Weitere Glucoside sind Polygonin⁸ C₂₁H₂₀O₉ (orangegelbe Nadeln vom Smp. 202—203°) aus *Polygonum cuspidatum*, dessen Zuckeranteil wohl aus einer Hexose besteht, und Rhamnocathartin⁹ C₂₇H₃₀O₁₄ (gelbe Nadeln vom Smp. 236°) aus *Rhamnus cathartica*, das in Emodin, Rhamnose und eine Hexose zerfällt.



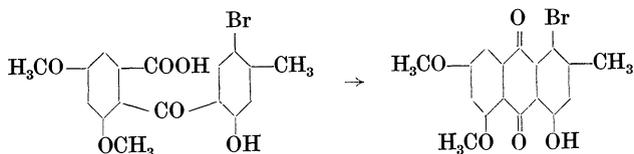
Emodin hat die Zusammensetzung C₁₅H₁₀O₅, krystallisiert in orangefarbenen Nadeln vom Smp. 257°, löst sich in Alkalien mit roter Farbe und ist 4-5-7-Trioxo-2-methylanthrachinon (I).

Es wurde von Eder und Widmer¹⁰ aus 3-5-Dinitrophthalsäureanhydrid und m-Kresol:



¹ A. G. Perkin, Hummel: *J. chem. Soc. Lond.* **63**, 1160 (1893); **65**, 851 (1894).
² Oesterle, Tisza: *Arch. Pharmaz.* **245**, 287 (1907); **246**, 150 (1908). —
³ Literatur: Beilstein, Bd. VIII, S. 520; Isolierung eines Rhamnoglucosides: Sipple, King, Beal: *J. amer. pharmac. Assoc.* **23**, 205 (1924). — ⁴ Bridel, Charaux: *C. r. Acad. Sci. Paris* **192**, 1269 (1931), über ein primäres Frangulaglucosid. —
⁵ Bridel, Charaux: *C. r. Acad. Sci. Paris* **191**, 1374 (1930). — ⁶ Waljaschko, Krassowski: *J. russ. physik. chem. Ges.* **40**, 1562 (1908). — Krassowski: *J. russ. physik.-chem. Ges.* **40**, 1510 (1908). — ⁷ Casparis, Maeder: *Schweiz. Apoth.ztg.* **63**, 313 (1925). — ⁸ A. G. Perkin: *J. chem. Soc. Lond.* **67**, 1084 (1885). — ⁹ Das von Waljaschko und Krassowski isolierte Rhamnoxanthin ist nach Bridel, Charaux [*Bull. Soc. Chim. biol. Paris* **15**, 648 (1933)] mit Frangulin identisch. — ¹⁰ Eder, Widmer: *Helvet. chim. Acta* **6**, 966 (1923) (Literaturzusammenstellung und geschichtliche Darstellung); **8**, 126 (1925; DRP. 397316 Frdl. **14**, 1476).

dann von Jacobson und Adams¹ aus 2,4-Dimethoxy-(2'-oxy-4'-methyl-5'-brom)-benzophenon-6-carbonsäure:

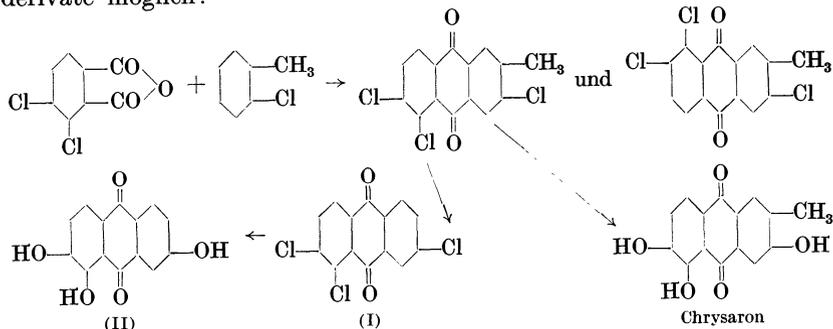


synthetisch dargestellt.

Für die Gewinnung des Emodin empfiehlt sich Frangularinde oder Faulbaumrinde².

Der Begleiter der Chrysothansäure³ Physcion, Parmelgelb, Parietin oder Flechtenchrysothansäure genannt, ist ein Emodinmonomethyläther, wohl der 6-Methoxyäther; ferner dürfte Rheochrysidin $C_{16}H_{12}O_5$ (gelbe Nadeln vom Smp. 206—207°), das Aglucon des Rheochrysin $C_{22}H_{22}H_{10}$ (gelbe Nadeln vom Smp. 204°) aus Rheopurgarin⁴ das 4-5-Dioxy-7-methoxy-2-methylanthrachinon sein.

Chryson. Der Farbstoff⁵ findet sich in den Wurzeln von *Rheum raphanicum* als Glucochryson $C_{21}H_{20}H_{10}$ (gelbe Kugeln, es ist kein Smp. angegeben). Das Glucosid zerfällt bei der Hydrolyse in Chryson und Glucose. Chryson selbst, $C_{15}H_{10}O_5$, 2-Methyl-3-5-6-trioxy-anthraquinon, bildet goldgelbe Blättchen vom Smp. 165°, die Konstitution ist durch Synthese⁶ aus 3,4-Dichlorphthalsäure und o-Chlortoluol geklärt. Bei der Kondensation ist die Entstehung zweier Anthraquinon-derivate möglich:



Zur Bestimmung wird aus dem Trichlorderivat die Methylgruppe entfernt und die Verbindung (I) durch Überführen in das Trioxyderivat (II) als Anthrapurpurin identifiziert. Die Überführung der die Methylgruppe enthaltenden Verbindung in das Trioxyderivat ergibt Identität mit Chryson. Die Gewinnung geschieht aus Rhapontikwurzel durch Ausziehen mit Äther und dann mit Aceton.

¹ Jacobson, Adams: J. amer. chem. Soc. **46**, 1312 (1924). — ² Klein: Handbuch der Pflanzenanalyse, III, 2, S. 1027. — ³ Eder, Hauser: Helvet. chim. Acta **8**, 140 (1925). — ⁴ Gilson: Mém. cour. Acad. roy. méd. Belg. **1905**, 455. Rheopurgarin ist von Siegrist (Diss. Basel 1932) als ein Gemisch bezeichnet worden. — ⁵ Hesse: J. pract. Chem. (2) **77**, 347 (1908); Liebigs Ann. **309**, 32 (1899). — ⁶ Keimatsu, Hirano: J. pharmac. Soc. Jap. **49**, 20 (1929). — Keimatsu, Hirano, Tanabe: J. pharmac. Soc. Jap. **49**, 63 (1929).

Farbstoffe des blutroten Hautkopfes. Der blutrote Hautkopf (*Dermocybe sanguinea* Wulf), ein kleiner seltener Blätterpilz der Nadelwälder Deutschlands, enthält zwei Farbstoffe¹.

Der rotgelbe Farbstoff hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_5$ (Nadeln vom Smp. 253—254°) und ist 4-5-7-Trioxo-2-methylantrachinon², das *Frangula-emodin* (s. d.).

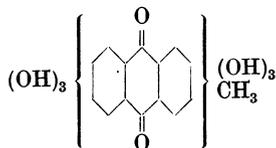
Der rote Farbstoff, das *Dermocybin* hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_7$ (Nadeln vom Smp. 228—229°) und ist ein Tetraoxy-methoxy-2-methylantrachinon. Die Stellung der Substituenten ist noch nicht ermittelt. Die Zinkstaubdestillation liefert 2-Methylantracen, die Acetylierung zeigt 4 Oxygruppen an, die Bestimmung nach Zeisel eine Methoxygruppe, letztere ließ sich durch Behandeln des Farbstoffes mit konz. Schwefelsäure bei 150° hydrolysieren. Das so entstandene Pentaoxy-2-methylantrachinon bildet kleine rote Rauten vom Smp. 289°. Die Lösungsfarbe von *Dermocybin* in konz. Schwefelsäure ist violett, in Laugen rotviolett.

Zur Isolierung des Farbstoffes werden die getrockneten Pilze erschöpfend mit Alkohol ausgezogen. Der Rückstand des Alkoholauszuges wird in Ammoniak aufgenommen und die Lösung mit Säure gefällt. Diese Rohfällung wird in Pyridin gelöst. Bei Wasserzusatz fällt der gelbe (3% des trockenen Pilzpulvers), bei Säurezusatz der rote Farbstoff (0,2—0,4%). *Dermocybin* gibt auf chromgebeizter Wolle violettstichig rote Färbungen.

Der Farbstoff des Pilzes *Dermocybe cinnabarina* ist dem *Dermocybin* ähnlich.

Graebert³. An Bruchflächen von Gesteinsstücken aus Blöcken von Schieferton, die beim Bergbau von Ölsnitz in Sachsen 291 m unter Tage an einer Verwerfungsgrenze von Rotliegendem und Carbon gesammelt waren, fand sich ein ziegelroter Anflug. Das organische Mineral besteht aus zwei Farbstoffen Graebert a und Graebert b. Es handelte sich bei ersterem um eine Verbindung $C_{18}H_{14}O_8$ oder $C_{17}H_{14}O_8$ vom Smp. 250°, die zu Polyoxyanthrachinonen in einer näheren Beziehung steht. Durch Sublimation entsteht ein Hexaoxyanthrachinon $C_{14}H_8O_8$, orangefarbene Nadeln vom Smp. 245° unbekannter Konstitution.

Rhoeadonsäure⁴. Dieser Farbstoff findet sich in der Flechte *Cladonia fimbriata*, z. B. in Wildbad, er hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{20}O_8$ und besteht aus ziegelroten Blättchen vom Zersetzungspunkt 250—280°. Die Formel wurde wie nebenstehend aufgelöst; vielleicht bestehen Beziehungen zur Solorinsäure. Die Gewinnung aus der Flechte erfolgt mittels Ätherextraktion.

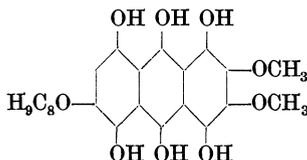


Solorinsäure. Diese Verbindung⁵ ist auf der Thallusunterseite von *Solorina crocea* enthalten, einer laubartigen Flechte, welche in

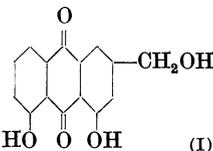
¹ Kög1, Postowsky: *Liebigs Ann.* **444**, 1 (1925). — ² Synthetisch dargestellt von Eder: *Helvet. chim. Acta* **6**, 966 (1923); **8**, 126 (1925). — ³ Treibs, Steinmetz: *Liebigs Ann.* **506**, 171 (1933). — ⁴ Zopf: *Ber. dtsch. bot. Ges.* **26**, 51 (1907). — Hesse: *J. pract. Chem.* (2) **83**, 22 (1911); (2) **92**, 425 (1915). — ⁵ Zopf: *Liebigs Ann.* **284**, 107 (1899); **364**, 273 (1909). — Hesse: *J. pract. Chem.* (2) **92**, 425 (1915).

hochalpinen Regionen, z. B. westliches Tirol, St. Gotthardgruppe, Engadin, vorkommt. Sie bildet rote Blättchen vom Smp. 202° und hat die Zusammensetzung $C_{24}H_{22}O_8$, die Formel ist auflösbar in $C_{23}H_{19}O_7(OCH_3)$. Bei der Behandlung mit Jodwasserstoff tritt eine Spaltung ein in eine Verbindung $C_{15}H_{14}O_7$ vom Smp. 216°, das Solorol und in eine Verbindung $C_8H_{10}O$; es scheinen gewisse Beziehungen zur Rhodocladonsäure zu bestehen. Als Formel wird die nebenstehende vorgeschlagen.

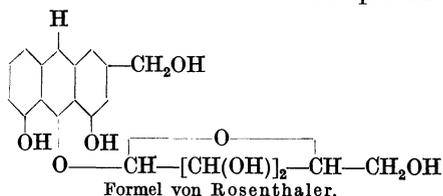
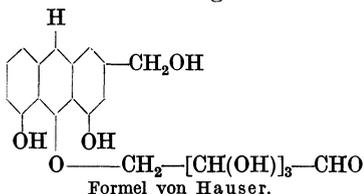
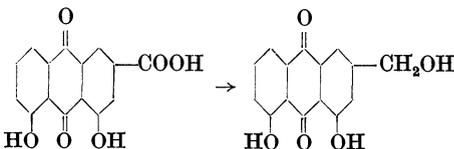
Näher begründet ist sie nicht. Zur Gewinnung der Solorinsäure wird die Thal-lusunterseite mit Äther extrahiert.



Aloin. Der Farbstoff¹ ist in der Aloe, dem getrockneten Saft der Blätter der Aloepflanzen (*Aloe spicata*, *arborescenz*, *linguaformis*, *lucida*, *socotrina*, *vulgaris* u. a.) unter dem Namen Aloin oder Barbaloin enthalten. Es wurden ihm früher Formeln wie $C_{21}H_{20}O_9$ oder $C_{20}H_{18}O_9$,² neuerdings $C_{20}H_{20}O_8$ ³ und $C_{16}H_{18}O_7$ ⁴ zuerteilt. Aloin bildet hellgelbe Nadeln vom Smp. 147°. Zur Aufklärung der Konstitution sind folgende Stützpunkte vorhanden. Mit schlechter Ausbeute läßt sich Barbaloin in Aloe-emodin und Arabinose spalten, unter Bedingungen, welche nicht einer einfachen Glucosidhydrolyse entsprechen. Aloe-emodin hat die Formel $C_{15}H_{10}O_5$ (orangefelbe Nadeln vom Smp. 224,5—225,5°) und ist 4-5-Dioxy-2-oxymethylanthrachinon⁵ (I); es wurde aus Rhein⁶ durch Ersatz der COOH-Gruppe über die COCl- und CHO-Gruppe durch die CH_2OH -Gruppe synthetisiert:

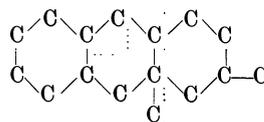
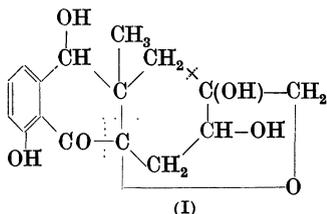


Andererseits wird ange-
geben, daß Aloin mit Boraxlösung⁷
in 4-5-Dioxy-2-oxymethyl-
anthranol-10 und Arabinose ge-
spalten wird. Hauser⁸ wie
Rosenthaler⁹ nehmen auf Grund der letzten Beobachtung an, daß
Barbaloin den folgenden unter sich sehr ähnlichen Formeln entspreche:



¹ Ältere Literatur: Beilstein, Bd. VIII, S. 524. — ² Léger: Ann. Chim. **6**, 318 (1916); **8**, 265 (1917); J. Pharmac. Chim. (8) **18** (125), 25 (1933). — ³ Hauser: Pharm. Acta Helvet. **6**, 79 (1931). — ⁴ Robinson, Simonsen: J. chem. Soc. Lond. **95**, 1085 (1909). — Gibson, Simonsen: J. chem. Soc. Lond. **1932**, 2573. — ⁵ Léger: J. Pharmac. Chim. (7) **4**, 24 (1911). — Oesterle: Arch. Pharmaz. **250**, 304 (1912). — ⁶ Mitter, Banerjee: J. Indian chem. Soc. **9**, 375 (1932). — ⁷ Vgl. Mc Donnell, Gardner: J. amer. chem. Soc. **56**, 1246 (1934). — ⁸ Hauser: Pharm. Acta Helvet. **6**, 79 (1931). — ⁹ Rosenthaler: Schweiz. Apoth.ztg **69**, 255 (1932); Pharm. Acta Helvet. **6**, 115 (1931); Arch. Pharmaz. **270**, 214 (1932); Pharm. Acta Helvet. **7**, 19 (1932); Pharm. Acta Helvet. **9**, 9 (1934).

Dagegen wenden Cahn und Simonsen¹ ein, daß diese Formeln nicht allen Tatsachen gerecht werden, z. B. weil bei der Spaltung mit Borax keine Arabinose, sondern Methanol entstehe. Sie kommen daher auf die Formel von Tilden $C_{16}H_{18}O_7$ zurück und formulieren Aloin wie folgt (I).



Bei der Bildung von Arabinose würde dann das Molekül an den punktierten Stellen auseinanderbrechen. Den Aufbau des Barbaloin könnte man sich aus einem Mol einer Hexose und zwei Isoprenresten denken (II).

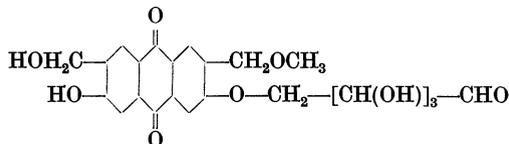
Rosenthaler² lehnt diese Formel ab.

Zur Gewinnung von Aloin³ wird Kap-, Aganda-, Jafferabad- oder Socotra-Aloe mit Methanol ausgezogen.

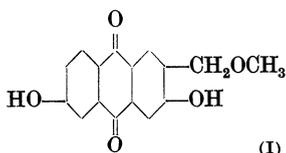
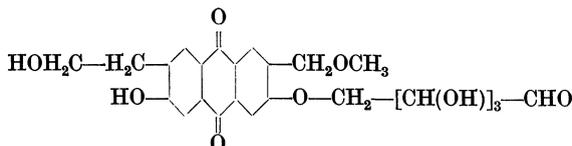
β -Barbaloin² ist in den Mutterlaugen des Barbaloin enthalten und soll ein Stereoisomeres sein.

Isobarbaloin wurde bisher als das 9-Anthranol-glucosid angesprochen; durch die Aufstellung der Cahn-Simonsenschen Formel ist eine Nachprüfung erforderlich.

Nataloin ist aus der Aloe von Natal gewonnen, nach Léger⁴ ein Gemenge von Nataloin und Homonataloin. Er hat für Nataloin die Formel:



und für Homonataloin die Formel:



angegeben, die beide aus den oben angeführten Gründen der Nachprüfung bedürfen. Mit Natriumperoxyd soll Methyl-nataloe-emodin, ein 2-Methoxymethyl-3,6-dioxyanthraquinon (orangerote Nadeln vom Smp. 238⁰) (I) entstehen.

¹ Cahn, Simonsen: J. chem. Soc. Lond. 1932, 2573. — ² Rosenthaler: Pharm. Acta Helvet. 9, 9 (1934). — ³ Léger: Ann. Chim. (9) 6, 318 (1916). — Klein: Handbuch der Pflanzenanalyse, III, 2, S. 992 (Rosenthaler: Anthracen glucoside). — ⁴ Léger: Ann. Chim. (9) 6, 318 (1917); (9) 8, 265 (1918).

Nephromin. In der in Neufundland einheimischen Flechte *Nephromium lusitanicum* ist das Nephromin¹ $C_{16}H_{12}O_6$, ockerfarbene Nadeln vom Smp. 196° enthalten, das ein Sauerstoffatom mehr als Physcion enthält und möglicherweise sich um eine Hydroxylgruppe von ihm unterscheidet.

Weitere Anthrachinonabkömmlinge sollen angeblich folgende aus Flechten isolierte Stoffe sein: Blastenin², Endococcin³, Fragilin⁴, Hymenorrhodin⁵, Placodin⁶ und Rhodophyscin⁷.

Insektenfarbstoffe. 1. Cochenille. Die Weibchen einer in Mexiko und Zentralamerika vorkommenden Schildlaus *Coccus cacti*, welche in Plantagen auf einer Cactusart *Nopalea coccinellifera* gezüchtet werden, enthalten einen roten Farbstoff, die Carminsäure, der bis zur Verdrängung durch die wohlfeileren roten Azofarbstoffe viel verwandt wurde. Eine Pflanzung von 3 ha liefert etwa 300 kg Cochenille, 140000 Läuse wiegen 1 kg. Zur Aufarbeitung tötet man sie durch Wasserdampf oder trockene Hitze und verwendet sie gemahlen als Cochenille, die 10% Farbstoff enthält. Der Farbstoff zieht auf gebeizter Wolle und Seide⁸. Der Zinnlack auf Wolle zeigt schöne scharlachrote, ziemlich licht- und waschechte Färbungen.

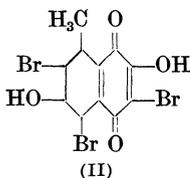
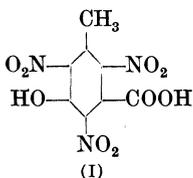
Zur Gewinnung der Carminsäure⁹ reinigt man über das Bleisalz. Die Carminsäure bildet rote Nadeln, die bei 130° dunkel werden und bei 250° verkohlen.

Carmin¹⁰ wird hergestellt, indem man die Cochenille mit Wasser auskocht und die Lösung mit Alaun fällt, wobei ein Tonerdekalksalz der Carminsäure entsteht, das noch stickstoffhaltige Stoffe enthält. Carmin wird als Aquarellfarbe, zum Färben mikroskopischer Präparate, von Nahrungsmitteln und für Schminke benutzt.

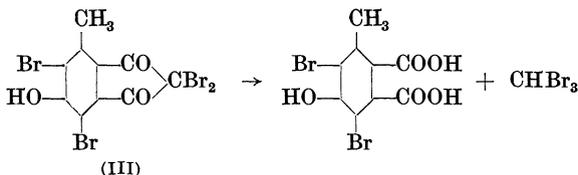
Die von Liebermann¹¹ mit $C_{22}H_{22}O_{13}$ angenommene Summenformel ist von Dimroth¹² in $C_{22}H_{20}O_{13}$ geändert worden. Die Oxydation mit Salpetersäure liefert als Spaltstück die Nitrococussäure¹³, welche sich durch die Synthese¹⁴ als eine Trinitrokresotinsäure der

¹ Bachmann: Ber. dtsh. bot. Ges. 5, 192 (1887). — Hesse: J. pract. Chem. (2) 57, 443 (1898); (2) 68, 52 (1903). — ² Senft: Z. allg. öster. Apoth.ver. 52, 165 (1914). — Hesse: J. pract. Chem. (2) 58, 465 (1899); (2) 63, 522 (1901). — ³ Zopf: Liebigs Ann. 340, 276 (1905). — ⁴ Zopf: Liebigs Ann. 300, 322 (1898); 340, 276 (1905). — ⁵ Zopf: Liebigs Ann. 346, 82 (1906). — ⁶ Zopf: Liebigs Ann. 288, 38 (1895). — ⁷ Senft: Z. allg. österr. Apoth.ver. 52, 165 (1914). — Zopf: Liebigs Ann. 340, 276 (1905). — ⁸ Zusammensetzung von Metallsalzfällungen: Guggiari: Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 2442 (1912). — ⁹ Schunck, Marchlewski: Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 2979 (1894). — v. Miller, Rhode: Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 1762 (1897). — Dimroth: Liebigs Ann. 399, 1 (1913). — ¹⁰ Liebermann: Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 1969 (1885). — Frey: Zur Kenntnis des Carmins und der Neocarminsäure. Diss. Techn. Hochschule Zürich 1931. — ¹¹ Liebermann, Höring, Wildermann: Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 149 (1900); Zusammenstellung der ältesten Literatur bei v. Miller, Rhode: Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 2647 (1893); weitere Untersuchungen, die zum Teil nur noch geschichtlichen Wert haben: Liebermann: Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 1969, 1975 (1885); 31, 2079 (1898). — Landau: Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 2442, 2446 (1900). — Liebermann, Landau: Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 2153 (1901). — Liebermann, Lindenbaum: Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 2910 (1902). — v. Miller, Rhode: Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 1759 (1897). — ¹² Dimroth, Kämmerer: Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 471 (1920). — ¹³ Warren de la Rue: Liebigs Ann. 64, 1 (1848). — Liebermann, van Dorp: Liebigs Ann. 163, 97 (1872). — ¹⁴ v. Kostanecki, Niementowski: Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 250 (1885).

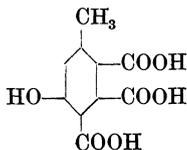
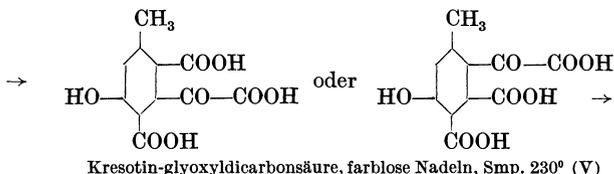
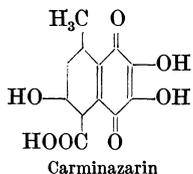
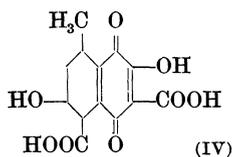
Struktur (I) erwies. Die Einwirkung von Brom¹ ergibt zwei Spaltstücke, das β -Bromcarmin $C_{11}H_5O_4Br_3$, orangefarbene Nadeln vom Smp. 238° (v. Miller, Rhode), für welches die Struktur eines Naphthochinonderivates² (II) angenommen wurde und das α -Bromcarmin, $C_{10}H_4O_3Br_4$, farblose Nadeln vom Smp. 247 bis 248°, das sich als Indonabkömmling (III) erwies, weil durch Erwärmen mit Sodalösung Spaltung³ in Bromoform und Methyl-dibromoxyphthalsäure (Will, Leymann) eintritt:



ling (III) erwies, weil durch Erwärmen mit Sodalösung Spaltung³ in Bromoform und Methyl-dibromoxyphthalsäure (Will, Leymann) eintritt:



Endlich läßt sich aus einem Abkömmling des β -Bromcarmin durch Zinkstaubdestillation Naphthalin erhalten (Rhode, Dorf Müller). Die Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd unter Zusatz eines Katalysators (am besten Kobaltsulfatlösung) führt zu der nebenstehenden Säure (IV), der 8-Methyl-2,6-dioxy-1,4-naphthochinon-3-5-carbonsäure, welche mit Kaliumpermanganat in Carminazarin⁴ $C_{12}H_8O_7$ (granatrote Nadeln vom

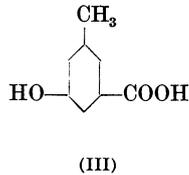
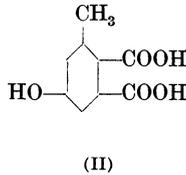
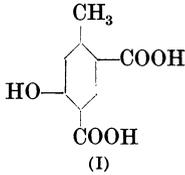


Cochenillesäure⁵, farblose Nadeln, Smp. 224–225°.

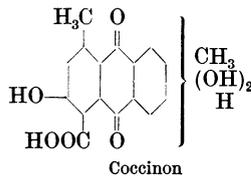
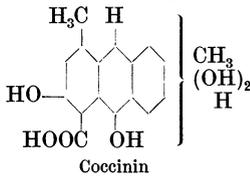
Smp. 240–250°) übergeht, das auch durch Oxydation der Carminsäure mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung bei 0° erhalten werden kann. Die Konstitution des Carminazarins ergibt sich durch vorstehenden Abbau (V).

¹ Will, Leymann: Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 3180 (1885). — ² v. Miller, Rhode: Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 2647 (1893); vgl. hierzu die abweichende Auffassung von Liebermann, Voswinkel: Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 1731 (1897) und die Entgegnung von Rhode, Dorf Müller: Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 1363 (1910). — Dimroth: Liebigs Ann. 399, 1 (1913). — ³ v. Miller, Rhode: Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 2647 (1893); vgl. auch Zincke, Gerland: Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 3216 (1887); 21, 2379 (1888). — ⁴ Dimroth: Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 1611, 1735 (1909). — ⁵ Liebermann, Voswinkel: Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 688, 1731 (1897). — Dimroth: Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 1387 (1910); vgl. auch C. Liebermann, H. Liebermann: Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 1922 (1909).

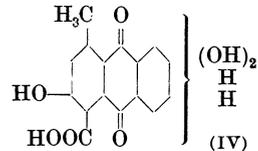
Die Cochenillesäure¹ kann auch durch Oxydation der Carminsäure mit Kaliumpersulfat erhalten werden, ihre Konstitution ergibt sich durch Abbau zu α -Coccinsäure (I) bzw. β -Coccinsäure (II) oder zur Kresotinsäure (III) je nach Wahl der Versuchsbedingungen:



Die Kalischmelze der Carminsäure liefert das Coccinin², $C_{17}H_{14}O_6$, welches strohgelbe Nadelchen bildet, in Alkalien sich mit gelber Farbe löst, die allmählich violett wird. Dabei geht das Coccinin in Coccinon, $C_{17}H_{12}O_7$, über, der Vorgang ist umkehrbar. Dimroth faßt die beiden Verbindungen wie folgt auf:



Die Anzahl der Hydroxylgruppen steht durch Acetylierung fest (Coccinin: Tetra-acetylverbindung, Coccinon: Triacetylverbindung). Die beiden Hydroxylgruppen, die nicht eingezeichnet sind, lassen sich, wie aus der Erörterung über die Carminsäureformel hervorgeht, auf die Stellungen 1 und 4 verteilen. Die Carboxylgruppe läßt sich abspalten, wobei ein Dimethyltrioxy-anthraquinon entsteht. Die Zinkstaubdestillation der Carminsäure liefert in Übereinstimmung mit dieser Konstitutionsbestimmung — wenn auch in kleiner Menge — Anthracen und α -Methylantracen³ die Behandlung von Carminsäure mit Schwefelsäure⁴, eine Verbindung $C_{16}H_{10}O_7$, Nadeln vom Smp. 305⁰, die sich als eine Methyltrioxy-anthraquinoncarbonsäure erwies (IV).

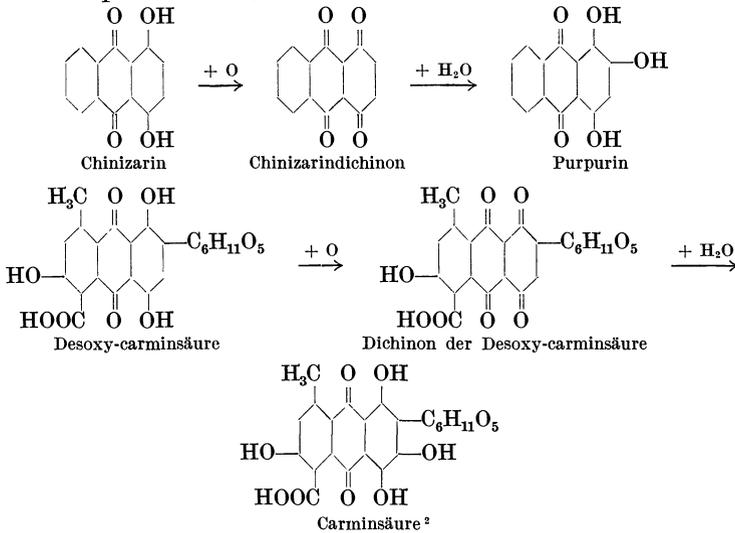


Der oxydative Abbau der Carminsäure zu Naphthochinonderivaten läßt sich mit der Zuweisung zu der Gruppe der Oxyanthrachinone vereinen⁵.

Bei der Reduktion der Carminsäure mit Zinkstaub und Eisessig⁶ entsteht eine Leukoverbindung, die sich in alkalischer Lösung zu einem neuen Farbstoff, der Desoxycarminsäure oxydiert, welcher sich von der

¹ Vergeblicher Versuch der Synthese: Schleussner, Voswinkel: Liebigs Ann. **422**, 111 (1920). — ² Hlasiwetz, Grabowski: Liebigs Ann. **141**, 329 (1867). — Dimroth: Liebigs Ann. **399**, 1 (1913). — ³ Vgl. auch Fürth: Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 2169 (1883). — ⁴ Das von Liebermann und van Dorp durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Carminsäure erhaltene Ruffioccin ist nach C. Liebermann und H. Liebermann [Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 1213 (1914)] eine Mischung dieser Säure mit dem carboxylfreien Derivat. — ⁵ Analogiefälle: Bamberger, Praetorius: Monatsh. Chem. **23**, 688 (1902). — Dimroth, Schultze: Liebigs Ann. **411**, 339 (1916). — Scholl, Zinke: Ber. dtsh. chem. Ges. **51**, 1419 (1918); **52**, 1142 (1919). — ⁶ Dimroth, Kämmerer: Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 471 (1920).

Carminsäure durch das Fehlen eines Sauerstoffatoms unterscheidet. Diese Verbindung gibt wie Chinizarin ein Dichinon, das so wie Chinizarindichinon Purpurin¹ bildet, sich wieder in Carminsäure verwandeln läßt.



Über den Rest $C_6H_{11}O_5$ weiß man nur, daß er vier acetylierbare Hydroxylgruppen enthält, der Zuckergruppe nicht zu ferne steht, aber nicht in glucosidischer Bindung zum Anthrachinonkern sich befindet. Asymmetrische Kohlenstoffatome müssen vorhanden sein, denn die Carminsäure ist rechtsdrehend.

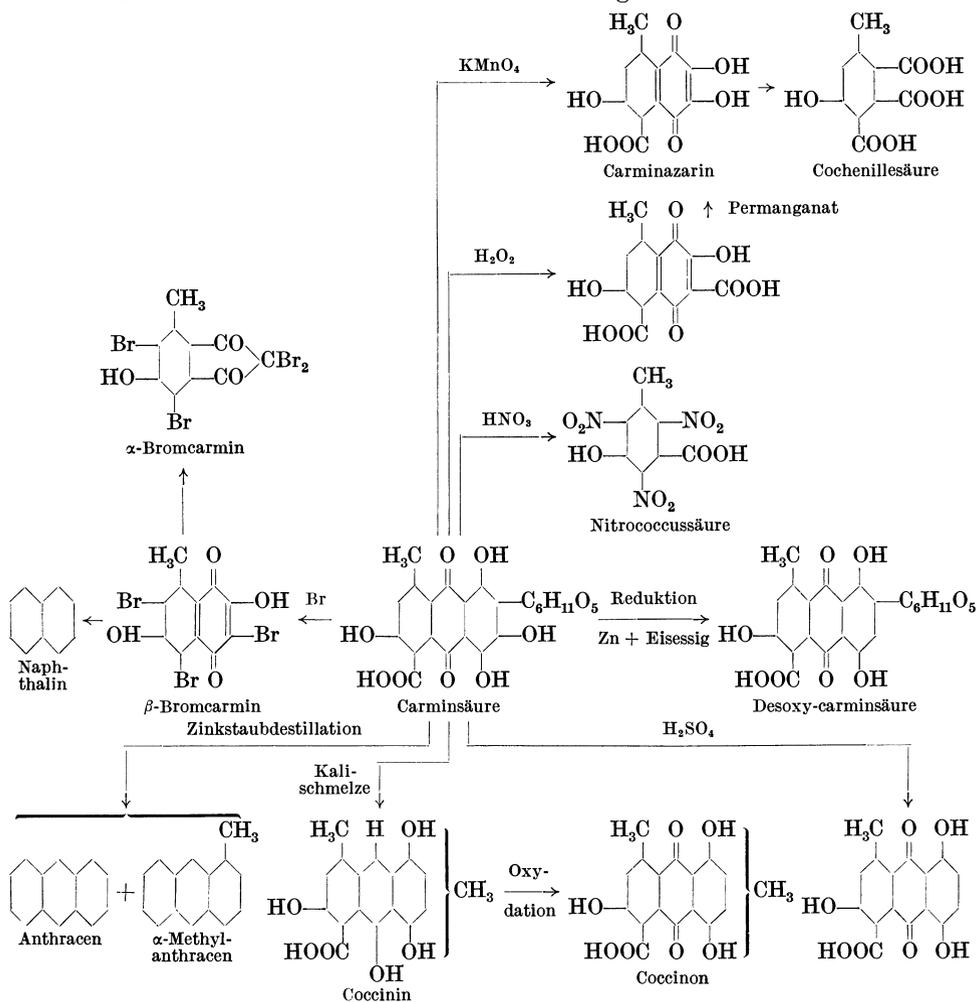
Frey³ schließt aus der geringen Ausbeute bei der Herstellung der reinen Carminsäure auf einen zweiten Farbstoff in den Mutterlaugen, die Neocarminsäure, deren Untersuchung er beschreibt.

2. Kermes. Kermes besteht aus den getrockneten Leibern der Schildlaus *Coccus ilici*, welche auf der Steineiche (*Ilex*) und der Kermeseiche (*Quercus coccifera*) lebt und im südlichen Frankreich, in Spanien, Portugal, Marokko und Oran gezüchtet wurde. Aus Kermes wurde der Venezianer Scharlach hergestellt. Die Cochenille hatte den Kermesfarbstoff, der schon den Völkern des Altertums bekannt gewesen sein soll, verdrängt.

In reinem Zustande ist die Kermessäure, wie Dimroth den Farbstoff nennt, zuerst von Heise dargestellt worden. Nach Dimroth⁴ behandelt man die Droge in Anlehnung an das Verfahren von Heise mit Äther, wobei ein Wachs, der Cerotincerylester⁵ herausgelöst wird. Sodann wird der in der Droge als Salz vorhandene Farbstoff mit

¹ Dimroth, Schultze: Liebigs Ann. **411**, 345 (1919). — ² Ältere Formeln für die Carminsäure: Liebermann, Voswinckel: Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 1731 (1897). — Radulescu: Bul. Soc. Stiinț. Bucarest **21**, 32 (1912). — Bedenken gegen die Anthrachinonformel: Liebermann: Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 1213 (1914). — Entgegnung: Dimroth, Kämmerer: Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 471 (1920); die von Justin-Mueller [Bull. Soc. Chim. France (4) **39**], 791 (1926)] gegebenen Formeln, die er fälschlich Dimroth zuschreibt, sind irrig. — ³ Frey: Zur Kenntnis des Carmins und der Neocarminsäure. Diss. Techn. Hochsch. Zürich 1931. — ⁴ Dimroth: Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 1387 (1910); dort die ältere Literatur. — ⁵ Dimroth, Scheurer: Liebigs Ann. **399**, 60 (1913).

Übersicht über die Abbauverbindungen der Carminsäure:



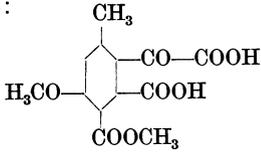
ätherischer Salzsäure in Freiheit gesetzt und mit Äther herausgelöst, über das Natriumsalz gereinigt und wiederum mit Säure abgeschieden. Aus 5 kg Droge erhält man 50—55 g Farbstoff.

Die Kermessäure $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_9$ bildet ziegelrote Nadeln und löst sich in Wasser gelbrot, in konz. Schwefelsäure violettrot. Die Färbung auf Wolle aus saurem Bade ist orangerot, die Ausfärbung auf Zinnbeize scharlachrot, weniger blautschig als Carminsäure.

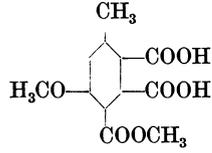
Die Konstitution der Kermessäure¹ ergibt sich aus folgenden Beobachtungen: Sie besitzt vier acetylierbare Hydroxylgruppen, die Oxydation mit Salpetersäure führt zu der Nitrococcussäure der Cochenille. Die

¹ Dimroth: Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1387 (1910). — Dimroth, Scheurer: Liebigs Ann. **399**, 43 (1913). — Dimroth, Fick: Liebigs Ann. **411**, 315 (1916).

Methylierung mit Dimethylsulfat ergibt ein Trimethylderivat, das bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat die Methyl ester zweier Säuren liefert:

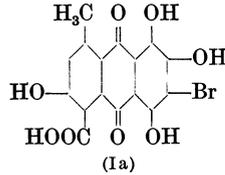
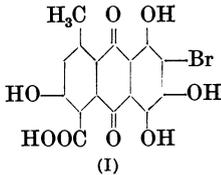


Farblose Tafeln vom Smp. 108—109°

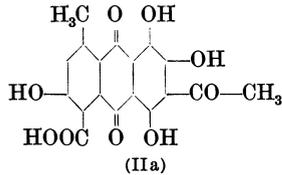
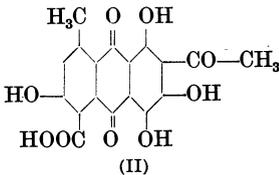


Methyläther-cochenillesäure-methylester

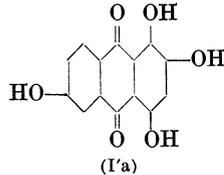
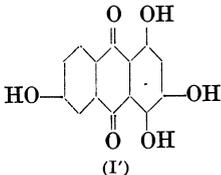
Die Bromierung in Essigsäure liefert das α -Bromcarmin der Carminsäure, diejenige in siedendem Eisessig Monobromcoccin $C_{16}H_9O_8Br$, feine Nadeln vom Smp. 259—260°, das bei der Oxydation mit Wasserstoff-superoxyd Cochenillesäure gibt. Die Zinkstaubdestillation ergab α -Methylanthracen. Aus diesen Befunden lassen sich für Monobromcoccin die beiden Formeln:



in Wahl ziehen. Der linksstehende Benzolkern ist durch den Abbau zu Cochenillesäure in seiner Konstitution bestimmt, die Verteilung der 3 Hydroxylgruppen im rechtsstehenden Benzolkern ist durch färberische Überlegungen bedingt, weil sonst Abkömmlinge des färberisch sich anders verhaltenden Anthragallol vorliegen würden. Da die Kermessäure sich vom Bromcoccin durch die Gruppe C_2H_3O an Stelle eines Bromatoms unterscheidet und dieser Rest nur in CH_3-CO oder CH_2-CHO aufgelöst werden kann, so kommt der Kermessäure¹, weil sie keine aldehydischen Eigenschaften aufweist, eine der beiden Formeln (II, IIa) zu.

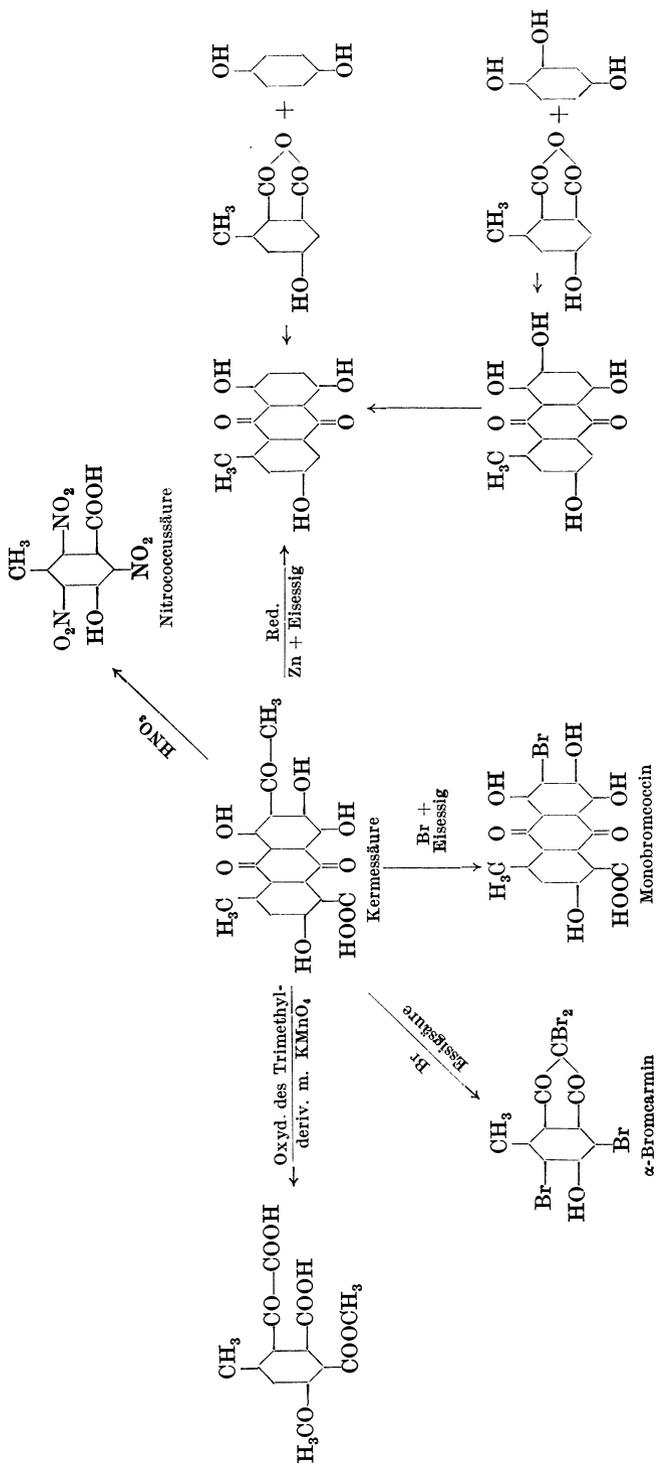


Da nun Oxyanthrapurpurin (I') in alkalischer Lösung gleiche Färbung:



besitzt wie Decarboxykermessäure (entcarboxylierte Kermessäure) und auch wie Carminsäure im Gegensatz zu Oxyflavopurpurin (I'a), so ist für Bromcoccin die Formel (I) und für Kermes die Formel (II) anzunehmen.

¹ Über die farbändernde Wirkung der Acetylgruppe in Anthrachinonverbindungen: F. Mayer, Stark, Schön: Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1333 (1932).



Die Anthrachinonformel ist weiterhin gestützt durch die Gewinnung von 1-Methyl-3-5-8-trioxyanthrachinon (rote Nadeln, Smp. 260°) bei der Reduktion der Kermessäure mit Zinkstaub, welche Verbindung einerseits aus β -Coccinsäure und Hydrochinon synthetisiert, andererseits aus 1-Methyl-3-5-7-8-tetraoxyanthrachinon¹ erhalten werden konnte (s. Tabelle S. 91).

Tabellarisch lassen sich die Umsetzungen wie auf S. 91 zusammenstellen.

Neben der Kermessäure findet sich in der Droge ein zweiter Farbstoff, die Flavokermessäure², und zwar in 5 kg Kermes 3 g. Sie läßt sich von Kermes durch die verschiedene Löslichkeit des Natriumsalzes in Natriumacetatlösung trennen, bildet gelbe Nadeln, hat die Formel $C_{13}H_8O_6$ und zeigt in konz. Schwefelsäure eine rotbraune Lösungsfarbe. Der Farbstoff färbt aus saurem Bade goldgelb, auf Zinnbeize ein stumpfes Orange.

3. Lac-dye. Der Farbstoff ist in dem Stocklack oder Gummilack in geringer Menge enthalten; der Lack ist der nach dem Stich der Schildlaus *Coccus laccae* ausgeschwitzte erstarrende Saft³ verschiedener Bäume, die in Ostindien, Ceylon und den Molukken wachsen. Der Farbstoff ist den Läusen eigentümlich, er geht in den Stocklack über, wird durch Ausziehen des letzteren mit Wasser und Sodalösung und Fällen dieser Lösung mit Alaun oder Kalk gewonnen; er war als Lac-dye oder Lac-lac im Handel. Lac-dye wird seit Jahrhunderten in Ostindien bereitet⁴ und liefert ähnliche, jedoch etwas echtere Färbungen wie Cochenille, so z. B. auf zinngebeizter Wolle ein schönes Scharlach und auf Tonerdebeize ein Karmoisinrot. Der Stocklack enthält nach Dimroth etwa 0,5—0,75% Farbstoff, welchen der erste Forscher, der sich mit ihm beschäftigte, R. E. Schmidt⁵ Laccainsäure nannte. Zur Reindarstellung des Farbstoffes wird gemahlener Stocklack⁶ mit Wasser ausgezogen (Dimroth⁶), die Lösung mit Essigsäure angesäuert und nach der Filtration eingengt. Die mit Salzsäure versetzte Lösung läßt den Farbstoff langsam fallen; er wird durch Umkrystallisieren aus Ameisensäure in mikroskopischen Rhomboedern erhalten. Völlig aschefreie Präparate zu erhalten ist nicht leicht.

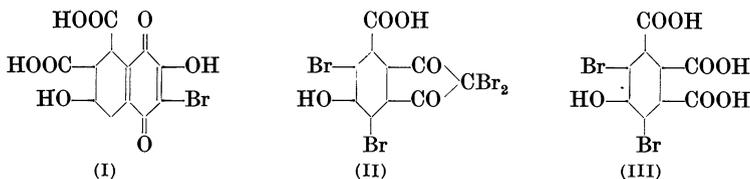
Schmidt hatte als Summenformel $C_{16}H_{12}O_8$ angenommen, Dimroth leitet aus seinen Untersuchungen $C_{20}H_{14}O_{10}$ ab, eine Formel, die sich hauptsächlich auf den Vergleich der Analysen der Laccainsäure mit denen eines Reduktionsproduktes $C_{20}H_{16}O_9$ stützt, welches aus der Laccainsäure mittels Zinkstaub und Ammoniak erhalten wird und durch gelinde Oxydation in einen Farbstoff $C_{20}H_{14}O_9$ übergeht, der zu dem Reduktionsprodukt im Verhältnis von Chinon zu Hydrochinon steht. 5 Wasserstoffatome der Laccainsäure sind durch Metall ersetzbar. Die Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung in Gegenwart von Metallsalzen (Kobalt oder Mangan) lieferte die Calainsäure $C_{18}H_{14}O_{11}$ (gelbe prismatische Krystalle), sie enthält 3 Carboxylgruppen, mindestens

¹ Konstitutionsbeweis: Dimroth, Fick: Liebigs Ann. 411, 315 (1915). —

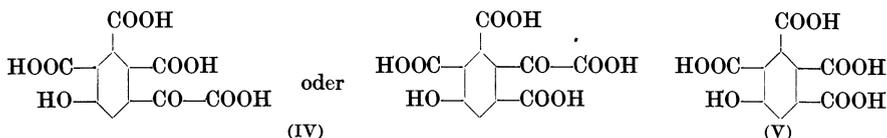
² Dimroth, Scheurer: Liebigs Ann. 399, 48 (1913). — ³ Tschirch, Farmer: Arch. Pharmaz. 237, 35 (1899); Schweiz. Apoth.ztg 60, 609 (1922). — Tschirch, Lüdy jr.: Helvet. chim. Acta 6, 994 (1923); DRP. 226 880 (Fowler) Frdl. 10, 975. — ⁴ Lac-dye ist schwer im Handel zu erhalten und wegen seines Gehaltes an Mineralstoffen schwer zu verarbeiten. — ⁵ R. E. Schmidt: Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 1285 (1887). — ⁶ Dimroth, Goldschmidt: Liebigs Ann. 399, 62 (1913).

eine Carbonylgruppe und ist wahrscheinlich ein Abkömmling des Naphthochinon. Die Einwirkung von Brom auf die Calainsäure in Eisessiglösung ergab zwei Substanzen, eine gelbe und eine farblose Säure; nur die erstere hat bisher Bedeutung für die Erforschung der Konstitution des Farbstoffes erlangt. Sie hat die Zusammensetzung $C_{12}H_5O_8Br$ (Nadeln vom Smp. 234—235°), ist ein Analogon des β -Bromcarmin und wurde β -Bromlaccain genannt (I).

4 Wasserstoffatome sind durch Metall ersetzbar, 2 Wasserstoffatome sind noch acetylierbar, auch wurde Anhydridbildung bei der Acetylierung



beobachtet. Die Bromierung des β -Bromlaccain in wässriger Lösung führte zu einem Indonderivat, dem α -Bromlaccain (farblose Nadeln) (II), welches mit Hypobromit zu einer Dibromphenoltricarbonsäure (III) (würfelförmige Krystalle vom Smp. 257—258°) aufgespalten wird. Die Säure gibt mit Eisenchlorid nur eine schwache Färbung, enthält also keine zur Hydroxylgruppe in o-Stellung stehende Carboxylgruppe. β -Bromlaccain wird mit Wasserstoffsuperoxydlösung in Eisessig behandelt weiter zu einer Ketosäure (IV) aufgespalten, welche beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in eine Phenoltetracarbonsäure (V) übergeht:

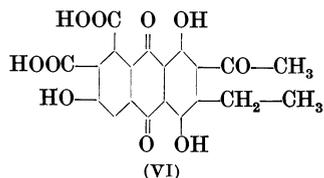


Flache Tafeln, Smp. 229,5—230°

Quadratische Krystalle, Smp. 212—214,

Aus der an dieser Stelle abgebrochenen Untersuchung kann geschlossen werden, daß Lac-dye eine Oxyanthrachinoncarbonsäure ist. Man könnte nebenstehende Formel (VI) konstruieren.

Nach Tschirch¹ befindet sich im Stocklack ein zweiter gelber Farbstoff $C_{15}H_{10}O_6$ (rote Krystalle), das Erythro-laccin, das eine Tetra-acetylverbindung liefert. Nach seinem Verhalten kommt für ihn die Konstitution eines Tetraoxymethylantrachinon in Frage. Diesem Farbstoff soll der Schellack seine Färbung verdanken.



Santalin. Der Farbstoff ist im Sandelholz von *Pterocarpus santalinus* und *Pterocarpus indicus*, Bäumen aus der Familie der Leguminosen,

¹ Tschirch, Farner: Arch. Pharmaz. **237**, 55 (1899); Schweiz. Apoth.ztg **60**, 609 (1922). — Tschirch, Lüdy jr.: Helvet. chim. Acta **6**, 994 (1923).

heimisch in Ostindien, Ceylon, Golkonda und Timor enthalten. Das Holz kommt in Blöcken in den Handel, ist hart und von roter Farbe. Caliaturoholz oder Carraturholz soll mit dem Sandelholz identisch sein. Das gemahlene oder geraspelte Holz kann zum Färben von Wolle und Baumwolle verwandt werden. Der in ihm enthaltene Farbstoff zieht unmittelbar, besser auf vorgebeizter Wolle in roten Tönen. Die Färbungen sind säureecht, aber gegen Licht und Alkali wenig beständig. Auf Baumwolle erhält man mittels Zinnbeize rote kaum mehr verwendete Färbungen.

Santalin scheint auch in dem Barholz, dem Holze von *Baphia nitida* von der Sierra Leone enthalten zu sein.

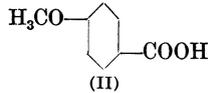
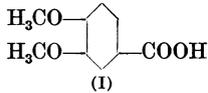
Die Konstitution des Farbstoffes ist noch nicht aufgeklärt. Pelletier¹ hat ihn zuerst im Jahre 1814 untersucht und schließlich hat sich aus den vielen Bearbeitungen² insbesondere von Perkin und Cain ein Verfahren zur Darstellung von Santalin herausgebildet, nämlich einen durch Alkoholextraktion erhaltenen Farbstoffauszug mit Bariumhydroxyd zu fällen und das Santalin über das Bariumsalz zu reinigen. Neben dem Santalin ließ sich dabei das etwas leichter lösliche Desoxysantalin gewinnen.

Später haben Dieterle und Stegemann³ ein anderes Aufbereitungsverfahren angegeben. Sie glauben noch zwei Farbstoffe (A und B) abgetrennt zu haben. Das so erhaltene Santalin wird noch über das Kaliumsalz gereinigt und bildet ein rotes, mikrokristallines Pulver, das bei 218° erweicht und über 300° verkohlt. Die von Dieterle und Stegemann ausgeführten Analysen lassen zwischen der Formel $C_{15}H_{14}O_5$ (Cain, Simonsen⁴) und $C_{24}H_{22}O_8$ (O'Neill, Perkin) die Wahl. Die Entscheidung für erstere treffen sie auf Grund der Molekulargewichtsbestimmung einiger Derivate. Raudnitz, Navrátil und Benda⁵ haben ein kristallisiertes Oxoniumsalz von der Formel $C_{34}H_{29}O_{10}Cl$ erhalten; sie lösen die Formel des Santalin $C_{34}H_{28}O_{10}$ in $C_{30}H_{16}O_6(OCH_3)_4$ auf. Nach den früheren Angaben hat Santalin nur eine Methoxylgruppe, nimmt zwei Acetyl- und ebenso zwei Benzoylreste und zwei weitere Acetylgruppen bei der reduzierenden Acetylierung auf.

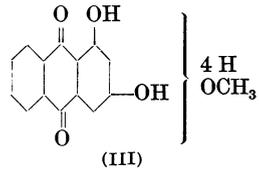
Auf Grund dieser Beobachtung ist eine Chinonstruktur wahrscheinlich. Die Zinkstaubdestillation deutet auf Anthracen als Grundstoff.

¹ Pelletier: Liebigs Ann. **6**, 28 (1833). — ² Bolley: Liebigs Ann. **62**, 150 (1847). — Meier: Arch. Pharmaz. (2) **55**, 285 (1848); (2) **56**, 41 (1849). — Weyermann, Häffely: Liebigs Ann. **74**, 226 (1850). — Preisser: Berzelius Jb. **24**, 515 (1845). — Weidel: Z. Chem. **6**, 83 (1870). — Franchimont: Ber. dtsh. chem. Ges. **12**, 14 (1879). — A. G. Perkin: J. chem. Soc. Lond. **75**, 443 (1899). — v. Cochenhausen: Z. angew. Chem. **17**, 874 (1904). — Brooks: Philippine J. Sci. **5**, Sect. A, 439 (1910). — Cain, Simonsen, Smith: J. chem. Soc. Lond. **101**, 106 (1912); **105**, 1339 (1914). — O'Neill, A. G. Perkin: J. chem. Soc. Lond. **113**, 125 (1918). — ³ Dieterle, Stegemann: Arch. Pharmaz. **264**, 1 (1926). — ⁴ Brooks: [Philippine J. Sci. **5**, Sect. A, 439 (1919)] hat für ein Kupfersalz die Formel $Cu(C_{15}H_{13}O_3)_2$ angenommen. — ⁵ Raudnitz, Navrátil, Benda: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1036 (1934); vgl. auch Leonhardt, Buske [Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1483 (1934)] welche angeben, eine ähnliche Substanz (Pterosantalin vom Zersetzungspunkt 318°) erhalten zu haben, die Erwiderung von Raudnitz: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1603 (1934) und eine Äußerung von Leonhardt, Buske: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1888 (1934).

Die Oxydationsversuche früherer Bearbeiter ergaben Veratrum-säure (I)

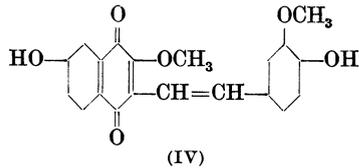


Resorcin und Anissäure (II), der oxydative Abbau eines Nitrosantalin-dimethyläther (Cain, Simonsen) neben Anissäure 4-Nitro-2-3-dimethoxybenzoesäure, wobei zu beachten ist, daß das verwandte Santalin vielleicht noch den Farbstoff A und B enthält. Dieterle und Stegemann erhielten bei der Oxydation mit Salpetersäure in Eisessiglösung neben Oxalsäure die von Franchimont schon früher erhaltene Styphninsäure (1-3-Dioxy-2-4-6-trinitrobenzol). Die Oxydation mit Wasserstoff-superoxyd führte zu einer Verbindung $C_{15}H_{10}O_7$, bräunlichgelbe Krystalle vom Smp. 125° , bei welcher an Stelle von 4 Wasserstoffatomen 2 Sauerstoffatome eingetreten sind. Auf Grund dieser Untersuchung läßt sich nach Dieterle und Stegemann die Formel wie folgt auflösen (III).



Mit Rücksicht auf die Formel des jetzt zu besprechenden Desoxysantalin und des Homopterocarpin erscheint aber eine Anthrachinonformel wieder zweifelhaft; sie läßt sich auch nicht ohne weiteres mit der Summenformel von Raudnitz vereinigen.

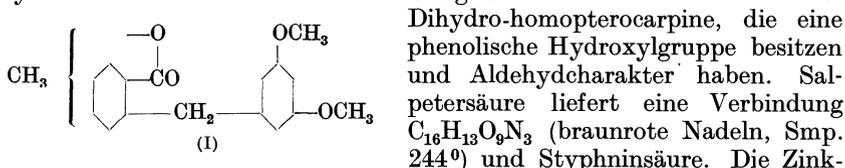
Für Desoxysantalin¹ wird nämlich neuerdings die Formel $C_{20}H_{16}O_6$ vorgeschlagen, die durch Herstellung des Kupfer- und Natriumsalzes gestützt erscheint. Die Verbindung liefert eine Diacetylverbindung (lachsfarbene Krystalle vom Smp. $165-166^{\circ}$), die reduzierende Acetylierung eine Tetraacetylverbindung (gelbstichige Krystalle vom Smp. 184 bis 185°). Danach sind von 6 Sauerstoffatomen 2 in Hydroxylgruppen, 2 in Chinongruppen und mit Rücksicht auf eine Methoxybestimmung 2 in Methoxygruppen festgelegt. Der oxydative Abbau mit Ozon lieferte Vanillin und ein zweites Spaltstück, eine Säure der Formel $C_{12}H_8O_6$ (rote Nadeln vom Smp. $112-113^{\circ}$), welche als eine Oxymethoxynaphthochinon-carbonsäure angesprochen wurde. Durch die katalytische Hydrierung gelang der Nachweis einer Doppelbindung. Oxydiert man das Diacetat mit Ozon, so erhält man 2-Oxyphthalsäure. Auf Grund dieser Untersuchung wurde die Konstitutionsformel (IV) in Betracht gezogen.



Nach Anderson² ist in dem Barholz neben dem auch dort erhältlichen Desoxysantalin noch eine Verbindung Baphiin von der Zusammensetzung $C_{24}H_{20}O_8$ (?), Smp. 200° , enthalten, aus welcher der Genannte eine Anzahl Abkömmlinge gewonnen hat, von denen z. B. Baphniton $C_{26}H_{26}O_6$ (?) mit dem noch zu erwähnenden Homopterocarpin identisch sein soll.

¹ Engelhard: Über einen von Perkin als Desoxysantalin bezeichneten Farbstoff aus dem roten Sandelholz. Diss. Frankfurt a. M. 1931. — ² Anderson: J. chem. Soc. Lond. **11**, 582 (1876).

Aus Sandelholz lassen sich nämlich noch zwei farblose Substanzen, das Pterocarpin $C_{14}H_{12}O_4$ (Smp. 162,5—163°, farblose Nadeln) und das Homoptercarpin¹ $C_{17}H_{16}O_4$ (Smp. 83—84°, farblose Nadeln) isolieren. Beide sind linksdrehend. Von diesen ist das Homoptercarpin näher untersucht, es besitzt 2 Methoxygruppen, die in einem Benzolkern in m-Stellung stehen. Es läßt sich trotz Abwesenheit von Hydroxylgruppen acetylieren, zwei Sauerstoffatome scheinen daher in lactoider Bindung zu stehen und zwar in einem weiteren aromatischen Kern. Die katalytische Reduktion führt zur Bildung zweier isomerer alkalilöslicher



Dihydro-homoptercarpine, die eine phenolische Hydroxylgruppe besitzen und Aldehydcharakter haben. Salpetersäure liefert eine Verbindung $C_{16}H_{13}O_9N_3$ (braunrote Nadeln, Smp. 244°) und Styphninsäure. Die Zink-

staubdestillation gibt Resorcindimethyläther und ein Methylanthracen. Das Formelgerüst (I) soll diesem Befund entsprechen.

Pterocarpin enthält eine Methoxygruppe.

Zur Gewinnung wird Sandelholz mit Kalk geknetet und die Mischung mit Äther ausgezogen. Löst man den Rückstand in Chloroform und setzt Alkohol zu, so scheidet sich Pterocarpin aus, während Homoptercarpin in Lösung bleibt.

Aus 100 g Sandelholz erhält man 0,4—0,6 g Homoptercarpin und 0,08—0,11 g Pterocarpin.

Brooks, welcher die beiden letztgenannten Verbindungen im Narraholz aufgefunden hat, erteilt ihnen andere Formeln, welche aber vor der Untersuchung von Dieterle und Leonhardt aufgestellt wurden.

Nach Weidel² befinden sich im Sandelholz noch zwei weitere färbende Substanzen, welche O'Neill und A. G. Perkin³ im Barholz wieder aufgefunden zu haben glauben. Es steht dahin, ob diese mit Farbstoff A und B identisch sind.

Isosantalın. Camholz, das Holz einer Varietät von *Baphia nitida* enthält nach O'Neill und A. G. Perkin³ einen dem Santalin isomeren Farbstoff, der auf ähnliche Weise aus dem Camholz gewonnen wird wie Santalin aus dem Sandelholz. Er hat die Zusammensetzung $C_{24}H_{24}O_8$, bildet ein schokoladebraunes Pulver, das bei 280° dunkel wird und sich bei 290—300° zersetzt und blautichigere Ausfärbungen gibt. Dem Desoxy-santalın entspricht ein Desoxy-isosantalın der Formel $C_{24}H_{22}O_7$ oder $C_{24}H_{24}O_7$. Alle diese Formeln bedürfen der Nachprüfung.

Durasantalın. Ein in Ägypten verwandter Farbstoff, red dura oder Sikhytan ist in *Andropogon sorghium* var. *vulgaris* enthalten. Der Farbstoff⁴ ist ein hellrotes Pulver, es wurde ihm vorläufig die Formel $C_{16}H_{12}O_5$ zugewiesen; seine violettrote alkalische Lösung wird an der Luft

¹ Cazeneuve, Hugouenq: C. r. Acad. Sci. Paris 104, 1722 (1887); 107, 737 (1888); Bull. Soc. chim. France (2) 48, 86 (1887). — Brooks: Philippine J. Sci. 5, Sect. A, 439 (1910). — Ryan, Fitzgerald: Proc. roy. Irish Acad. B 30, 106 (1913). — Dieterle, Stegemann: Arch. Pharmaz. 264, 1 (1926). — Dieterle, Leonhardt: Arch. Pharmaz. 267, 81 (1929). — ² Weidel: Z. Chem. 6, 83 (1870). — ³ O'Neill, A. G. Perkin: J. chem. Soc. Lond. 113, 125 (1918). — ⁴ A. G. Perkin: J. chem. Soc. Lond. 97, 220 (1910).

durch Oxydation braun, er zerfällt bei der Kalischmelze in Phloroglucin und p-Oxybenzoesäure.

Zur Gewinnung des Farbstoffes wird die Pflanze mit Aceton behandelt und der Acetonauszug mit Benzol fraktioniert gefällt.

Durasantalin färbt ungebeizte und gebeizte Wolle, aber nicht gebeizte Baumwolle.

Narrin. Dieser Farbstoff¹ ist in dem Narraholz von *Pterocarpus* spp. von den Philippinen enthalten und wird durch Ausziehen mit Alkohol gewonnen. Seine färberischen Eigenschaften sind dem Santalin ähnlich. Er bildet ein dunkelrotes amorphes Pulver, zersetzt sich bei 180° und gibt ein Kupfersalz und bei der Kalischmelze Phloroglucin und Resorcin.

Ventilagin. Der Farbstoff² befindet sich unter anderem in der Wurzelrinde des *Ventilago madraspatana*, einer Rhamnacea, eines Kletterstrauches, der in Westindien, Ceylon und Birma verbreitet ist. Die Wurzelrinde kommt unter dem Namen Pitti, Raktapita, Pappili-chakka, Suralpattai, Poplichuki, Lokandi und Kanwait in Form dunkelroter brauner Splitter, Bänder oder Fasern in den Handel.

Ventilagin ist ein rotbraunes sprödes harziges Produkt von der Zusammensetzung $C_{15}H_{14}O_6$, das bei 100° erweicht und bei 110° schmilzt. Es löst sich in Alkalien mit purpuroter Farbe. Die Destillation des Farbstoffes mit Zinkstaub liefert α -Methylantracen.

Zur Gewinnung wird die gepulverte Wurzelrinde, die 8—10% Farbstoff enthält, mit Schwefelkohlenstoff kalt ausgezogen und mittels Alkohol eine Abtrennung der neben dem Farbstoff vorhandenen anderen Verbindungen auf sehr umständliche Weise bewirkt.

Ventilagin färbt gebeizte Baumwolle, Wolle und Seide an z. B. auf Tonerdebeize ein Rot.

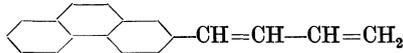
Anhang.

Phenanthrenfarbstoffe.

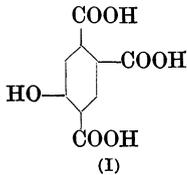
Thelephorsäure. Der Farbstoff³ findet sich in nahezu allen untersuchten Thelephorarten (*Thelephora palmata* Scop., *flabelliformis* Fr., *caryophyllea* Schaeff., *terrestris* Ehrh., *coralloides* Fr., *crustacea* Schum., *intybacea* Pers., *laciniata* Pers.), erdfarbenen Basidiomyceten, die in der Heide und in Nadelwäldern im Herbst anzutreffen sind. Auch in einer anderen Pilzart³ *Hydnum ferrugineum* Fr. ist er enthalten. Die Konstitution ist mit einem Präparat aus *Thelephora palmata*, der stinkenden Lederkoralle erforscht (Kögl). Die Summenformel ist $C_{20}H_{12}O_9$, der Farbstoff besteht aus fast schwarzen, metallisch glänzenden Prismen ohne Schmelzpunkt, die, abgesehen von Pyridin, in allen Lösungsmitteln unlöslich sind. Charakteristisch ist der Farbumschlag der weinroten Pyridinlösung bei Zusatz von Wasser nach korblumenblau. Ein orangefelbes Triacetat, ein farbloses Pentaacetyl-leukoderivat und die Heptamethyl-hexahydro-thelephorsäure geben über die Funktion der 9 Sauerstoffatome Aufschluß; der Farbstoff enthält demnach ein chinoides System, 3 phenolische Hydroxyl- und 2 Carboxylgruppen.

¹ Brooks: Philippine J. Sci. 5, Sect. A, 439 (1910). — ² A. G. Perkin, Hummel: J. chem. Soc. Lond. 65, 923 (1894). — ³ Zopf: Bot. Ztg 1889, 69. — Kögl, Erxleben, Jänecke: Liebig's Ann. 482, 105 (1930).

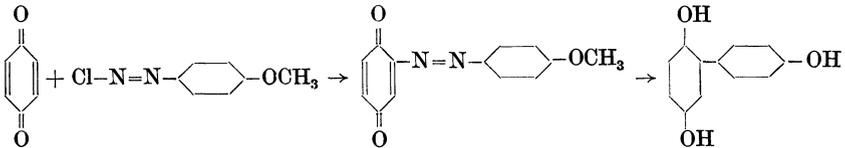
Die Zinkstaubdestillation des Triacetates ergab einen Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{14}$, der olefinischen Charakter hat und sich als 2'-Phenanthryl-1-butadien:



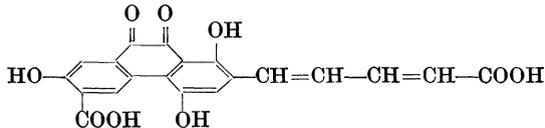
erwies, weil er bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat in Phenanthren-2-carbonsäure übergeht. Die Oxydation der Thelephorsäure



mit Wasserstoffsperoxyd lieferte Oxytrimellithsäure (I). Aus der hydrierten Thelephorsäure wurde ebenfalls Oxytrimellithsäure, daneben aber Adipinsäure gewonnen. Endlich ließ sich durch Oxydation der Triacetyl-thelephorsäure mit Chromsäure wiederum Oxytrimellithsäure und eine Verbindung $C_{16}H_{10}O_{11}$, farblose Nadeln von Smp. 290° , erhalten, die sich als Trioxy-diphenyltetracarbonsäure erwies. Aus dieser wurde 4-3'-6'-Trioxydiphenyl, aus letzterem p-Oxybenzoesäure erhalten. Das Trioxydiphenyl wurde, wie folgt, synthetisiert¹:



Auf Grund dieser Befunde kann der Thelephorsäure nur die Formel:



zukunft.

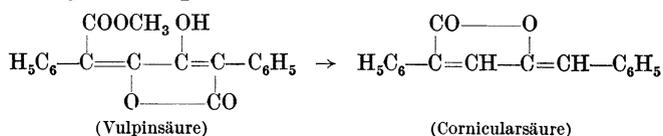
Zur Gewinnung der Thelephorsäure wurde das Pilzmehl in Wasser quellen gelassen und mit Pyridin behandelt. Die Ausbeute beträgt 0,5% des trockenen Materials.

Thelephorsäure läßt sich in ammoniakalischer Lösung verküpen und färbt Wolle und Baumwolle violett.

Xylindein. Abgefallene faule Äste von Buchen, Eichen und Birken sind häufig mit einem grünen Farbstoff überzogen, der von einem Pilz *Peziza aeruginosa* hervorgebracht wird. Der Farbstoff—Xylindein²—(Holzindigo) hat die Formel³ $C_{34}H_{26}O_{11}$. Das gelbe Tetraacetat und der Diacetyl-xylindein-dimethyläther (gelbe Nadeln vom Smp. $294-295^{\circ}$) zeigen das Vorhandensein von vier Hydroxylgruppen an, zwei vielleicht in einer Chinongruppe, fünf scheinen in oxydischer oder lactoider Bindung. Xylindein wird nämlich bei der Einwirkung von Natronlauge in ein mit grüner Farbe in Wasser lösliches Natriumsalz verwandelt, wobei ein Verbrauch von vier Äquivalenten Natronlauge erfolgt. Diese entsprechen

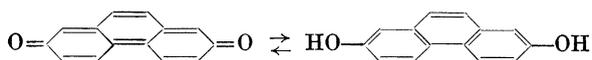
¹ Vgl. A. P. 1735432 (I. G.). — ² Rommier: C. r. Acad. Sci. Paris **66**, 108 (1868). — Liebermann: Ber. dtsch. chem. Ges. **7**, 1102 (1874). — ³ Köggl, v. Taeuffenbach: Liebigs Ann. **445**, 170 (1925); dort auch die ältere Literatur. — Köggl, Erxleben: Liebigs Ann. **484**, 65 (1930).

zwei Hydroxyl- und zwei Carboxylgruppen, weil das Natriumsalz sich mit zwei Äquivalenten Silbernitrat umsetzt; das entstehende Silbersalz gibt folgerichtig einen Xylindeinsäure-dimethylester $C_{36}H_{34}O_{13}$. Es sind also bei der Bildung des Tetranatriumsalzes neben zwei phenolischen zwei Carboxylgruppen beteiligt, die durch Aufspaltung zweier Lactongruppen entstehen. Da hierbei zwei neue Hydroxylgruppen auftreten müssen, sollte der Ester eine Hexaacetylverbindung geben. Er gibt aber nur eine Tetraacetylverbindung $C_{44}H_{42}O_{17}$, weil das zweifache Enolsystem umgelagert wird. Dafür ließen sich Beweise bringen. Xylindeinsäure-dimethylester gibt ein krystallisierendes Disemicarbazon, die reduzierende Acetylierung des Esters liefert ein Hexaacetat, das kein Semicarbazonderivat mehr liefert. Ebenso passen die Verhältnisse bei der katalytischen Hydrierung auf diese Anschauung; das ganze Verhalten erinnert an die Umwandlung der Vulpinsäure in die Cornicularsäure¹.



Die Chinonnatur ließ sich zwar feststellen, jedoch läßt die Empfindlichkeit gegen Permanganat und die Widerstandskraft bei der Hydrierung vermuten, daß ein kompliziertes System vorliegt, dessen Doppelbindungen sich polyenartig durch einige Kerne ziehen. Die Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen bei der Verküpfung hat dann die Umwandlung in ein benzoides System zur Folge.

Bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge entsteht n-Buttersäure und Essigsäure, ferner konnte dabei ein brauner Niederschlag erhalten werden, dessen Acetylprodukt eine gelbe Verbindung der Formel $C_{13}H_8O_{10}$ oder $C_{13}H_{10}O_{10}$ bildet. Die Zinkstaubdestillation ergab aus Hexaacetyl-tetrahydroleuko-xylindeinsäure-dimethylester Phenanthren. Demnach dürfte vielleicht ein Diphenanthrylderivat vorliegen; die Vorstellung ist gerechtfertigt, daß der eine mit Sicherheit nachgewiesene Phenanthrenkern olefinische Doppelbindungen enthält:



Die Gewinnung erfolgt durch Ausziehen des grünfaulen Buchenholzes mit warmen Phenol und Zusatz von Wasser zur Lösung.

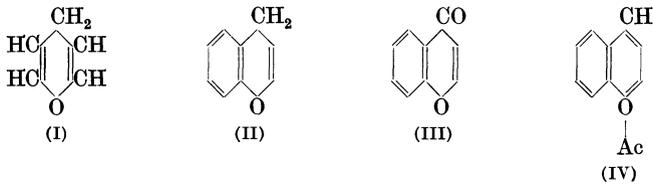
Heterocyclische Verbindungen.

1. Sauerstoffhaltige Verbindungen.

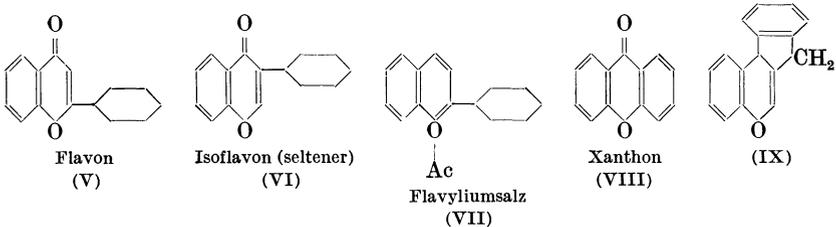
Dieser Abschnitt umfaßt einige Flechtenfarbstoffe, welche einen füngliedrigen Lactonring besitzen, weiter die gelben, roten und blauen Blütenfarbstoffe, deren Struktur völlig geklärt erscheint. Angegliedert sind eine Anzahl Verbindungen, von welchen die Zugehörigkeit wahrscheinlich aber nicht ganz sicher ist und endlich Rot- und Blauholz-

¹ Spiegel: Liebigs Ann. **219**, 3 (1883), und zwar S. 37f.

farbstoff sowie die Xanthonfarbstoffe. Die den Blütenfarbstoffen zugrunde liegende Stammsubstanz ist das γ - oder 1-4-Pyran¹ (I)



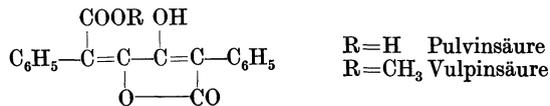
Von dem entsprechenden α - β -Benzo- γ -Pyran (II) leiten sich die genannten Farbstoffe ab und zwar in der Weise, daß einerseits wieder Oxoverbindungen vom Typus des Chromon (III) für die gelben Farbstoffe, andererseits Benzopyryliumsalze vom Typus (IV) für die roten und blauen Farbstoffe in Frage kommen. Jedoch ist allen in der Natur vorkommenden Farbstoffen mit Ausnahme von Daphnetin noch mindestens ein zweiter Benzolrest eigen, so daß die Grundstoffe (V–VIII) in



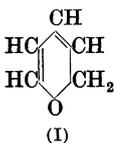
Rechnung zu setzen sind. Rot- und Blauholzfarbstoff leiten sich von einem System ab, in welchem ein Indankern mit einem Chromankern kondensiert ist, das man als Hydrindenochroman (IX) bezeichnen kann.

a) Farbstoffe mit fünfgliedrigem Ring.

Vulpinsäure. Dieser Farbstoff² ist in Flechten wie *Letharia vulpina*, *Cetraria tubulosa*, in Cypheliaceen, Calyciaceen, Parmeliaceen, Usneaceen u. a. enthalten. Der Name Fuchsflechte rührt daher, weil die Flechte wegen ihrer Giftigkeit in Skandinavien zum Vergiften von Füchsen verwandt wird. Der Farbstoff hat die Formel $C_{19}H_{14}O_5$ (gelbe Blättchen vom Smp. 148⁰) und ist der Methyl ester der Pulvinsäure $C_{18}H_{12}O_5$, welche eine Lactoncarbonsäure der Formel:

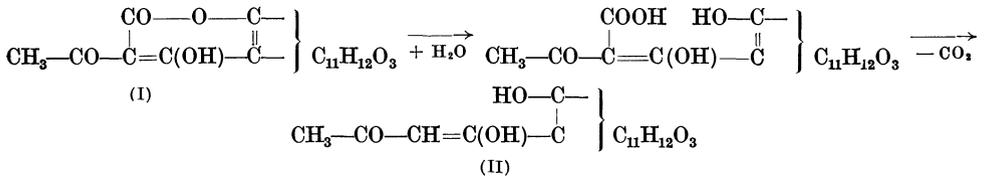


ist.

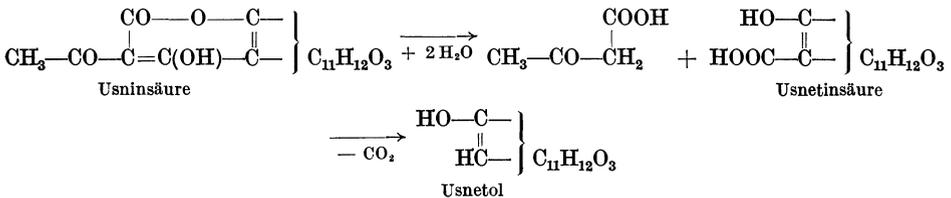


¹ Nur eine einzige Verbindung mit Farbstoffeigenschaften ist bis jetzt in der Natur aufgefunden worden, welche sich vom α - oder 1-2-Pyran (I) ableitet. — ² Ältere Literatur V. Meyer-P. Jacobson: Lehrbuch der organischen Chemie, II, 2, S. 268; hauptsächlich Spiegel: Ber. dtsch. chem. Ges. 13, 1629, 2219 (1880); 14, 1686 (1881); 15, 1546 (1882); Liebigs Ann. 219, 1 (1883).

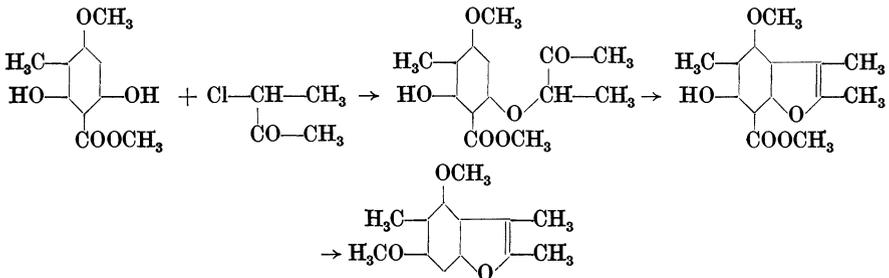
insgesamt in etwa 70 Arten. Die Säure bildet gelbe Krystalle vom Smp. 202—204° und hat die Formel $C_{18}H_{16}O_7$. Aus den älteren Untersuchungen steht fest, daß Usninsäure den Rest der Acetessigsäure enthält und beim Erhitzen mit wasserhaltigen Lösungsmitteln einer Ketonspaltung unterliegt und in die Decarbo-usninsäure $C_{17}H_{18}O_6$ übergeht, welche keine Carboxylgruppe mehr enthält, sondern ein Enol ist. Es ergeben sich daraus Formeln für Usninsäure (I) und für Decarbo-usninsäure (II):



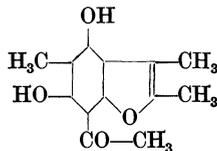
Die Eliminierung des Acetessigsäurerestes mittels Alkali entspricht der Säurespaltung und liefert die Usnetinsäure $C_{14}H_{14}O_6$, diese kann decarboxyliert werden und gibt ein Phenol Usnetol $C_{13}H_{14}O_4$, das unter Verlust von Essigsäure in Usneol $C_{11}H_{12}O_3$ übergeht:



Usneol ist durch Synthese¹ seines Dimethyläthers als ein 4-6-Dioxy-2-3-5-trimethylcumaron in seiner Konstitution bestimmt:

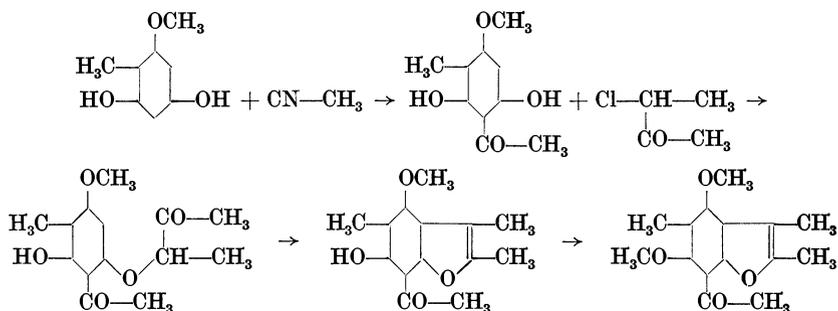


Usnetol läßt sich durch stufenweise Einwirkung von Ozon und Alkali zu C-Methylphloroglucin abbauen, was die Usneolformel leicht erklärt. Für Usnetol ergibt sich die Formel

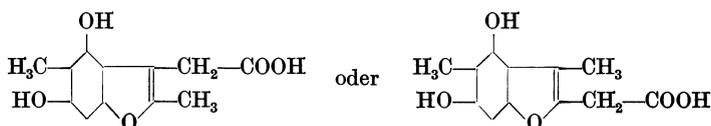


¹ Curd, Robertson: J. chem. Soc. Lond. 1933, 437, 715, 1173.

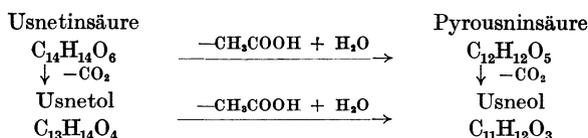
die durch Synthese des O-Methylderivates gestützt ist, das sich als identisch mit dem aus Usnetol erhaltenen erwies:



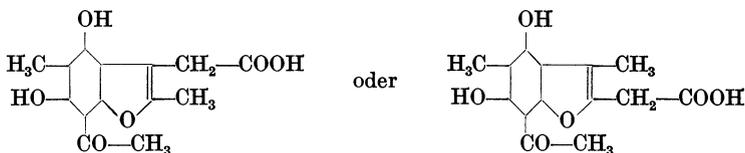
Mit diesen Befunden wurde die Formel von Schöpf und Heuck der Nachprüfung bedürftig, ebenso wie die aller Derivate. Weiter ist von Curd und Robertson festgestellt, daß die Abspaltung von Essigsäure aus Usnetinsäure unter Aufnahme von Wasser zu Pyro-usninsäure¹ C₁₂H₁₂O₅ führt, der die Formel:



zukommt. Man hat also folgende Beziehungen:



Dann ist Usnetinsäure ein C-Acetylderivat der Pyro-usninsäure und muß die Formel:



haben.

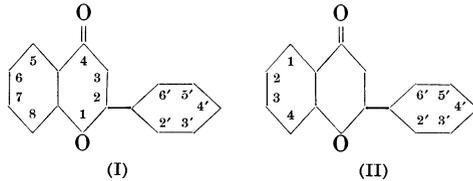
Zur Gewinnung der Usninsäure² kann z. B. die Bartflechte *Usnea barbata* mit Äther oder Benzol ausgezogen werden.

Zur Usninsäurereihe soll angeblich die Placodolsäure³ gehören.

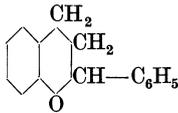
¹ Daneben bildet sich noch eine neue Säure, Usnetinsäure C₁₁H₁₀O₅. — ² Widmann: *Liebigs Ann.* **310**, 233 (1900). — Schöpf, Heuck: *Liebigs Ann.* **459**, 233 (1927). — ³ Zopf: *Liebigs Ann.* **297**, 285 (1897); **346**, 82 (1906); **340**, 295 (1905). — Kappen: *Z. Krystallogr.* **37**, 151 (1903).

b) Flavon- und Isoflavonfarbstoffe.

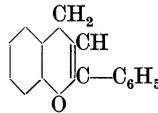
Zur Bezifferung ist zu bemerken, daß im folgenden nach dem Schema (I) nummeriert wird, während in der älteren Originalliteratur vielfach nach dem Schema (II) beziffert ist.



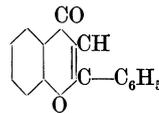
Zur Unterscheidung der einzelnen Verbindungen sind folgende Trivialnamen beachtenswert:



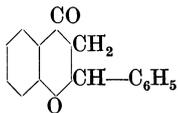
Flavan



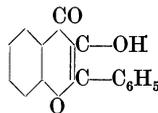
Flaven



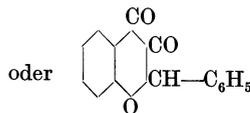
Flavon



Flavanon

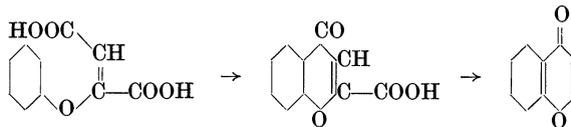


Flavonol (Enolform)

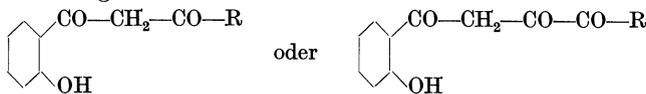


(Ketoform)

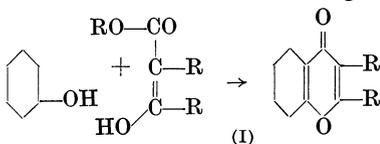
Das Chromon selbst ist von Ruhemann¹ dargestellt worden; er erhielt aus Phenoxy-fumarsäure beim Stehen mit konz. Schwefelsäure Chromoncarbonsäure und aus dieser durch Destillation Chromon:



Allgemein lassen sich zur Herstellung von Chromonabkömmlingen noch Verbindungen von der Konstitution:



zu einer Synthese verwenden, welche von v. Kostanecki², dessen Lebensarbeit die Bearbeitung der natürlichen vom Chromon sich ableitenden Flavonfarbstoffe war, aufgefunden wurde.



Endlich können Chromonderivate aus Phenol und alkylierten Acylessigsäureestern³ gewonnen werden, z. B. (I).

Das Chromon ist farblos. Farbige wird erzielt, wenn der Pyronring noch durch einen Benzolring substituiert wird und gleichzeitig Hydroxyl-

¹ Ruhemann: J. chem. Soc. 77, 1179 (1900). — ² v. Kostanecki: Conférence vom 2. Mai 1903; Bull. Soc. chim. France (3) 29, XXVII (1903). — Zusammenstellung der Arbeiten von v. Kostanecki im Lebensbild von Tambor: Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 1701 (1912). — ³ Petschek, Simonis: Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 2014 (1913).

gruppen eintreten. In den so entstehenden Flavonabkömmlingen ist als wirksame chromophore Gruppe¹ —CO—C=C— vorhanden, ihre Kraft ist eine geringe. Die Regeln über die Bedeutung der Stellung der Hydroxylgruppen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen. Die Stellung 5 und 7 übt an sich eine geringe Wirkung aus, 3' und 4' erzeugen ein tiefes Gelb, 3 ein Blaußgelb, vergrößert aber die Wirkung von 3' und 4' nach Orange, wie auch die Wirkung von 3 durch 7 oder 4' verstärkt wird.

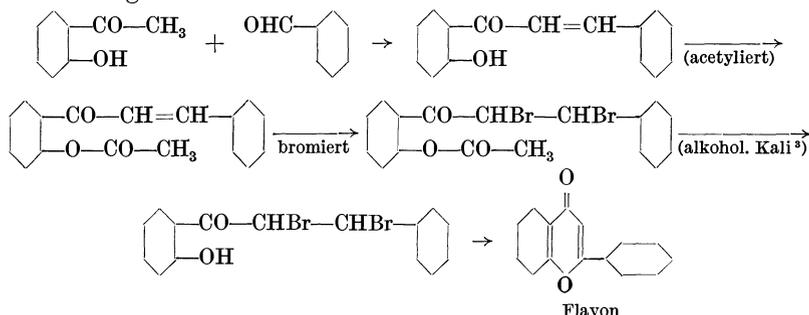
Endlich muß die Gruppe:



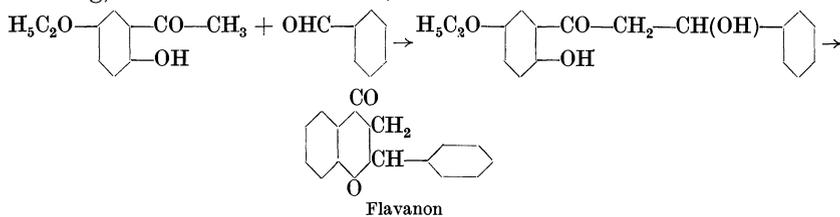
in den Oxyflavonen im Sinne der Wernerschen Anschauungen die beizenziehende Kraft vermitteln. Es ist dabei möglich, daß die Stellung von CO zu OH 1 : 2 oder 1 : 8 ist. Es ist ferner beobachtet worden, daß die Hydroxylgruppe in Stellung 5 schwer methylierbar ist.

Die Methoden zum Aufbau und Abbau der Flavone sollen der Betrachtung der einzelnen Farbstoffe vorangestellt werden. Die Synthese ist möglich:

1. Durch Kondensation von Oxyacetophenon² oder seinen hydroxylierten Abkömmlingen mit Benzaldehyd oder dessen hydroxylierten Abkömmlingen:

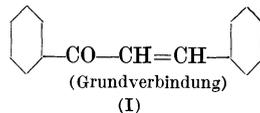


Bei der Anwendung von Chinacetophenonen (Oxygruppen in 1-4-Stellung) erhält man Flavanone, z. B.:



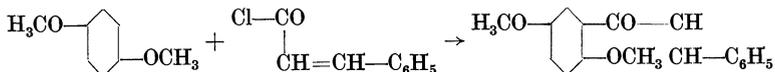
¹ Man begegnet der gleichen Gruppe auch in den diesen Farbstoffen nahe-
stehenden Chalkonen (I), welche rotgelbe Farbe zeigen.

² Emilewicz, v. Kostanecki: Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 696 (1898); vgl. auch hierzu die Anwendung der ω -Chlorverbindung des Oxyacetophenon. Simonis: Z. angew. Chem. **39**, 1461 (1926). — ³ Über den Eintritt einer zu Benzalcumaranon führenden Reaktion. Kessel-



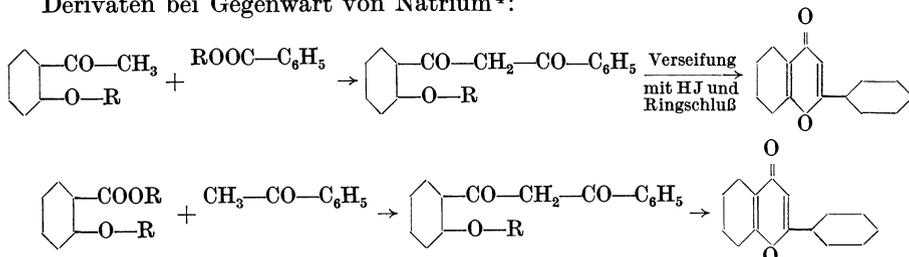
kaul, v. Kostanecki: Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 1886 (1896). — v. Auwers, Pohl: Liebigs Ann. **405**, 293 (1914). — v. Auwers: Liebigs Ann. **421**, 1 (1920). — v. Auwers, Anschütz: Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 1543 (1921).

Die Dehydrierung¹ des Flavanon zu Flavon gelingt mit Phosphor-pentachlorid. Die Darstellung der Chalkone² wird durch Umsetzung von Phenolen mit Zimtsäurechlorid bewirkt, wobei die p-Stellung des Phenol zweckmäßig besetzt ist und die Phenole als Alkyläther vorliegen müssen, z. B.:

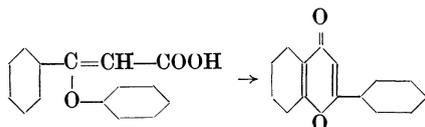


Der Ringschluß³ führt dann unter Entalkylierung im allgemeinen zu Flavanonen oder auch unter Umständen zu Flavonon.

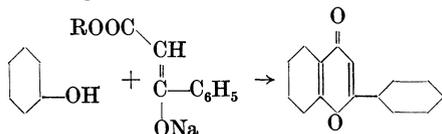
2. Durch Kondensation beliebiger alkylierter o-Oxyacetophenone mit aromatischen Säureestern oder Salicylsäureestern mit Acetophenon und Derivaten bei Gegenwart von Natrium⁴:



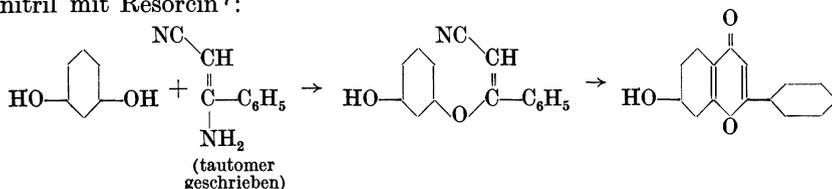
3. Aus β -Oxyarylzimtsäuren⁵, die man aus Phenylpropioisäuren durch Anlagerung von Natriumphenolat erhält, durch eine Umlagerung:



4. Durch Einwirkung von Phenolen auf Natriumbenzoylessigester⁶:

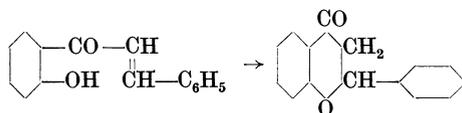


Eine Abart dieser Reaktion ist die Kondensation von Benzimido-acetonitril mit Resorcin⁷:

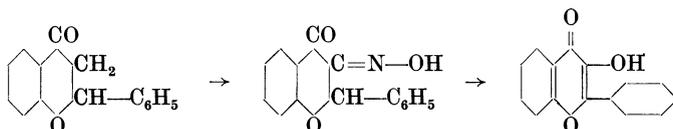


¹ Löwenbein: Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 1515 (1924). — ² Simonis, Lear: Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 2908 (1926). — ³ Simonis, Danischewski: Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 2914 (1926). — ⁴ v. Kostanecki, Tambor: Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 330 (1900). — ⁵ Ruhemann: Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 2188 (1913). — ⁶ Simonis, Remmert: Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 2229 (1914); vgl. auch Ghosh: J. chem. Soc. Lond. **109**, 105 (1916). — ⁷ v. Meyer: J. pract. Chem. (2) **67**, 342 (1903).

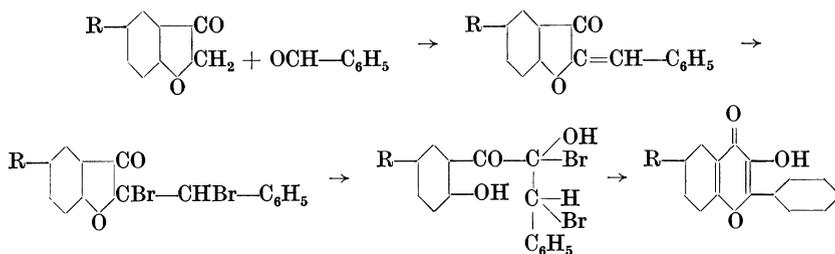
Zur Bildungsweise der Flavanone wäre noch zu bemerken, daß ω -Benzal-o-oxyacetophenon beim Kochen in alkoholischer Lösung mit verdünnter Salzsäure sich in Flavanon umlagert¹:



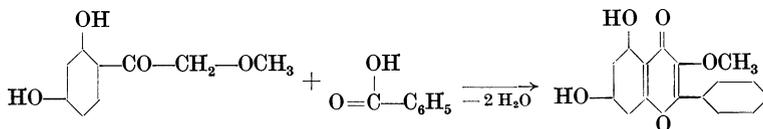
Flavonol² ist darstellbar aus Flavanon durch Behandeln mit Amylnitrit und Salzsäure in alkoholischer Lösung und Verkochen der gebildeten Isonitrosoverbindung:



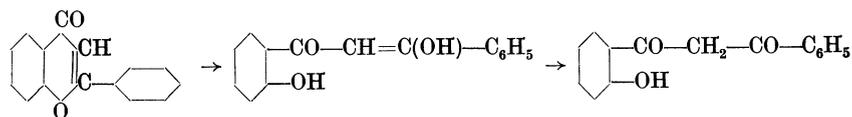
Ferner läßt sich Flavonol durch Aufspaltung von Cumaranon³ erhalten, z. B.:



Endlich lassen sich Flavonolderivate durch Umsetzung von z. B. ω -Methoxy-resacetophenon mit Benzoesäureanhydrid⁴ gewinnen:

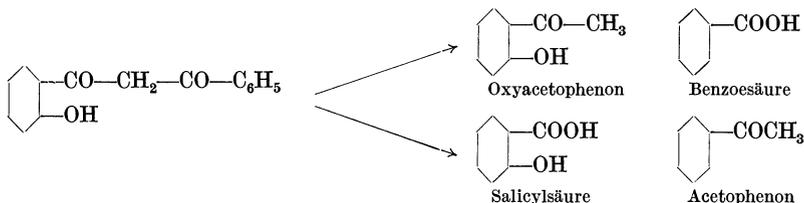


Flavon und seine Derivate erleiden beim Behandeln mit Kalilauge eine bemerkenswerte Spaltung, die z. B. beim Flavon in folgenden Stufen verläuft:



¹ v. Kostanecki, Szabranski: Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 2634 (1904). — ² v. Kostanecki, Lampe: Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 773 (1904); vgl. auch Algar, Flynn: Proc. roy. irish Acad. B **42** (1934). — ³ Auwers, Müller: Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 4233 (1908). — ⁴ Allan, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **125**, 2192 (1924).

Nun kann Säure- und Ketonspaltung eintreten:

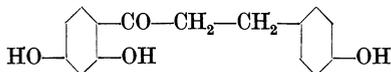


Man findet so vier Spaltprodukte aus Abkömmlingen des Flavon. Auf diese Weise ergibt Abbau und Aufbau die Konstitution aller Flavonabkömmlinge.

Shibata und Kimotsuki¹ haben zuerst die spektrographischen Verhältnisse in der Flavonreihe studiert. Danach sind zwei Absorptionsbänder im Ultraviolett vorhanden, deren Länge und Tiefe sich in Abhängigkeit von der Konstitution des Farbstoffes bringen läßt. Die spektrographische Methode kann daher bei der Frage der Zugehörigkeit eines Farbstoffes zur Flavonreihe und bei der näheren Untersuchung wertvolle Dienste leisten.

In der Natur mag der Weg von den Zuckern zu den Flavonen führen, Haworth² hat darauf hingewiesen, daß die Ringstruktur der normalen Kohlehydrate der des Pyran entspricht. Man könnte sich dann die Bildung dieser zur C₁₅-Gruppe gehörenden Farbstoffe³ durch Kondensation von 2 Mol einer Hexose und 1 Mol einer Triose vorstellen. Die Phenole stehen ja offenbar in einem engen Zusammenhang mit den Zuckern, so können Pyrogallol und Phloroglucin aus Inosit durch Verlust von drei Molekülen Wasser entstanden sein. Der Weg über die Isoprene würde auch zu Verbindungen mit 15 Kohlenstoffatomen führen, jedoch scheinen die vorhandenen Hydroxylgruppen von den Hydroxylgruppen der Zucker herzurühren. Auch kann man daran denken, daß ein Phenolaldehyd mit Acetaldehyd zu Zimtaldehyd zusammentritt und dieses Kondensationsprodukt sich mit einem Phenol verbindet. Auch diese Kombination würde 15 Kohlenstoffatome ergeben. Die Phenolaldehyde könnten aus einer Hexose und einem Mol Formaldehyd entstehen.

Vielleicht mag der Weg dann weiter über die Chalkone gehen, von denen nahe verwandte Stoffe, z. B. Phloretin

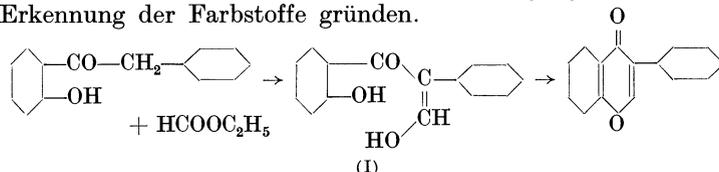


als Glucoside, z. B. Phloridzin, in der Wurzelrinde von Obstbäumen gefunden wurden. Die Flavone lassen sich dementsprechend als Derivate des α - γ -Diphenylpropan auffassen. Sie kommen in den Pflanzen ebenfalls fast ausnahmslos als Glucoside vor. Man nennt die Glucoside Anthoxanthine, die zuckerfreien Farbstoffe Anthoxanthidine. Für die Zucker-

¹ Zusammenfassende Darstellung und Literaturangabe: Rupe, Schaerer: in Klein: Handbuch der Pflanzenanalyse, III, 2, S. 901. — ² Haworth: Ber. dtsh. chem. Ges. 65, A 44 (1932). — ³ Robinson: Proc. Univ. Durham 8, 14 (1927/28); systematische Verbreitung und Vorkommen der Flavone: Hadders, Wehmer in Klein: Handbuch der Pflanzenanalyse, III, 2, S. 928.

komponente scheinen nur die in den Stellungen 3, 5 und 7 stehenden Hydroxylgruppen in Frage zu kommen. Der Nachweis der Stellung kann in manchen Fällen durch völlige Alkylierung der Glucoside und Spaltung geschehen, wobei sich die Stellung des Zuckerrestes durch eine freie Hydroxylgruppe verrät. Die Glucoside finden sich gelöst im Zellsaft in den parenchymatischen Geweben der Rinden, Blätter, Blüten¹ und Früchte wie auch im Holze.

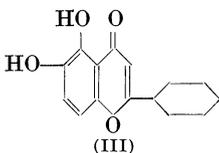
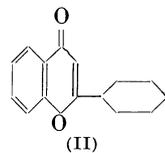
In der Färberei wurden früher Flavonfarbstoffe — Fisetin, Luteolin, Morin, Quercetin und seine Methyläther — als Beizenfarbstoffe viel verwandt und zwar in Form der Pflanzenteile, wie Fisetholz, Wau, Gelbholz, Quercitron und Gelbbeeren, heute sind sie durch die künstlichen Farbstoffe stark zurückgedrängt. Die Beziehungen zu den Anthocyanidinen (roten und blauen Blütenfarbstoffen) und zu Catechin werden bei ersteren erörtert. Es lassen sich auf diese Übergänge Farbreaktionen² zur Erkennung der Farbstoffe gründen.



Die Chemie der Isoflavonderivate ist mit Rücksicht auf ihre geringere Bedeutung nicht so eingehend bearbeitet worden. Die Synthese geht von entsprechenden Ketonen aus, welche bei der Umsetzung mit Ameisensäureester in Isoflavone übergehen, z. B. läßt sich so Isoflavon³ selbst erhalten (I).

Einzelne Farbstoffe⁴.

Flavon (II), C₁₅H₁₀O₂, farblose Nadeln vom Smp. 100⁰, wurde von Müller⁵ als mehlartige Abscheidung auf den Blättern, Blütenstielen und Samenkapseln von Primulaarten aufgefunden. Bei der Spaltung mit Alkalien entsteht Acetophenon, o-Oxyacetophenon, Salicylsäure und Benzoesäure. Die Synthese gelingt unter anderem aus ω-Benzal-o-oxyacetophenon⁶. Zur Gewinnung wischt man den Mehlstaub der Primulaceen ab und kristallisiert um.

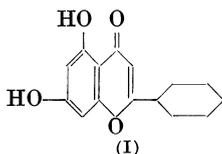


Dioxyflavone und Dioxyflavanone.

Primetin⁷ (III), C₁₅H₁₀O₄, wahrscheinlich 5-6-Dioxyflavon, gelbe Nadeln vom Smp. 230—231⁰ findet sich auf der Blattunterseite einer japanischen Primel *Primula modesta* Bisset et Moore in Mischung mit Flavon.

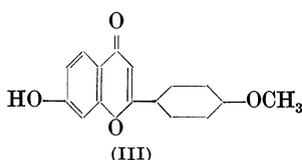
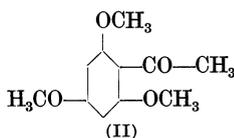
¹ Über das Vorkommen von Flavonen und Flavonolen in weißblütigen Pflanzen: Nakaoki: J. pharmac. Soc. Jap. **52**, 195 (1932). Über die Verbreitung: Klein, Werner: Z. physiol. Chem. **143**, 9 (1925). — ² Asahina, Inubuse: Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1646 (1928). — Shinoda: J. pharmac. Soc. Jap. **48**, 35 (1928). — ³ Joshi, Venkataraman: J. chem. Soc. Lond. **1934**, 513; die Synthese der Oxyderivate vollzieht sich ebenso, sie ist bei den einzelnen natürlichen Verbindungen aufgeführt. — ⁴ Ältere Literatur: V. Meyer-P. Jacobson: Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. 2, 3, S. 243. — ⁵ Müller: J. chem. Soc. Lond. **107**, 872 (1915). — ⁶ Feuerstein, v. Kostanecki: Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 1757 (1898). — ⁷ Nagai, Hattori: Acta phytochim. (Tokyo) **5**, 1 (1930). — Sugawara: J. chem. Soc. Lond. **1933**, 1621. — Asahina: Acta phytochim. (Tokyo) **7**, 187 (1933).

Die alkalische Spaltung liefert Benzoesäure, ein zweites Spaltstück konnte nicht gefaßt werden. Für die Konstitution sprechen die tiefgelbe Farbe, die grüne Reaktionsfarbe mit Eisenchlorid und die Oxydierbarkeit durch Kobaltamminsalz. Bei der Methylierung entstand nur ein Monomethyläther, was auf eine schwer methylierbare Hydroxylgruppe in 5-Stellung hinweist. Auch die spektralanalytische Untersuchung deutet auf die angegebene Konstitution. Die Synthese ist nicht ausführbar, weil 2-3-6-Trioxycetophenon bis jetzt nicht darstellbar ist.



Zur Gewinnung stäubt man die oben genannten Teile in Alkohol ab.

Chrysin (I), $C_{15}H_{10}O_4$, 5-7-Dioxyflavon, gelbe Tafeln vom Smp. 275° , ist der gelbe Farbstoff der Pappelknospen, der sich auch als Toringin, 5-7-Dioxyflavon-7-oder 5-glucosid, $C_{21}H_{20}O_9$, Nadeln vom Smp. $135-137^{\circ}$, in der Rinde von *Pirus Toringo*¹ findet. Bei der Alkalisplaltung zerfällt



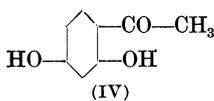
Chrysin in Acetophenon, Phloroglucin, Essigsäure und Benzoesäure. Die Synthese ist aus Phloracetophenontrimethyläther (II) und Benzoesäureäthylester² durchgeführt worden.

Als Begleiter wurde das Tectochrysin $C_{16}H_{12}O_4$, gelbe Nadeln vom Smp. 163° , in den Pappelknospen isoliert. Es wurde bisher als der 7-Methyläther³ des Chrysin aufgefaßt.

Zur Gewinnung von Chrysin dient das besonders reichliche Vorkommen (2—3%) in den frischen gelben Herbst- und Winterknospen der nordamerikanischen *Populus monilifera* s. *balsamifera*, deren alkoholischen Auszug man durch Fällen mit Bleiacetat reinigt.

Chrysin färbt tonerdegebeizte Wolle blaßgelb an.

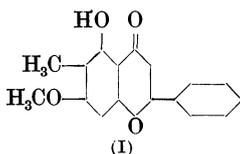
Pratul⁴ (III), $C_{16}H_{12}O_4$, wahrscheinlich 7-Oxy-4'-methoxyflavon, farblose Nadeln vom Smp. $261-262^{\circ}$ findet sich in den Blüten des roten



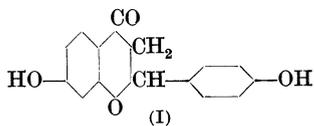
Klee *Trifolium pratense* oder *Trifolium incarnatum*. Die Synthese⁵ aus Resacetophenon (IV) und Benzoesäureanhydrid führte zu einem Produkt, das dem Pratul sehr ähnelt.

Zur Gewinnung wurde das Blütenmaterial mit Alkohol ausgezogen.

¹ Hirose: J. chem. Soc. Lond. **30**, 1170 (1909); Ber. pharmaz. Ges. Jap. **1909**, 1 (nicht im Chem. Zbl. referiert). — ² Emilewics, v. Kostanecki, Tambor: Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 2448 (1899). — ³ Venkataraman, Bharadwaj: Current Sci. **2**, 50 (1933); dort über eine dem Tectochrysin in den Farbreaktionen sehr ähnliche Verbindung (I). — ⁴ Power, Salway: J. chem. Soc. Lond. **97**, 231 (1910). — ⁵ Rogerson: J. chem. Soc. Lond. **97**, 1006 (1910). — ⁵ Robinson, Venkataraman: J. chem. Soc. Lond. **1926**, 2344.

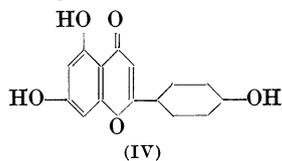
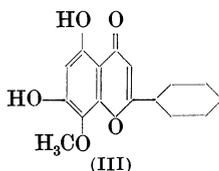
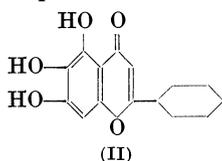


Liquiritigenin¹ (I), C₁₅H₁₂O₄, 7-4'-Dioxyflavanon, farblose Nadeln vom Smp. 207⁰, kommt als Glucosid Liquiritin C₂₁H₂₂O₉, farblose Nadeln vom Smp. 212⁰ in Glycyrrhiza glabra L. var. glandifera Regel et Herder vor. Das Glucosid spaltet sich in Glucose und das genannte Aglucon. Es ist identisch mit dem von Fujita und Tsuda² aus derselben Glycyrrhizaart erhaltenen Produkt. Liquiritigenin bildet ein Diacetat und ist mittels Kalilauge spaltbar in Resacetophenon und p-Oxybenzoesäure. Der Glucoserest sitzt in 4-Stellung, weil die Spaltung nach der Methylierung des Glucosides Paeonol (1-Acetyl-2-oxy-4-methoxybenzol) ergibt. Die Synthese gelang aus Carbo-äthoxyzimtsäure und Resorcin über das 2-4-4'-Trioxychalkon.



Trioxyflavone und Trioxyflavanone.

Baicalein³ (II), C₁₅H₁₀O₅, 5-6-7-Trioxyflavon, goldgelbe Nadeln vom Smp. 264—265⁰, ist in Scutellaria baicalensis Georgi in der Wurzel als



Baicalin C₂₁H₁₈O₁₁ (gelbe Nadeln vom Smp. 223⁰) enthalten. Baicalin ist die 7-Glucuronsäureverbindung (Feststellung durch das Verhalten gegen Kobaltsalz). Die Spaltung des Baicaleintrimethyläther führt zu Acetophenon, Antiarol (2-4-5-Trimethoxyphenol) und Benzoesäure. Baicalin wird in China als Droge verwandt. Zur Gewinnung wird ein Alkohol-auszug hergestellt und dieser der Hydrolyse unterworfen. Ausbeute 4% der lufttrockenen Droge.

Wogonin⁴ (III), C₁₆H₁₂O₅, 5-7-Dioxy-8-methoxyflavon, gelbe Nadeln vom Smp. 203⁰, ist neben Baicalein in Scutellaria baicalensis enthalten. Es führt auch den Namen Scutellarin⁵ (nicht zu verwechseln mit dem Glucosid des Scutellarein). Die Alkalisplaltung⁶ liefert Iretol (1-3-5-Trioxy-2-methoxybenzol). Die Synthese gelingt aus 2-Oxy-3-4-6-trimethoxy-acetophenon und Benzoesäureanhydrid.

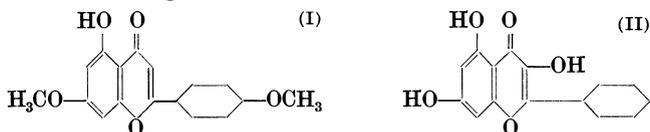
Die Darstellung geschieht aus der Wogon genannten Wurzel droge durch Ausziehen mit Benzol; Ausbeute 0,5% der lufttrockenen Droge.

Apigenin (IV), C₁₅H₁₀O₅, 5-7-4'-Trioxyflavon, hellgelbe Blättchen vom Smp. 347—348⁰, ist als Glucosid Apiin, C₂₆H₂₈O₁₄, farblose Nadeln

¹ Shinoda, Ueada: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 434 (1934). — ² Vortrag in der Hauptversammlung des pharmazeutischen Vereins (?), April 1931. — ³ Shibata, Iwata, Nakamura: Acta phytochim. (Tokyo) **1**, 106 (1923). — Shibata, Hattori: Acta phytochim. (Tokyo) **5**, 117 (1930); J. pharmac. Soc. Jap. **51**, 15 (1931). — Hattori: Acta phytochim. (Tokyo) **5**, 219 (1933); Synthese des 5-6-7-Trioxyflavon vor Auffindung des Baicalein: Bargellini: Gazz. chim. **49 II**, 47 (1919); dazu aber Hattori: Acta phytochim. (Tokyo) **5**, 219 (1931). — ⁴ Shibata, Iwata, Nakamura: Acta phytochim. (Tokyo) **1**, 106 (1923). — Shibata, Hattori: J. pharmac. Soc. Jap. **51**, 15 (1931). — Hattori: Acta phytochim. (Tokyo) **5**, 99 (1930); **5**, 219 (1931). — ⁵ Takahashi: Mitt. med. Fak. Tokyo **1**, 307 (1899). — ⁶ Hattori, Hayashi: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1279 (1933).

Kalilauge p-Oxyacetophenon, Anissäure und Phloroglucin. Mit Diazomethan entsteht ein Monomethyläther und dieser gibt ein Monoacetylderivat. Der Farbstoff ist verschieden vom Acacetin (s. d.), die spektrale Untersuchung schließt Stellung 6 für die Methoxygruppe aus und spricht für Stellung 4'.

Zur Gewinnung wird ein alkoholischer Auszug der Blätter in umständlicher Weise aufgearbeitet.

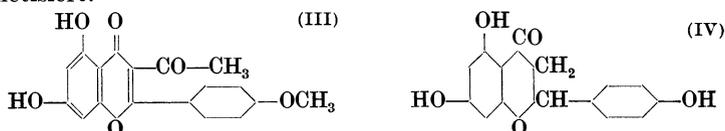


$C_{17}H_{14}O_5$ (I), 5-Oxy-7-4'-dimethoxyflavon, ist ein Farbstoff in den Birkenknospen¹, den man bei dem Ausziehen mit Alkohol nach vorausgegangener Petrolätherextraktion in einer Ausbeute von 3 g pro Kilo erhält. Die Entmethylierung ergibt Apigenin, die Spaltung Anissäure.

Galangin (II), $C_{15}H_{10}O_5$, 3-5-7-Trioxyflavon, gelbe Tafeln vom Smp. 219—221°, kommt in den Galangawurzeln (Rhizom von *Alpinia officinarum*) neben Kämpferid vor. Galangin wird in Phloroglucin und Benzoesäure gespalten, es ist synthetisch² aus Phloracetophenon-trimethyläther und Benzaldehyd, später aus Benzoyl-oxy-acetonitril und Phloroglucin erhalten worden. Es färbt gelb.

Zur Darstellung werden die Mutterlaugen des Kämpferides aufgearbeitet.

Der 3-Monomethyläther³ findet sich neben Galangin im Kämpferid. Er wurde aus ω -Methoxyphloracetophenon und Benzoesäureanhydrid synthetisiert.



Buddleoflavonol⁴ (III), $C_{18}H_{14}O_6$, 3-Acetyl-4'-methoxy-5-7-dioxyflavon, gelbe Nadeln vom Smp. 265°, ist als Glucosid Buddleoflavonolosid $C_{30}H_{34}O_{15}$, blaßgelbe Nadeln vom Smp. 274—276°, in den Blüten und Blättern von *Buddleia variabilis* enthalten. Das Glucosid zerfällt in Rhamnose, Glucose und das obige Aglucon, dessen Spaltung Phloroglucin, Anissäure, und Aceton ergibt. Die Verknüpfungsstellen der Zuckerreste sind nicht bekannt. Auch scheint die Formel noch nicht völlig sicher gestellt.

Naringenin (IV)⁵, $C_{15}H_{12}O_5$, 5-7-4'-Trioxyflavanon, farblose Nadeln vom Smp. 251°, ist in der Blüte und den Früchten von *Citrus decumana*

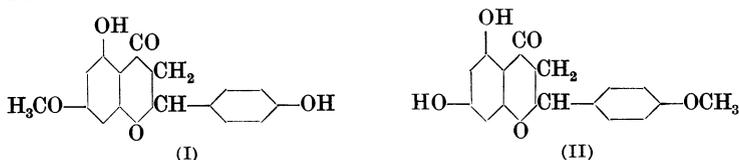
¹ Bauer, Dietrich: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1053 (1933). — ² Chavan, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **1933**, 368, eine Synthese als Vorarbeit für die Synthese von Flavonolglucosiden. — ³ Testoni: Gaz. ital. **30 II**, 327 (1900). — Kalff, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **127**, 181 (1925). — ⁴ Yü: Bull. Soc. Chim. biol. Paris **15**, 482 (1933). — ⁵ Asahina, Inubuse: Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1514 (1928). — Asahina, Shinoda, Inubuse: J. pharmac. Soc. Jap. **48**, 29 (1928); **49**, 11 (1929); dort auch Übergang von Naringin in Isosakuranetin. — Shinoda, Sato: J. pharmac. Soc. Jap. **48**, 117 (1928).

(Pampelmuse) in Form des Rhamnoglucosides Naringin $C_{27}H_{32}O_{14}$, Nadeln vom Smp. 82° , enthalten. Naringenin zerfällt bei der alkalischen Spaltung in Phloroglucin und p-Cumarsäure. Der Zuckerrest steht in Stellung 7. Die Synthese¹ gelingt aus Phloroglucin und Cumarsäure.

Zur Gewinnung² werden die Schalen der Früchte mit Alkohol extrahiert, das Naringenin gereinigt und hydrolysiert.

Sakuranetin (I)³, $C_{16}H_{14}O_5$, 5-4'-Dioxy-7-methoxyflavanon, farblose Nadeln vom Smp. 150° ist in *Prunus yedoensis*, ferner in einer Abart *Prunus serrulata* als Glucosid Sakuranin $C_{22}H_{24}O_{10}$, farblose Nadeln vom Smp. 212° , enthalten. Letzteres zerfällt mit Bariumhydroxyd in Oxybenzaldehyd und ein weiteres Glucosid $C_{15}H_{20}O_9$, das beim weiteren Zerfall Phloracetophenon-4-monomethyläther und Glucose gibt. Mit verdünnter Schwefelsäure läßt sich dagegen Sakuranin in Sakuranetin und Glucose spalten. Die Synthese erfolgt über das Naringenin⁴.

Zur Gewinnung erscheint es am zweckmäßigsten, von der Wurzelrinde von *Prunus serrulata* Lindl. var. *albida* Makino subv. *speciosa* Makino auszugehen und diese mit Methylalkohol zu extrahieren. Ausbeute 1,8% der Rinde.



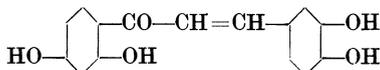
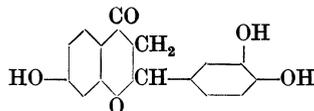
Isosakuranetin (II)⁵, früher auch Kikokunetin genannt, $C_{16}H_{14}O_5$, 5-7-Dioxy-4'-methoxyflavanon, farblose Nadeln vom Smp. $194-195^{\circ}$, findet sich in *Pseudaegle trifoliata* Makino, einer Rutaceae. Die Kalischmelze liefert Phloroglucin und Anissäure. Die Synthese ist aus Phloroglucin und p-Methoxyzimtsäure gelungen.

Zur Gewinnung werden die Blüten mit Alkohol ausgezogen. 600 lufttrockene Blüten ergeben 2 g reine Substanz.

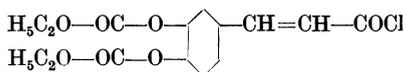
Citronetin (III)⁶, $C_{16}H_{14}O_5$, 5-7-Dioxy-2'-methoxyflavanon, farblose Platten vom Smp. $224-225^{\circ}$ ist in der Rinde von *Citrus limon* Burm. f. *Ponderosa* Hort. als Glucosid Citronin enthalten. Die Synthese gelingt aus Phloroglucin und o-Methoxyzimtsäure.

¹ K. Rosenmund, M. Rosenmund: Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 2608 (1928). —
² Nachweis in der Baumrinde von Pfirsichen: Shinoda, Uyeda: J. pharmac. Soc. Jap. **49**, 97 (1929). — Zur Gewinnung: Poore: Ind. Eng. Chem. **26**, 637 (1934). —³ Asahina, Shinoda, Inubuse: J. pharmac. Soc. Jap. **1927**, 133. — Shinoda, Sato: J. pharmac. Soc. Jap. **48**, 33 (1928). — Asahina, Inubuse: J. pharmac. Soc. Jap. **49**, 11 (1929); vgl. auch Asahina, Shinoda, Inubuse: J. pharmac. Soc. Jap. **48**, 29 (1928). —⁴ K. Rosenmund, M. Rosenmund: Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 2608 (1928). —⁵ Hattori: J. pharmac. Soc. Jap. **48**, 144 (1928); Acta phytochim. (Tokyo) **4**, 219 (1929). — Shinoda: J. pharmac. Soc. Jap. **48**, 173 (1928). — Shinoda, Sato: J. pharmac. Soc. Jap. **48**, 109 (1928). — Asahina, Inubuse: J. pharmac. Soc. Jap. **49**, 11 (1929). —⁶ Yamamoto, Oshima: J. agricult. chem. Soc. Jap. **1931**, Nr 79, 312. — Shinoda, Sato: J. pharmac. Soc. Jap. **51**, 78 (1931).

Butin, $C_{15}H_{12}O_5$, 7-3'-4'-Trioxyflavanon, farblose Nadeln vom Smp. 224—226°, findet sich als Glucosid, das nicht isoliert wurde, in den Blüten von *Butea frondosa* und ist der unter dem Namen Tesu bekannte indische Farbstoff. Butin geht beim Kochen mit Kalilauge unter Ringöffnung in das Chalkon Butein über:



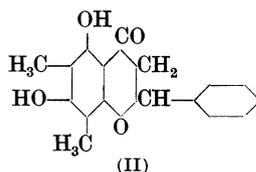
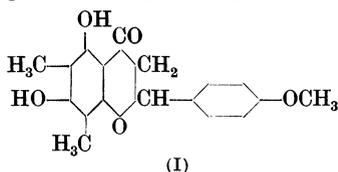
Butein verwandelt sich mit Hilfe alkoholischer Schwefelsäure wieder in Butin. Beim Kochen mit 50%iger Kalilauge zerfällt Butein in Resacetophenon und Protocatechussäure. Die Synthese¹ gelingt aus Dicarbo-äthoxy-kaffeesäurechlorid:



und Resacetophenon.

Zur Gewinnung extrahiert man die Blüten mit siedendem Wasser und zersetzt das Glucosid. Man erhält etwa 2% Butin.

Matteucinol² (I), $C_{18}H_{18}O_5$, 5-7-Dioxy-6-8-dimethyl-4'-methoxyflavanon, farblose Nadeln vom Smp. 174°, ist in den Blättern von *Matteucia orientalis* enthalten. Die Kalischmelze liefert 2-4-Dimethylphloroglucin und p-Metoxyzimtsäure. Aus diesen beiden Komponenten



wurde die Verbindung wieder aufgebaut. Daneben findet sich noch das Desmethoxymatteucinol $C_{17}H_{16}O_4$, hellgelbe Platten vom Smp. 200°, welches 5-7-Dioxy-6-8-dimethylflavanon ist (II). Seine Synthese gelang aus 2-4-Dimethylphloroglucin und Zimtsäure.

Matteucinol und Desmethoxy-Matteucinol sind die einzigen bisher bekannten optisch aktiven natürlichen Flavonderivate $[\alpha]_D^{28} = -39,47^\circ$ (Aceton) bzw. -50° . Daher erklären sich die zwischen künstlichen und natürlichen Produkten bestehende Schmelzpunktsunterschiede, welche nach der Racemisierung der natürlichen Produkte verschwinden.

Zur Darstellung werden die Blätter mit Aceton extrahiert, die Reinigung und Trennung ist umständlich, weil die beiden Verbindungen Mischkristalle bilden.

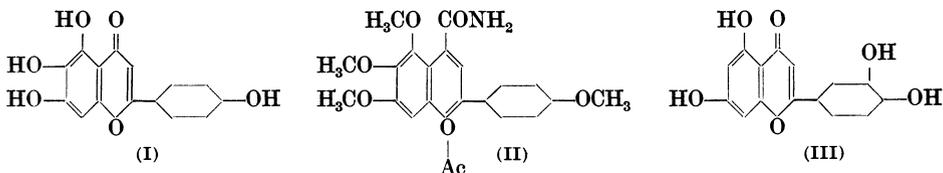
¹ Shinoda, Sato, Kawagoye: *J. pharmac. Soc. Jap.* **49**, 123 (1929); vgl. deren Bemerkung über die Synthese aus Protocatechualdehyd von Göschke, Tambor: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **44**, 3502 (1911). — ² Munasada: *J. pharmac. Soc. Jap.* **1924**, 12. — Fujise: *Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo* **11**, 111 (1929). — Fujise, Nishi: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **66**, 929 (1933). — Fujise, Kubota: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **67**, 1905 (1934).

Tetraoxyflavone und Tetraoxyflavanone.

Scutellarein¹ (I), $C_{15}H_{10}O_6$, 5-6-7-4'-Tetraoxyflavon, gelbe Nadeln vom Smp. 330—350° kommt in dem Glucosid Scutellarin (nicht zu verwechseln mit Scutellarin = Wogonin) $C_{21}H_{18}O_{12}$ (gelbe Nadeln bei 312° noch nicht geschmolzen) in Scutellariaarten an Glucuronsäure gebunden vor, ferner in Galeopsis Tetrahit und Teucrium Chamaedrys. Die Aufspaltung liefert Phloroglucin, p-Oxyacetophenon und p-Oxybenzoesäure. Die Synthese gelingt aus 2-4-Dioxy-3-6-dimethoxyacetophenon und Anissäuremethylester². Die obige Synthese ist nicht eindeutig, die Entscheidung ließ sich herbeiführen, indem die Kondensation³ des Amides der Anisoylbrenztraubensäure $H_3CO-C_6H_4-CO-CH_2-CO-COOH$ mit Antiarol zum Flavylumsalz durchgeführt wurde (II).

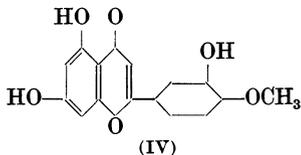
Das Flavylumsalz wurde in das Amin verwandelt, welches sich in den Tetramethyläther des Flavon überführen ließ, der mit Scutellarein-tetramethyläther identisch war.

Zur Gewinnung geht man von Scutellaria altissima oder indica aus und extrahiert mit Wasser.



Luteolin⁴ (III) (Digitoflavon), $C_{15}H_{10}O_6$, 5-7-3'-4'-Tetraoxyflavon, gelbe Nadeln vom Smp. 329—330°, ist der im Wau (*Reseda luteola*) enthaltene früher stark angewandte Farbstoff. Ein Glucosid Galuteolin $C_{21}H_{20}O_{11}$, gelbe Nadeln vom Zersetzungspunkt 280°, kommt in den Samen von *Galega officinalis* vor. Luteolin findet sich auch im Färbeginster und in den Digitalisblättern. Die Spaltung liefert Phloroglucin, 3-4-Dioxyacetophenon und Protocatechusäure. Die Synthese⁵ ist aus Veratrum-säureäthylester (3-4-Dimethoxy-benzol-1-carbonsäureäthylester) und Phloracetophenon-trimethyläther gelungen.

Die Resedaart wurde früher kultiviert, die gut ein Jahr alte Pflanze ausgerupft und getrocknet. Der Farbstoff war ein wichtiger gelber Farbstoff, er wurde schon zur Zeit von Julius Cäsar zum Färben benutzt und färbt orange-gelb, wird aber heute nur noch in der Seidenfärberei mit Tonerde- oder Zinnbeize angewandt. Man gewinnt ihn aus dem käuflichen Wauextrakt.



Diosmetin (IV)⁶ (früher Hyssopin), $C_{16}H_{12}O_6$, 5-7-3'-Trioxy-4'-methoxyflavon, gelbe Nadeln vom Smp. 253—255°, kommt als Glucosid Diosmin, $C_{34}H_{44}O_{21}$,

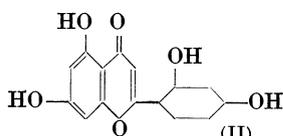
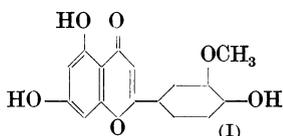
¹ Wessely, Moser: Monatsh. Chem. 56, 97 (1930). — ² Bargellini: Gazz. chim. 45 I, 69 (1915); 49 II, 47 (1919). — ³ Robinson, Schwarzenbach: J. chem. Soc. Lond. 1930, 822. — ⁴ Literatur: Schultz: Farbstofftabellen, 7. Aufl., I, S. 631, Nr 1371. — ⁵ v. Kostanecki, Różycki, Tambor: Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 3410 (1900). — ⁶ Oesterle, Wander: Helvet. chim. Acta 8, 519 (1925). — Shriner, Kleiderer: J. amer. chem. Soc. 51, 1267 (1929). — Shinoda, Ueyeda, Sato: J. pharmac. Soc. Jap. 50, 65 (1930).

gelbe Krystalle vom Smp. 278°, gepaart mit Glucose und in Rhemnose Hyssopp-Pflanzen vor (einzelne Namen der Pflanzen bei Oesterle und Wander). Diosmetin wird bei der Einwirkung von Kalilauge in Acetovanillon (1-Aceto-3-oxy-4-methoxybenzol), Isovanillinsäure (3-Oxy-4-methoxybenzol-1-carbonsäure) und Phloroglucin gespalten, auch läßt es sich zu Luteolin entmethylieren. Die Synthese¹ gelingt aus Phloracetophenon und O-Benzylisovanillinsäure.

Ein weiteres Glucosid des Diosmetin ist der Oxyapiinmethylether, das 7-Apioseglucosid², welches nicht isoliert wurde, sondern nur durch die Spaltstücke nachgewiesen sein soll.

Chrysoeriol³ (I), C₁₆H₁₂O₆, 5-7-4'-Trioxy-3'-methoxyflavon, gelbe Nadeln vom Smp. 324—325°, ist in den Blättern (Yerba Santa) der kalifornischen Hydrophyllacea Eriodictyon glutinosum Benth. enthalten. Die Synthese gelingt aus Phloracetophenon und o-Benzylvanillinsäure (3-Methoxy-4-oxybenzol-1-carbonsäure).

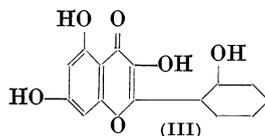
Zur Gewinnung benutzt man einen alkoholischen Extrakt der Blätter, der auf umständliche Weise gereinigt werden muß.



Lotoflavin⁴ (II), C₁₅H₁₀O₆, 5-7-2'-4'-Tetraoxyflavon, gelbe Platten, die bei 300° schwarz werden, ist in dem Glucosid Lotusin, C₂₈H₃₁O₁₆N, hellgelbe Nadeln, enthalten, das im Saft von Lotus arabicus vorkommt. Das Glucosid ist das 7-Maltosecyanhydrin und zerfällt in Maltose, Blausäure und Lotoflavin; letzteres gibt bei der Spaltung Phloroglucin und β-Resorcylsäure, (2-4-Dioxybenzol-1-carbonsäure), die Synthese geht von Phloracetophenon-4-6-dimethylether und 2-4-Dimethoxybenzoesäuremethylester über das 2-Oxy-4-6-2'-4'-tetramethoxy-benzoylacetophenon.

Zur Gewinnung extrahiert man mit Methylalkohol. 1 kg getrocknete Blüten liefern 25 g Lotusin, das man hydrolysiert.

Datisctin⁵ (III), C₁₅H₁₀O₆, 3-5-7-2'-Tetraoxyflavon, gelbe Nadeln vom Smp. 276°, ist in den Wurzeln, Blättern und Zweigen von Datisca cannabina als Glucosid Datiscin, C₂₇H₃₀O₁₅ Nadeln oder Blättchen vom Smp. 192 bis 193°, enthalten. Das Glucosid zerfällt in Rutinose (Disaccharid aus Glucose und Rhamnose) und Datisctin. Die Alkalisplaltung des letzteren liefert Salicylsäure, die Spaltung mit Brom in Eisessiglösung



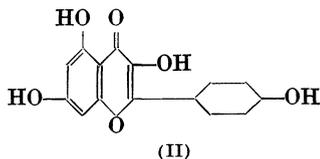
¹ Lovecy, Robinson, Sugawawa: J. chem. Soc. Lond. 1930, 817. — ² Rupe, Schaerer in Klein: Handbuch der Pflanzenanalyse, III, 2, S. 863. — ³ Tutin, Clever: J. chem. Soc. Lond. 95, 81 (1909). — Oesterle: Arch. Pharmaz. 256, 119 (1918). — ⁴ Dunstan, Henry: Proc. roy. Soc. Lond. 68, 374 (1901); Chem. News 84, 26 (1901). — Cullinane, Algar, Ryan: Sci. Proc. roy. Dublin. Soc. 19, 77 (1928). — ⁵ Braconnot: Ann. Chim. (2) 3, 277 (1816). — Stenhouse: Liebigs Ann. 98, 167 (1856). — Schunck, Marchlewski: Liebigs Ann. 277, 261 (1893); 278, 351 (1894); Charaux: C. r. Acad. Sci. Paris 180, 1419 (1925). — Korczyński, Marchlewski: Chem. Zbl. 1906 II, 1265; 1907 II, 700; Biochem. Z. 3, 295 (1907). — Leskiewicz, Marchlewski: Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 1599 (1914).

Tribromphloroglucin; die Synthese¹ gelingt aus ω -Methoxy-phloracetophenon und o-Methoxybenzoesäure.

Die vielen Widersprüche in der Literatur über das Datisctin erklären sich wohl so, daß es sich um zwei färbende Bestandteile handelt; denn es gelingt eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{15}H_{12}O_6$ (gelbe Nadeln vom Smp. 237°) abzutrennen, die beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure, mit starker Salpetersäure Pikrinsäure und mit verdünnter Salpetersäure 5-Nitro-2-oxybenzol-1-carbonsäure liefert. Es sind zwei Hydroxylgruppen vorhanden, die Entmethylierung führte zu einer gelben Verbindung $C_{13}H_8O_6$ vom Smp. 260°, für welche die Formel eines Tetraoxyxanthon (I) in Frage kommt, so daß es sich um ein Dimethoxyderivat dieser Verbindung handeln könnte. Allerdings scheint die Untersuchung alter Präparate von Schunck vom Smp. 237° auf Galangin zu deuten. Datisctin wurde zum Gelbfärben von Seide benutzt.

Zur Darstellung geht man von einem Alkoholauszug der Wurzel aus. Ausbeute etwa 4%.

Kämpferol (II), $C_{15}H_{10}O_6$, 3-5-7-4'-Tetraoxyflavon, gelbe Nadeln vom Smp. 276—278°, findet sich in Form von Glucosiden, so in Robinia pseudacacia als Robinin $C_{33}H_{40}O_{15}$, gelbe Nadeln vom Smp. 196—197°, welches ein Trisaccharid², nämlich das 3-Robinosid aus Robinose, spaltbar in 1 Mol Galactose und 2 Mol Rhamnose darstellt. Ferner findet Kämpferol sich an Rhamnose gebunden in Rosa multiflora als Multiflorin



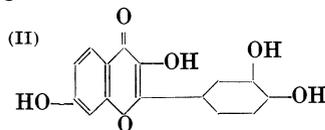
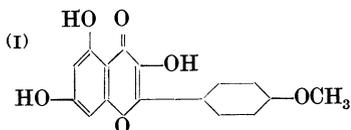
$C_{27}H_{30}O_{15}$, gelbe Nadeln vom Smp. 147—170° (unscharf). Dieses Rhamnoglucosid wird in Japan unter dem Namen Eijitsu³ als Abführmittel verwandt. Ein Rhamnosid ist auch in den Blüten von Acacia-Arten⁴ vorhanden. Weitere Glucoside sind: Kämpferin, $C_{27}H_{30}O_{16}$, gelbe Nadeln vom Smp. 185—186° mit 2 Mol Glucose aus Cassia angustifolia⁵ ein, Glucosederivat aus Hortensiablüten, ferner Kämpferitrin (Indigogelb) aus dem Färberknöterich und Indigofera arrecta, das ein 3-Rhamnosid $C_{27}H_{30}O_{14}$, farblose Nadeln vom Smp. 201—203° ist. Ferner findet sich Kämpferol in Delphinium consolida, Prunus spinosa, in den Sennesblättern, in den Beeren von Rhamnus catharticus auch als Beimengung im Indigo.

Kämpferol zerfällt bei der Spaltung in Phloroglucin und p-Oxybenzoesäure. Zur Synthese⁶ wurde Phloracetophenon-dimethyläther und Anisaldehyd verwandt.

Zur Darstellung wird der käufliche Extrakt der Blüten von Delphinium consolida benutzt.

¹ Bargellini, Peratoner: Gazz. chim. **49** II, 64 (1919). — Kalf, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **127**, 1968 (1925). — ² Charaux: Bull. Soc. Chim. biol. Paris **8**, 915 (1926). — Sando: J. biol. Chem. **94**, 675 (1931/32). — ³ Kondo, Iwamoto, Kuchiha: J. pharmac. Soc. Jap. **49**, 35 (1929). — Kondo, Endo: J. pharmac. Soc. Jap. **49**, 182 (1929). — ⁴ Petrie: Biochemic. J. **18**, 957 (1924). — ⁵ Tutin: J. chem. Soc. Lond. **103**, 2006 (1913). — ⁶ v. Kostanecki, Lampe, Tambor: Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 2096 (1904).

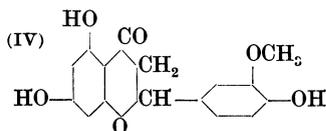
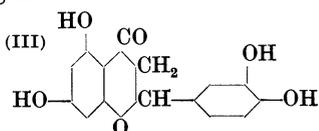
Kämpferid (I), $C_{16}H_{12}O_6$, 3-5-7-Trioxy-4'-methoxyflavon, gelbe Nadeln vom Smp. 227—229°, ist in der Galangawurzel, dem Rhizom von *Alpinia officinarum* aufgefunden worden. Man kann es aus dem käuflichen alkoholischen Extrakt der Galangawurzel erhalten.



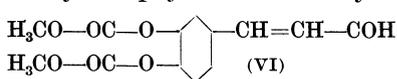
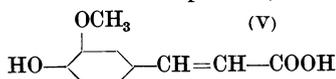
Fisetin¹ (II), $C_{15}H_{10}O_6$, 3-7-3'-4'-Tetraoxyflavon, gelbe Prismen vom Smp. 330°. kommt als Fustintannid einer Glucosidgerbsäure, gelbliche Nadeln vom Zersetzungspunkt oberhalb 200° im Kernholz des Gerberbaumes (*Rhus cotinus*) und im Holze von *Quebracho colorado* vor. Nach Abspaltung der Gerbsäure erhält man Fustin $C_{36}H_{26}O_{14}$ (?), gelbliche Nadeln vom Smp. 218—219°, das leicht in Fisetin und einen Zucker zerfällt. Ein zweites Glucosid $C_{36}H_{30}O_{16}$ ist im Holz von Yellow Cedar (*Rhus rhodanthema*) enthalten, es bildet farblose Nadeln vom Smp. 215—217°.

Fisetin zerfällt in Resorcin und Protocatechusäure, die Synthese² geht vom Resacetophenon-äthyläther und Veratrumaldehyd aus.

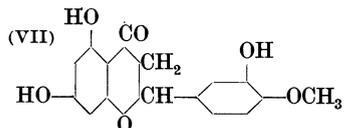
Die Hölzer kommen unter den Namen Fiset Holz, Fustik, junger Fustik, Fustel, ungarisches Gelbholz in den Handel, der mit Soda-lösung gewonnene Auszug in trockenem Zustande als Cotinin. Der Farbstoff wird in beschränktem Maßstabe in der Wollfärberei und zum Teil in der Lederfärberei für Orange und Scharlach benutzt. Die Färbungen sind ziemlich walk- und seifenecht, aber lichtunecht.



Eriodictyol³ (III), $C_{15}H_{12}O_6$, 5-7-3'-4'-Tetraoxyflavanon, farblose Nadeln vom Smp. 267°, kommt in einer Hydrocephylaceae Eriodictyon



glutinosum Benth. neben Homoeriodictyol $C_{16}H_{14}O_6$, dem 3'-Methyläther (IV), gelbliche Tafeln vom Smp. 224—225°, vor. Homoeriodictyol ist spaltbar in Phloroglucin und Ferulasäure (V).



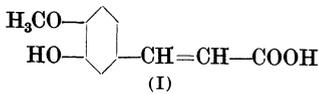
Eriodictyol wurde aus Phloroglucin und Dicarb-äthoxy-kaffeesäure (VI), Homoeriodictyol aus Phloroglucin und Carbäthoxyferulasäure aufgebaut.

Man gewinnt beide aus einem Alkoholauszug der Blätter.

Hesperitin⁴ (VII), $C_{16}H_{14}O_6$, 5-7-3'-Trioxy-4'-methoxyflavanon, gelbe Tafeln vom Smp. 226°, kommt in Citrusarten, so in Citronen und Orangen

¹ Literatur: Schultz: Farbstofftabellen, 7. Aufl., I, S. 626, Nr 1365. — ² v. Kostanecki, Lampe, Tambor: Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 784 (1904). — ³ Shinoda, Sato: J. pharmac. Soc. Jap. 49, 5, 7 (1929). — ⁴ Asahina, Shinoda, Inubuse: J. Soc. pharmac. Jap. 48, 29 (1928). — Asahina, Inubuse: J. pharmac. Soc. Jap. 49, 11 (1929). — King, Robertson: J. chem. Soc. Lond. 1931, 1704.

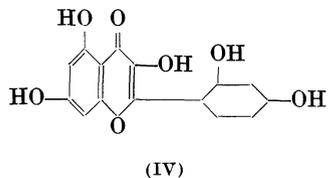
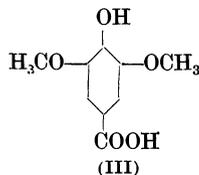
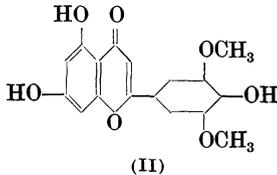
als Glucosid Hesperidin $C_{28}H_{34}O_{15}$, farblose Nadeln vom Smp. 252° , gebunden in 7-Stellung an Rhamnose vor. Bei der alkalischen Spaltung liefert Hesperitin Phloroglucin und Isoferulasäure (I). Die Synthese



steht noch aus. Zur Gewinnung geht man von unreifen bitteren Orangen aus, die mit kaltem Wasser extrahiert werden.

Pentaoxyflavone.

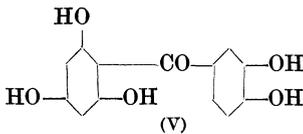
Tricin (II)¹, $C_{17}H_{14}O_7$, 5-7-4'-Trioxy-3'-5'-dimethoxyflavon, hellgelbe Nadeln vom Smp. 288° , findet sich im Khapliweizen *Triticum dicoccum*. Die Spaltung ergab Phloroglucin und Syringasäure (III). Das 5-7-3'-4'-5'-Pentaoxyflavon, welches den Namen Tricetin erhalten hat, wurde



synthetisiert aus 3-4-5-Trimethoxy-benzoesäureanhydrid und Phloracetophenon mit nachfolgender Entmethylierung. Eine weitere Synthese² führte vom Phloracetophenon und der O-Benzylsyringasäure schließlich zum Tricin. Tricin färbt hellgelbe Töne auf aluminiumgebeizter Wolle. Zur Darstellung dient der Alkoholauszug der Blätter.

Morin (IV)³, $C_{15}H_{10}O_7$, 3-5-7-2'-4'-Pentaoxyflavon, gelbe Nadeln vom Smp. 290° , ist der färbende Bestandteil des Gelbholzes von *Morus tinctoria* (Färbermaulbeerbaum) aus Amerika und Indien. Bei der Spaltung mit Alkali wurde Phloroglucin und β -Resorcyllsäure erhalten. Die Synthese⁴ gelingt aus Phloracetophenon-dimethyläther und 2-4-Dimethoxybenzaldehyd.

Man verwendet einen Extrakt für chromgebeizte Wolle, die Färbungen sind wasch- und walkecht, aber wenig lichtecht. Auf Baumwolle wird Morin für die Herstellung von Olive mit Alaun, Kupfer oder Eisen als Beize verwandt. Im Baumwolldruck benutzt man reines Morin (Kalikogelb).

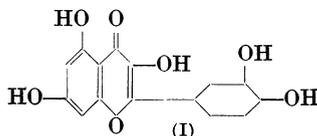


Als Begleiter des Morin im Gelbholze tritt Maclurin (Moringersäure) $C_{13}H_{10}O_6$, blaßgelbe Krystalle vom Smp. $220-222^{\circ}$ auf, das 2-4-6-3'-4'-Pentaoxybenzophenon (V),

welches durch seine Löslichkeit in heißem Wasser von Morin getrennt werden kann. Maclurin zerfällt beim Erhitzen mit Alkalien in Phloroglucin und Protocatechusäure, die Synthese gelingt aus Protocatechnitril und Phloroglucin⁵.

¹ Anderson, A. G. Perkin: J. chem. Soc. Lond. 1931, 2624. — Anderson: Canadian J. Res. 7, 285 (1932); 9, 80 (1933); vgl. auch Badhwar, Kang, Venkataraman: J. chem. Soc. Lond. 1932, 1107. — ² Gulati, Venkataraman: J. chem. Soc. Lond. 1933, 942, 1644. — ³ Schultz: Farbstofftabellen, 7. Aufl., I, S. 627, Nr 1366. — ⁴ Erste Synthese: v. Kostanecki, Lampe, Tambor: Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 625 (1906). — ⁵ Hoesch, v. Zarzecki: Ber. dtsh. chem. Ges. 50, 462 (1917).

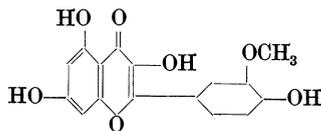
Quercetin (I)¹, C₁₅H₁₀O₇, 3-5-7-3'-4'-Pentaoxyflavon, gelbe Kry-
stalle vom Smp. 316—317⁰ gehört zu den verbreitetsten Farbstoffen.
Es kommt in vielen Pflanzen vor, genannt
seien Roßkastanie, Weinlaub, Hopfen, Tee,
Sumach, rote Rose, Zwiebelschalen und die
zur technischen Gewinnung des Quercetin
dienende Färbereiche, *Quercus tinctoria*
aus Nordamerika.



An Glucosiden² sind bekannt: Quercitrin, C₂₁H₂₀O₁₁ (gelbe Nadeln
vom Smp. 182—185⁰), das 3-Rhamnosid in der Rinde von *Quercus*
tinctoria, ferner Isoquercitrin, C₂₁H₂₀O₁₂ (gelbliche Nadeln vom Smp.
217—219⁰), das 3-Glucosid in den Baumwollblüten neben Quercimeritrin
C₂₁H₂₀O₁₂ (gelbe Tafeln vom Smp. 247—249⁰) dem 7-Glucosid. Incar-
natrin³, C₂₁H₂₀O₁₂ (gelbe Nadeln vom Zersetzungspunkt 242—245⁰),
soll ein weiteres Glucosid sein, das in *Trifolium incarnatum* enthalten
ist, ebenso ein solches aus *Ambrosia artemisifolia*⁴ (gelbe Nadeln vom
Smp. 228—229⁰). Rutin⁵ (Sophorin, Osyritrin, Violaquercitrin, Myrti-
colorin, Globulariacitrin) C₂₇H₃₀O₁₆ (hellgelbe Nadeln vom Smp. 180 bis
190⁰), ist das 3-Rutinosid (Rutinose zerfällt in Rhamnose und Glucose)
unter anderem in den Blütenknospen von *Sophora japonica*, in der Gar-
tenraute *Ruta graveolens*, in den Blütenknospen von *Capparis spinosa*, in
Escholtzia californica Cham., in Hollunderblüten⁶ (*Sambucus canadensis*)
in den beblätterten Stengeln der Umbellifere *Bupleurum falcatum*⁷,
auf den Tomatenstengeln⁸. Quercetin zerfällt bei der Kalischmelze in
Phloroglucin und Protocatechusäure. Synthetisch⁹ wird es aus Phlor-
acetophenon-dimethyläther und Veratrumaldehyd erhalten.

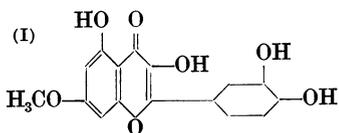
In der Färberei, mehr noch in der Druckerei dient der Quercitron-
extrakt¹⁰ (Quercitron heißt die Rinde der Färbereiche) unter dem Namen
Flavin. Quercitrin gibt grüngelbe Töne gegenüber den orangeroten des
Quercetin. Die chinesischen Gelbbeeren sind die oben erwähnten
Blütenknospen von *Sophora japonica*, die zum Färben der gelben Manda-
rinengewänder dienten. Das in ihnen enthaltene Rutin zersetzt sich
nicht beim Färben. Man erhält auf tonerdegebeizte Wolle ein braun-
gelbes Orange. Zur Darstellung von Quercetin dient der Alkoholauszug
des Quercitrons.

Isorhamnetin ist der 3'-Methyl-
äther C₁₆H₁₂O₇, gelbe Nadeln vom Smp.
305⁰, der im Asbarg, den Blüten und
Blütenstengeln von *Delphinium zaili*, in
Senneblättern und in der *Typha angu-*
stata aufgefunden wurde. Zur Darstellung wird Asbarg mit Wasser aus-
gezogen.



¹ Schultz: Farbstofftabellen, 7. Aufl., I, S. 628—629, Nr 1367 und 1368. —
² Über die Lage des Zuckerrestes: Attree, A. G. Perkin: J. chem. Soc. Lond.
1927, 234; Glucoside: Zemplén, Csürös, Gerecs, Aczél: Ber. dtsh. chem.
Ges. 61, 2486 (1928). — ³ Rogerson: J. chem. Soc. Lond. 97, 1004 (1910). —
⁴ Heyl: J. amer. chem. Soc. 41, 1285 (1919). — ⁵ Sando, Bartlett: J. biol.
Chem. 41, 495 (1920). — ⁶ Sando, Lloyd: J. biol. Chem. 58, 737 (1924). —
⁷ Rabaté: Bull. Soc. Chim. biol. Paris 12, 974 (1930). — ⁸ Blount: J. chem.
Soc. Lond. 1933, 1528. — ⁹ Vgl. auch Allan, Robinson: J. chem. Soc. Lond.
1926, 2334. — ¹⁰ Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 5, S. 142.

Rhamnetin, ist der 7-Methyläther (I) $C_{16}H_{12}O_7$, citronengelbes Pulver, als Glucosid Xanthorhamnetin, ein 3-Trirhamnosid $C_{34}H_{42}O_{20}$,



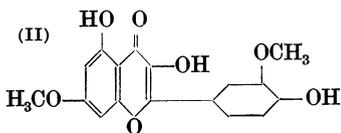
goldgelbe Nadeln, in den Beeren von Wege- und Kreuzdornen (Rhamnusarten), den Gelb- oder Kreuzbeeren oder persischen Beeren enthalten. Die besten Beeren ¹ stammen von *Rhamnus saxatilis*, *amygdalinus* und *oleides* (Türkei und

Persien). Der Farbstoff ist als Kreuzbeerenextrakt im Handel, man benutzt ihn in der Baumwolldruckerei als gelblichbraunen Chromlack. Auch auf Wolle erhält man mit Zinn- und Tonerdebeize orange und gelbe Töne.

Zur Darstellung werden die Kreuzbeeren mit Wasser ausgezogen.

In *Tamarix africana* und *Tamarix gallica* ist neben Ellagsäure ein Quercetinmonomethyläther $C_{16}H_{12}O_7$ (gelbe Nadeln, Acetylderivat vom Smp. 169—171°) unbekannter Konstitution ² enthalten. Er besitzt eine Methoxygruppe und gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoff Quercetin.

Rhamnazin ist der 7-3'-Dimethyläther (II) $C_{14}H_{14}O_7$, gelbe Nadeln vom Smp. 214—215°; er begleitet das Rhamnetin in den Kreuzbeeren.

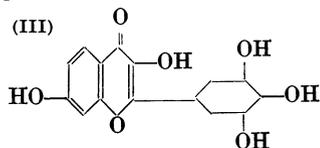


Isorhamnetin und Rhamnetin unterscheiden sich von Quercetin und Rhamnazin nicht nur durch die Farbton sondern auch durch die geringere Färbekraft. Beide besitzen eine Methoxygruppe in 3'-Stellung, wodurch die o-Stellung zweier

freien Hydroxylgruppen beseitigt ist. Rhamnazin färbt orangegelb auf Tonerdebeize.

In den Blättern der Bärentraube *Arctostaphylos uva ursi* ist ein gelber Farbstoff ³, $C_{15}H_{10}O_7$, der wie Quercetin beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin und Protocatechusäure gibt; er unterscheidet sich aber von ihm dadurch, daß er sich in Alkohol mit tiefgrüner Farbe löst.

Robinetin (III) ⁴, $C_{15}H_{10}O_7$, 3-7-3'-4'-5'-Pentaoxyflavon, grünlichgelbe Nadeln vom Zersetzungspunkt 325—330°, findet sich im Holze von *Robinia pseudacacia*, ebenso in *Gleditschia monosperma*. Die Spaltung des Pentamethylderivates ergibt Gallussäuretrimethyläther und Fisetoldimethyläther.



Die Synthese des Farbstoffes gelingt aus ω -Methoxyresacetophenon und Trimethylgallussäure mit folgender Entmethylierung. Der Farbstoff färbt Baumwolle auf Aluminiumbeize braunorange.

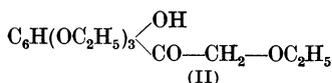
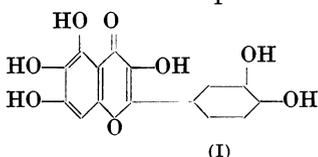
Man gewinnt ihn aus dem Alkoholextrakt des gemahlenden Holzes von *Robinia pseudacacia*.

¹ Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 5, S. 137. — ² A. G. Perkin, Wood: J. chem. Soc. Lond. **73**, 374 (1898). — ³ A. G. Perkin: Proc. chem. Soc. Lond. **14**, 104 (1898). — ⁴ Schmid, Pietsch: Monatsh. Chem. **57**, 305 (1931). — Schmid, Padros: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1689 (1932). — Brass, Kranz: Cellulose-Chem. **12**, 173 (1931); Naturwiss. **20**, 672 (1932); Liebigs Ann. **499**, 175 (1932); Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1867 (1932). — Charlesworth, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **1933**, 268. — Gulati, Venkataraman: J. pract. Chem. (2) **137**, 294 (1933).

Tangeretin¹, C₂₀H₂₀O₇, ?-?-?-3-4'-Pentamethoxyflavon, farblose Nadeln vom Smp. 154⁰ findet sich in dem Preßsaft der Schalen von *Citrus nobilis deliciosa*. 5-Methoxygruppen sind nachgewiesen, es bildet ein Oxoniumsalz und liefert bei der Alkalisplaltung Anissäure.

Hexaoxyflavone.

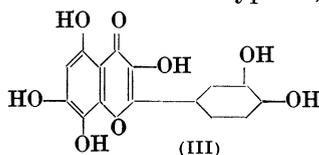
Quercetagetin (I), C₁₅H₁₀O₈, 3-5-6-7-3'-4'-Hexaoxyflavon, gelbe Nadeln vom Smp. 318—320⁰ unter Zersetzung, findet sich in den Blüten von *Tagetes patula*. Die Spaltung des Hexaäthyläther ergibt Diäthylproto-



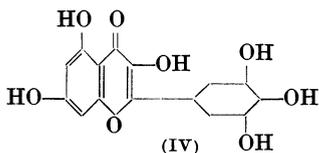
catechusäure und Quercetagol-tetraäthyläther (II). Die Synthese² gelingt aus 2-6-Dioxy- ω -3-4-trimethoxy-acetophenon und Veratrumsäure.

Zur Gewinnung benutzt man den Alkoholauszug der Blüten.

Gossypetin (III), C₁₅H₁₀O₈, 3-5-7-8-3'-4'-Hexaoxyflavon, gelbe Nadeln vom Smp. 310—314⁰, findet sich als Glucosid Gossypitrin, C₂₁H₂₀O₁₃, orangefelbe Nadeln vom Smp. 200—202⁰, neben Quercimeritrin in den Baumwollblüten. Die Spaltung des Hexamethyläther gibt Dimethylprotocatechusäure und ein Phenol Gossipitol-tetramethyläther. Die Synthese² gelingt aus 2-4-Dioxy- ω -3-6-trimethoxy-acetophenon und Veratrumsäure. Die Darstellung geschieht aus dem Alkoholextrakt der Baumwollblüten.



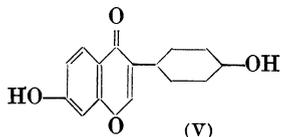
Myricetin (IV)³, C₁₅H₁₀O₈, 3-5-7-3'-4'-5'-Hexaoxyflavon, hellgelbe Nadeln vom Smp. 357—360⁰, kommt in den Blättern und der Rinde von *Myrica nagi* und verschiedenen Rhusarten als Glucosid Myricitrin C₂₁H₂₂O₁₃, einem 3-Rhamnosid (gelbe Blättchen vom Smp. 199—200⁰) an Rhamnose gebunden vor. Die Synthese gelingt aus ω -Methoxyphloracetophenon und Trimethyläthergallussäure mit nachfolgender Hydrolyse.



Zur Gewinnung geht man von dem wässrigen Auszug der Rinde von *Myrica nagi* aus.

Isoflavone.

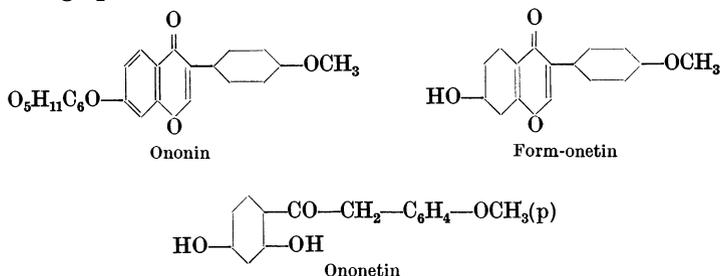
Daidzein (V), C₁₅H₁₀O₄, 7-4'-Dioxyisoflavon⁴ schwach gelbe Prismen vom Smp. 315—320⁰ ist in dem Glucosid Daidzin der Soja *hispida* (in Japan Daidzu), C₂₁H₂₀O₉, farblose Prismen vom Smp. 235⁰ als 7-Glucosid enthalten. Daidzein zerfällt bei der Alkalisplaltung in Ameisensäure und



¹ Nelson: *J. amer. chem. Soc.* **56**, 1392 (1934). — ² Baker, Nodzu, Robinson: *J. chem. Soc. Lond.* **1929**, 74. — ³ A. G. Perkin: *J. chem. Soc. Lond.* **81**, 208 (1902). — Kalff, Robinson: *J. chem. Soc. Lond.* **127**, 181 (1925). — Nierenstein: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **61**, 361 (1928). — Hattori, Hayashi: *Acta phytochim. (Tokyo)* **5**, 213 (1931). — ⁴ Walz: *Liebigs Ann.* **489**, 118 (1931).

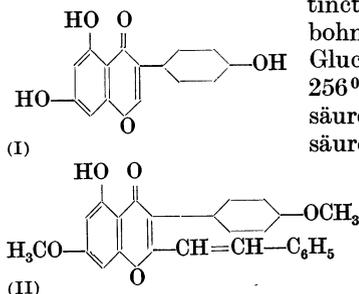
[2-4-Dioxy-phenyl]-[4'-oxybenzyl]-keton. Zur Synthese wird das Keton mit Ameisensäureester¹ umgesetzt.

Die Gewinnung erfolgt aus dem Methanolauszug der Sojabohnen. In der Pflanze *Ononis spinosa* ist das Glucosid Ononin² enthalten, das überwiegend aus dem 4-Methyläther des Daidzins besteht. Die Beimengung konnte noch nicht rein erhalten werden. Es zerfällt bei der sauren Hydrolyse in Form-onetin, das durch siedendes Barytwasser in Ononetin gespalten wird.



Form-onetin³ wurde aus [2-4-Dioxy-phenyl]-[4'-methoxybenzyl]-keton und Ameisensäureester synthetisiert. Onospin, das aus Ononin mit Barytwasser entsteht, besteht überwiegend aus [2-Oxy-4-d-glucosidoxyphenyl]-[4-methoxybenzyl]-keton.

Genistein⁴ (I) (Prunetol), $C_{15}H_{10}O_5$, 5-7-4'-Trioxy-isoflavon, farblose Nadeln vom Smp. 291—293⁰ ist enthalten im Färbeginster, *Genista tinctoria* neben Luteolin, ferner in den Sojabohnen *Soja hispida* als Genistein dem 7-Glucosid (gelbe Blättchen vom Smp. 254 bis 256⁰). Die Alkalisplaltung führt zu Ameisensäure, Phloroglucin und p-Oxyphenylessigsäure. Die Synthese gelingt aus 5-Oxy-7-4'-dimethoxy-2-styrylisoflavon (II) über die 2-Carbonsäure.



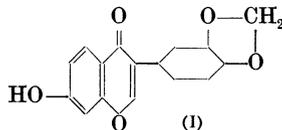
Zur Gewinnung geht man von dem wässrigen Auszug des Färbeginster aus und trennt von Luteolin. Man kann auch Sojabohnen als Ausgangsmaterial benutzen.

Der 7- oder 4-Methyläther ist das Prunetin^{4, 5}, $C_{16}H_{12}O_5$, farblose Nadeln vom Smp. 242⁰, als Glucosid Prunitrin $C_{22}H_{14}O_{11}$ in der Rinde einer *Prunus*art, die anscheinend mit *Prunus emarginata* und *Prunus*

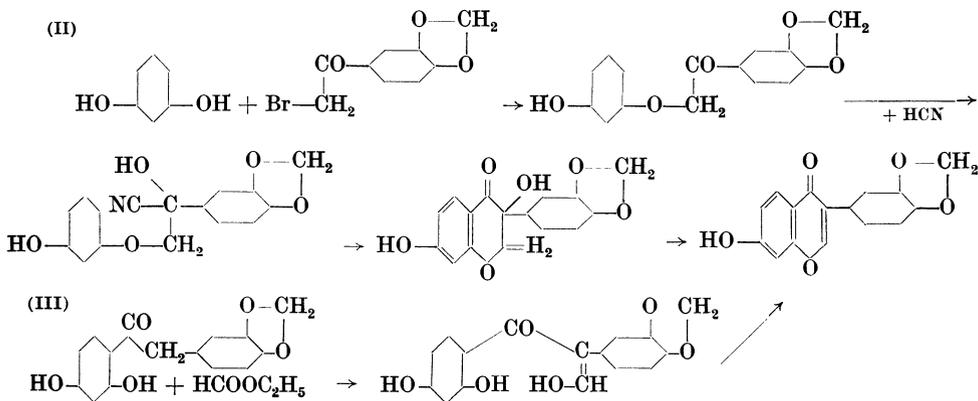
¹ Wessely, Kornfeld, Lechner: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 685 (1933); vgl. auch Baker, Robinson, Simpson: J. chem. Soc. Lond. **1933**, 274, wo die Synthese auf ein Isoflavonderivat aufgebaut ist; dort auch Angaben über Ononin. — ² Baker, Eastwood: J. chem. Soc. Lond. **1929**, 2897. — Wessely, Lechner: Monatsh. Chem. **57**, 395 (1931). — ³ Wessely, Kornfeld, Lechner: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 685 (1933). — Wessely, Lechner, Dinjaški: Monatsh. Chem. **63**, 201 (1933). — ⁴ Baker, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **127**, 1981 (1925); **1926**, 2713; **1928**, 3115. Identität mit Prunetol aus *Prunus serotina*: Baker, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **1926**, 2713. — Walz: Liebigs Ann. **498**, 118 (1931). — ⁵ Finnemore: Pharm. J. (4) **31**, 604 (1911). — Baker: J. chem. Soc. Lond. **1928**, 1022.

avium verwandt ist und sich an Stelle der Rinde von *Prunus serotina* im Handel findet. Zur Gewinnung kocht man einen wässrigen Auszug der Rinde mit Salzsäure.

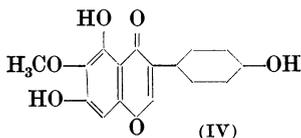
In der Soja *hispida* ist ein weiteres Dioxy-methoxy-isoflavonglucosid¹ D genannt, dessen Spaltung ein Dioxymethoxy-isoflavon $C_{16}H_{12}O_5$ farblose Nadeln vom Smp. 310° ergibt. Das letztere ist mittels Alkali aufspaltbar zu Ameisensäure und wahrscheinlich (2-3-Dioxyphenyl)-(??-oxy-methoxybenzyl)-keton. Möglicherweise ist ein weiteres Isoflavon E in der Mutterlauge von D enthalten.



Pseudo-Baptigenin² (I), $C_{16}H_{10}O_5$, 7-Oxy-3'-4'-methylenedioxyflavon, farblose Krystalle vom Smp. $298-299^{\circ}$, ist als Glucosid Pseudo-Baptisin $C_{28}H_{30}O_{14}$ ein 7-Rhamnoglucosid, farblose Krystalle vom Smp. $249-251^{\circ}$, in der Wurzel von *Baptisia tinctoria*, einer nordamerikanischen Papilionatae enthalten. Pseudo-Baptigenin zerfällt bei der Spaltung mit Alkalien in Ameisensäure und (2-4-Dioxyphenyl)-(3'-4'-methylenedioxybenzyl)-keton. Seine Konstitution ist bestimmt durch den Nachweis von 2 phenolischen Hydroxylgruppen und einer Carbonylgruppe; die Einwirkung von Salpetersäure liefert Styphninsäure, Kaliumpermanganat Piperonylsäure. Pseudo-Baptigenin wurde nach folgenden zwei Methoden synthetisiert:



Tectorigenin (IV)³, $C_{16}H_{12}O_6$, 6-Methoxy-5-7-4'-trioxy-isoflavon, hellgelbe Blättchen vom Smp. 227° , ist in dem Rhizom der in Japan heimischen *Iris tectorum* Max. als Glucosid Tectoridin $C_{22}H_{22}O_{11}$, Nadeln vom Smp. 258° , an Glucose gebunden enthalten. Die Spaltung ergibt Ameisensäure, p-Oxyphenylessigsäure und Iretol (1-3-5-Trioxy-2-methoxybenzol).



Zur Darstellung dient der Alkoholauszug der Rhizome.

¹ Walz: Liebigs Ann. 489, 118 (1931). — ² Späth, Schmidt: Monatsh. Chem. 53/54, 454 (1929). — Späth, Lederer: Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 743 (1930). — ³ Shibata: J. pharmac. Soc. Jap. 1927, 61. — Asahina, Shibata, Ogawa: J. pharmac. Soc. Jap. 48, 150 (1928).

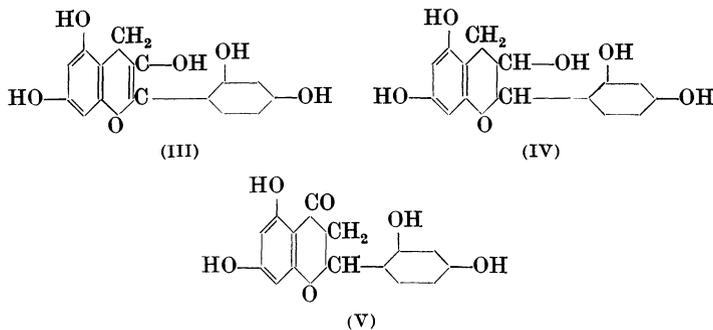
Irigenin (I)¹, C₁₈H₁₆O₈, 6-4'-5'-Trimethoxy-5-7-3'-trioxy-isoflavan, gelbe Tafeln vom Smp. 185⁰ ist in dem Glucosid Iridin², dem 7-Glucosid der *Iris germanica*, *pallida* und *florentina* C₂₄H₂₆O₁₃, farblose Nadeln vom Smp. 208⁰ enthalten. Irigenin zerfällt bei der Alkalisplaltung in Ameisensäure, Iretol (s. o. und Iridinsäure (3-Oxy-4-5-dimethoxy-phenyl-essigsäure). Es färbt etwas schwächer als die Flavone.

Zur Darstellung geht man von der im Handel befindlichen Florentine Orris Root aus.

Anhang.

Catechin³, C₁₅H₁₄O₆ ist in einer d-, l- und dl-Form bekannt. Die Rechtsform (d)-Form, findet sich im Gambir (II), dem Extrakt aus Blättern und Zweigen der malaiischen Liane *Uncaria gambir*. Die zwei asymmetrischen Kohlenstoffatome verursachen Diastereomerie, weitere Isomere sind d-, l- und dl-Epicatechin. l-Epicatechin findet sich im Holz vorderindischer Akazien; der eingedickte Saft heißt Catechin. Nur d-Catechin und l-Epicatechin scheinen in der Natur vorzukommen.

Cyanomaclurin⁴. Dieser Farbstoff ist der Begleiter des Morin im Jackbaum (*Atrocarpus integrifolia*). Er bildet farblose Prismen, die bei 290⁰ ohne zu schmelzen dunkel werden. Die Formel wurde von Perkin mit C₁₅H₁₂O₆ angegeben, neuerdings wird C₁₅H₁₄O₆ (Charlesworth, Chavan und Robinson) in Betracht gezogen. Bei der Kalischmelze entsteht Kresorecin und Kresorcincarbonsäure. Perkin schlug die Formel (III)



vor, neuerdings wird die Formel (IV)⁵ oder (V)⁶ zur Diskussion gestellt.

¹ Baker: J. chem. Soc. Lond. 1928, 1022; dort auch die ältere Literatur. — Baker, Robinson: J. chem. Soc. Lond. 1929, 152. — ² Shinoda, Sato: J. pharmac. Soc. Jap. 52, 139 (1932). — ³ Ausführliche Schilderung: Freudenberg in Klein: Handbuch der Pflanzenanalyse, III, 2, S. 392f. Zusammenstellung: Mason: J. Soc. Chem. Ind. 1928, T. 269. — ⁴ A. G. Perkin, Cope: J. chem. Soc. Lond. 67, 937 (1895). — A. G. Perkin: J. chem. Soc. Lond. 87, 715 (1905). — Freudenberg: Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 1416 (1920). — Pratt, Robinson: J. chem. Soc. Lond. 127, 1128 (1925). — Bhalla, Rây: J. chem. Soc. Lond. 1933, 288. — ⁵ Charlesworth, Chavan, Robinson: J. chem. Soc. Lond. 1933, 370. — ⁶ Mitter, Saha: J. Indian chem. Soc. 11, 257 (1934).

Eine Entscheidung konnte noch nicht getroffen werden. Die Trennung des Cyanomaclurin von Morin beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Bleisalze.

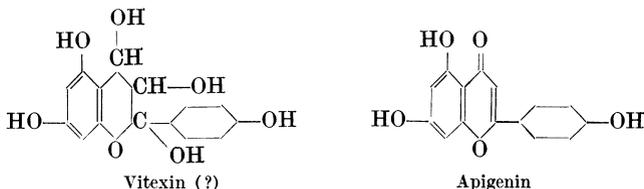
c) Noch nicht völlig in ihrer Konstitution aufgeklärte Farbstoffe von Flavoncharakter.

Vitexin und Homovitexin¹. Im Holze des *Vitex littoralis* des Puriribaumes von Neu-Seeland sind zwei Farbstoffe als Glucoside enthalten.

Für Vitexin wurde die Zusammensetzung $C_{15}H_{14}O_7$ angenommen, später wurde es auf Grund einer vermuteten Beziehung zum Apigenin als ein sehr beständiges Glucosid des Apigenin der Formel $C_{21}H_{20}O_{10}$ aufgefaßt, weitere Arbeiten von Barger² machen aber die ursprüngliche Formel $C_{15}H_{14}O_7$, für welche eine Molekulargewichtsbestimmung beigebracht ist, wahrscheinlicher. Barger fand nämlich, daß im Zellsaft der Epidermiszellen der Blätter von *Saponaria officinalis*, des Seifenkrautes, eine Substanz enthalten ist, welche er Saponarin nannte und welche die Zusammensetzung $C_{21}H_{24}O_{12}$ hat. Bei der Verseifung dieses Glucosides entstehen Glucose, eine amorphe Substanz (Saponaretin, s. unter Homovitexin) und Vitexin.

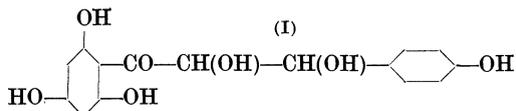
Das auf beiden Wegen erhaltene Vitexin vom Smp. 260° (Barger) bzw. $264\text{--}265^{\circ}$ (Perkin) besteht aus gelben Prismen oder Nadeln, sein Acetylderivat, das offenbar 5 Acetylgruppen enthält, bildet Nadeln vom Smp. $257\text{--}258^{\circ}$. Vitexin löst sich in Alkalien mit hellgelber Farbe.

In der Kalischmelze liefert Vitexin Phloroglucin, p-Oxybenzoesäure und Essigsäure, beim Kochen mit Kalilauge p-Oxy-acetophenon. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht 1-Oxy-3-5-dinitrobenzol-4-carbonsäure, Pikrinsäure und eine Verbindung $C_{15}H_6O_5(NO_2)_4$ vom Smp. $239\text{--}241^{\circ}$, welche wahrscheinlich identisch mit Tetranitro-apigenin ist. Aus der Formel und den Befunden beim Abbau wie bei der Nitrierung folgert Barger, daß Vitexin, welches sich in der Summenformel um 2 Mol H_2O vom Apigenin unterscheidet, zwei Hydroxylgruppen mehr als Apigenin im Pyronringe besitzt, wodurch die Bildung von p-Oxybenzoesäure und Tetranitro-apigenin verständlich wird:

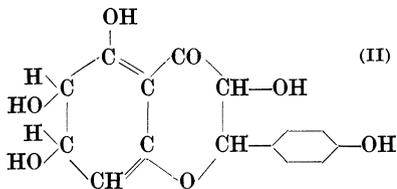


¹ A. G. Perkin: J. chem. Soc. Lond. **73**, 1019 (1898); Proc. chem. Soc. Lond. **16**, 44 (1900); J. chem. Soc. Lond. **77**, 422 (1900). — ² Barger: Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 1296 (1902); Chem. News **90**, 183 (1904); J. chem. Soc. Lond. **89**, 1210 (1906); dort auch die ältere Literatur über Saponarin: Chem. News **104**, 139 (1911).

Auch könnte die Formel eines Chalkonderivates in Betracht kommen (I):



Dem steht entgegen, daß die Formeln 6 Hydroxylgruppen aufweisen, während Vitexin nur 5 Acetylgruppen aufnimmt. A. G. Perkin hat



Barger deshalb brieflich eine Formel vorgeschlagen, welche einen reduzierten Phloroglucinkern enthält (II). Homovitexin besitzt die Zusammensetzung $C_{16}H_{16}O_7$ oder $C_{18}H_{18}O_8$ und bildet gelbe Nadeln vom Smp. 245—246°. Es enthält keine Methoxygruppe, liefert bei

der Kalischmelze Phloroglucin und p-Oxybenzoesäure und ist vielleicht mit Saponaretin identisch.

Vitexin wie Homovitexin färben auf gebeizter Wolle wie Baumwolle ein reines aber schwaches Gelb ähnlich wie Apigenin. Zur Darstellung wird das gemahlene Holz mit der zehnfachen Menge Wasser 8 Stunden ausgekocht und der Auszug eingedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol erwärmt, vom ungelösten filtriert und wiederum abgedampft. In dem so erhaltenen orangefarbenen Harze befinden sich die Farbstoffe noch als Glucoside, die man durch Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure bei Zimmertemperatur spaltet. Die dabei ausgeschiedene halb feste Masse wird mit kochendem Alkohol behandelt, wodurch ein gelbes Krystallpulver entsteht, das mit Alkohol gewaschen wird, bis dieser farblos abläuft. Die Laugen enthalten das Homovitexin, welches durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wird. Das gelbe Krystallpulver wird durch Überführung in das Acetylderivat und Zersetzen des letzteren weiter gereinigt, es stellt das Vitexin dar.

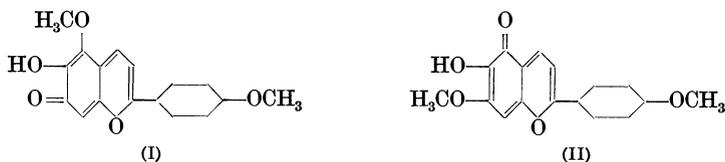
Scoparin¹. Der Farbstoff ist im Besenginster Spartium Scoparium neben Spartein enthalten. Für Scoparin war von Goldschmiedt die Formel $C_{20}H_{20}O_{10}$ vorgeschlagen, nach neueren Untersuchungen² stimmen die Analysen methylierter Verbindungen besser auf die Grundformel $C_{22}H_{22}O_{11}$. Der Farbstoff bildet gelbe Nadeln vom Smp. 202—219° (je nach dem Erhitzen), löst sich in Alkalien mit gelber Farbe und gibt ein Hexaacetylderivat vom Smp. 255—256°, ebenso ein Hexabenzoylderivat vom Smp. 158—160° und enthält eine Methoxygruppe; das entmethylierte Produkt wurde Scoparein (Norscoparin) genannt. Mit Hilfe von Diazomethan nimmt Scoparin zuerst drei, dann eine weitere also im ganzen vier, mit Methyljodid und Silberoxyd 8 Methylgruppen auf. Beim Kochen mit Alkali liefert Scoparin Vanillinsäure, Protocatechussäure, Phloroglucin und eine Verbindung $C_9H_{10}O_3$ vom Smp. 115°, die eine Methoxygruppe enthält und als 3-Methoxy-4-oxy-1-acetylbenzol anzusprechen ist.

¹ Stenhouse: Liebigs Ann. 78, 15 (1851); dort die Formel $C_{21}H_{22}O_{10}$. — Hlasiwetz: Liebigs Ann. 138, 190 (1866). — Goldschmiedt, v. Hemmelmayr: Monatsh. Chem. 14, 202 (1893); 15, 316 (1894). — A. G. Perkin: Proc. chem. Soc. Lond. 15, 123 (1899); J. chem. Soc. Lond. 73, 1030, Anm. (1898); 77, 423 (1900). — ² Herzig, Tiring: Monatsh. Chem. 39, 253 (1918).

Für die Gegenwart eines Zuckermoleküls sprechen keine Anzeichen. Perkin hielt Scoparin für ein Methoxyvitexin, weil seine färberischen Eigenschaften sich mit denen des Vitexin decken. Diese Annahme ist aber vor den Untersuchungen von Barger über das Vitexin gemacht und erscheinen im Hinblick auf diese zweifelhaft.

Zur Darstellung dient ein wässriger Auszug der Pflanze, die Reinigung ist umständlich.

Chikarot. Der seltene Farbstoff, auch Crajura oder Carajura genannt, entstammt den Blättern der *Bignonia chika*, eines in Brasilien heimischen Baumes. Chikarot¹ enthält zwei Farbstoffe, Carajurin und Carajuron. Carajurin bildet rubinrote Nadeln vom Smp. 205—207°, hat die Formel $C_{17}H_{14}O_5$, liefert Oxoniumsalze und geht bei der Entmethylierung in Carajuretinjodid über, ein Tetraoxyflavylumsalz, dessen Synthese aus p-Acetylanisol und Antiarol-aldehyd (2-3-4-Trimethoxy-6-oxybenzaldehyd) gelang. Danach ist Carajuretin mit Scutellareinidin identisch und es ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit für Carajurin die Formel (I):



Formel II scheint nicht wahrscheinlich, weil eine Verbindung dieser Formel blaue Farbe haben sollte.

Carajuron bildet ein scharlachrotes mikrokristallines Pulver vom Symp. 183—186° und hat die Formel $C_{15}H_9O_5(OCH_3)$. Bei der Alkalisplaltung wurde p-Acetylanisol, bei der Destillation Geruch nach p-Oxybenzaldehyd nachgewiesen. Carajurin und Carajuron färben aluminiumgebeizte Wolle und Baumwolle stumpf braunrot, Carajuretin stumpf bräunlichorange.

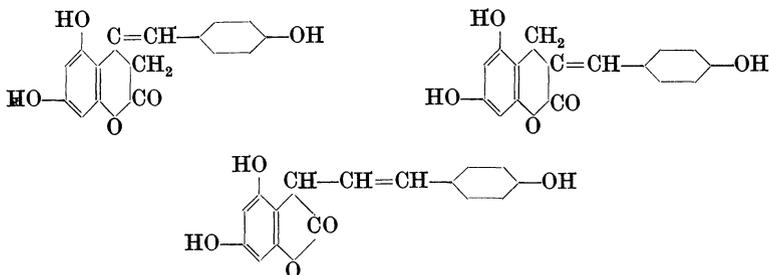
Der Farbstoff wird von den Indianern vom Rio Meta und Orinoco zur Hautbemalung verwandt. Man zieht die Blätter mit Wasser aus, versetzt den Auszug mit dem Pulver einer Aryane genannten Rinde, wodurch die Fällung des Farbstoffes bewirkt wird (wohl enzymatische Spaltung eines Glucosides). Der rote Kuchen ist unter dem Namen Carneru oder Vermillon americanum im Handel, er enthält 4% Farbstoff. Die Reinigung ist sehr langwierig.

Fukugetin². Der Farbstoff ist in der Rinde der *Garcinia spicata* oder *Xanthocymus ovalifolia* enthalten. Dem Fukugetin wurde ursprünglich von Perkin die Formel $C_{17}H_{12}O_6$ zuerteilt, später hat Shinoda auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen die Formel $C_{28}H_{20}O_{10}$ in Vorschlag gebracht, neuerdings $C_{25}H_{18}O_9$. Der Farbstoff besteht aus

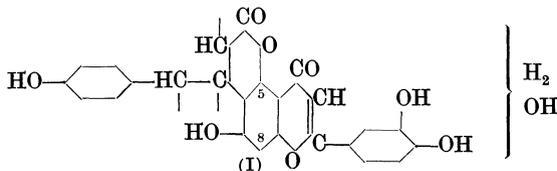
¹ Chapman, A. G. Perkin, Robinson: J. chem. Soc. Lond. 1927, 3015; ältere Arbeiten: A. G. Perkin: Proc. chem. Soc. Lond. 30, 212 (1914). — Holmes: Pharmac. J. 12, 595 (1901). — ² A. G. Perkin, Phipps: J. chem. Soc. Lond. 85, 56 (1904). — Shinoda: J. pharmac. Soc. Jap. 1926, Nr 535, 69; 1927, Nr 541, 35; 52, 167 (1932). Nitrofarbstoffe aus Fukugiflavin: Ito: Chem. Zbl. 1908 I, 1842.

gelben Krystallen vom Smp. 288—290°, löst sich in Alkalien wie in konz. Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe und enthält keine Methoxygruppe. Die Reduktion mit Magnesium und Salzsäure verwandelt ihn in einen rotvioletten Farbstoff, während ein Acetylderivat v. Smp. 272—273° diese Reaktion nicht mehr gibt, ein Zeichen, daß der Pyronring geöffnet wurde. Der Hexamethyläther vom Smp. 205—206° liefert bei der alkalischen Spaltung ein phenolisches Produkt, $C_{26}H_{28}O_{10}$, vom Smp. 202° und eine gelbe Verbindung, $C_{26}H_{26}O_9$, die mit Magnesium und Salzsäure Rotfärbung gibt, ferner Veratrumsäure und eine Säure vom Smp. 215 bis 216° mit violetter Eisenchloridreaktion. Die Alkalischmelze liefert Phloroglucin und Protocatechusäure. Wird Fukugetin selbst mit 50%iger Kalilauge in Wasserstoffatmosphäre erhitzt, so entstehen Essigsäure, Anhydrofukugetin $C_{19}H_{12}O_6$, Smp. höher als 300°, Fukugenetin $C_{19}H_{14}O_7$, Smp. 205°, Phloroglucin und Garcinol Smp. 308°, gelbe Nadeln von der Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_5$; letzteres enthält drei phenolische Hydroxylgruppen, eine Doppelbindung und einen Lactonring. Fukugetin oder Anhydrofukugetin geben mit 50%iger Kalilauge Essigsäure, 3,4-Dioxyacetophenon, Garcinol und eine Säure vom Smp. 198°.

Die Kalischmelze von Garcinol¹ liefert Phloroglucin und eine Säure vom Smp. 182°, die Oxydation des Trimethyläthers Anissäure. Für Garcinol kommen folgende Konstitutionsformeln in Betracht:



Man könnte daher annehmen, daß der Phloroglucinkern mit dem 3,4-Dioxyacetophenon, das ja bei der Spaltung des Fukugetin erhalten wurde, einen Flavanonring bildet und daß derselbe Phloroglucinkern ein Bestandteil des Garcinolmoleküles ist und kommt so für Fukugetin zu einer Formel (I):

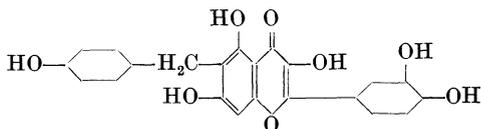


Die Stellung einer Doppelbindung und einer leicht abspaltbaren Hydroxylgruppe ist ungewiß. Stellung 8 muß frei sein, weil sonst die Umlagerung zu Fukugenetin nicht möglich ist. Murakami² hält Fukugetin

¹ Shinoda: J. pharmac. Soc. Jap. 53, 167 (1933). — ² Murakami: Proc. imp. Acad. Tokyo 8, 500 (1932); Chem. Zbl. 1934 II, 2394.

und Garcinin (s. d.) für Isomere der Formel $C_{22}H_{10}O_8$ und gibt die nebenstehende Konstitution:

Der Farbstoff wird aus der Rinde mit Wasser ausgezogen, die Lösung zur Zerstörung eines Glucosides mit Salzsäure gekocht, der Farbstoff mit Alkohol ausgezogen und gereinigt. Fukugetin wird in Japan als Fukugi — zum Färben von gelben Tönen gebraucht.

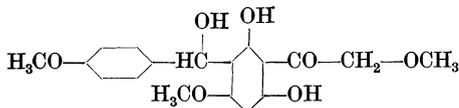


(Der in Stellung 6 stehende Rest könnte auch in Stellung 8 stehen; in diesem Falle wäre die obige Formel für Garcinin anzunehmen.)

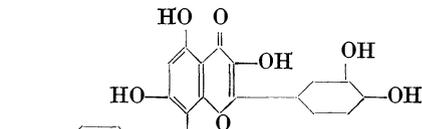
Garcinin. Der Farbstoff, Nadeln vom Smp. 254° , befindet sich neben Fukugetin in der Fukugirinde. Shinoda¹ hatte als Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_6$ oder $C_{16}H_{10}O_6$ angegeben. Die Lösung in Alkali ist gelb, in konz. Schwefelsäure rotviolett fluoreszierend. Das Tetra-acetylderivat hat den Smp. 153° , die Alkalischmelze liefert Phloroglucin und Protocatechusäure, die Reduktion mit Magnesium und Salzsäure einen rotvioletten Farbstoff. Aus dem nicht krystallinisch erhaltenen Methyläther wurde bei der Oxydation eine Säure vom Smp. 180° erhalten, das Filtrat zeigte die Reaktionen der m-Hemipinsäure. Die in der Abhandlung aufgestellte Formel eines Tetra-oxy-indeno-chromon² ist überholt, weil Shinoda³ jetzt den Farbstoff für Monoacetyl-fukugetin hält.

Im Gegensatz hierzu stehen Angaben von Murakami⁴, der Garcinin für isomer mit Fukugetin hält und beiden die Formel $C_{22}H_{16}O_8$ zuteilte. Garcinin liefert einen Pentamethyläther vom Zersetzungspunkt $141-142^{\circ}$, dessen Oxydation Veratrumsäure gab. Die Alkalisplaltung liefert ebenfalls Veratrumsäure, wenig Anissäure und ein phenolisches Produkt $C_{18}H_{20}O_7$, Smp. $156-159^{\circ}$, das 3 Methoxygruppen enthält und bei der Oxydation wieder Anissäure ergab. Die Konstitution des phenolischen Produktes wurde mit (I), die von Garcinin mit (II) angegeben.

Die Ausbeute an Farbstoff aus der Rinde betrug 0,45%.



(I)



(II)

(Der in Stellung 8 stehende Rest könnte auch in Stellung 6 stehen, siehe Fukugetin.)

Farbstoffe des Safflor. (Carthamin und Safflorgelb.) Safflor besteht aus den getrockneten Blüten der Färberdistel, *Carthamus tinctorius* aus der Familie der Cynarocephaleae, heimisch in Südasien und in fast allen Weltteilen angebaut. Man trocknet die Blüten oder entzieht ihnen sofort nach der Ernte durch Kneten mit Wasser das für die Färberei wertlose Safflorgelb. Der in der Pflanze enthaltene rote Farbstoff, das

¹ Shinoda: J. pharmac. Soc. Jap. 1927, Nr 541, 33; 1927, Nr 541, 35 (Beweis, das 3-Methyl-luteolin nicht mit Garcinin identisch ist). — ² Versuche zur Synthese einer solchen Verbindung: Robinson, Shah: J. chem. Soc. Lond. 1933, 610. — ³ Shinoda: J. pharmac. Soc. Jap. 52, 167 (1932). — ⁴ Murakami: Proc. imp. Acad. Tokyo 8, 500 (1932); Chem. Zbl. 1934 II, 2384.

Carthamin ist dagegen in Wasser schwer löslich und kann ihr mit verdünnter Sodalösung entzogen werden. Säuert man diese Lösung mit verdünnten Säuren an, so kann das gefällte Carthamin unmittelbar zum Färben benutzt werden. Reinere Produkte werden erhalten, wenn man den Farbstoff zuerst aus der schwach sauren Lösung auf Baumwolle aufziehen läßt, ihn durch Behandeln der so gefärbten Baumwolle mit Sodalösung wieder herunterlöst und erneut fällt.

Das so erhaltene Safflorcarmin kommt in Form einer dickflüssigen roten Brühe in den Handel, färbt Seide und Baumwolle unmittelbar in kirschroten Tönen an, die erhaltenen Färbungen sind aber gegen Licht und Luft wenig beständig und empfindlich gegen Alkali, Chlor und schweflige Säure. Rouge en tasses, en assiettes, en feuilles, ebenso mit Talk gemengte Fard de la chine (Schminke) sind Carthaminpräparate. Der Farbstoff ist durch die künstlichen Farbstoffe fast völlig verdrängt.

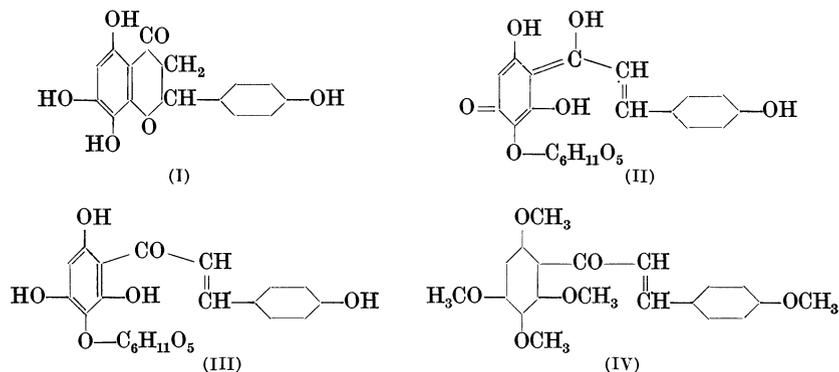
Über die Konstitution des Safflorgelb¹ ist wenig bekannt. Es kann aus dem wässrigen Auszug mit Bleiacetat gefällt werden. Das Bleisalz wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die Lösung unter Ausschluß der Luft eingedampft. Der Rückstand bildet eine amorphe Masse von sauren Eigenschaften. Er oxydiert sich an der Luft unter Bräunung und wird dabei teilweise in Wasser unlöslich. Schlieper gibt als Summenformel $C_{16}H_{20}O_{10}$ an. A. G. Perkin² glaubt aber, daß die Verbindung glucosidischen Charakter habe, weil sie nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure einen kristallisierten gelben Farbstoff an Äther in allerdings kleiner Menge abgibt.

Für Carthamin wurde ursprünglich von Schlieper die Summenformel $C_{14}H_{16}O_7$ angegeben, der Farbstoff als granatrotes Pulver¹ beschrieben. Später wurde die Reindarstellung durch Ausziehen mit Pyridin bewirkt (Ausbeute 0,3—0,6%) und so scharlachrote, prismatische Nadeln³ vom Smp. 228—230° erhalten. Danach kommt Carthamin die durch Molekulargewichtsbestimmung gestützte Zusammensetzung $C_{25}H_{24}O_{12}$ zu, es enthält keine Methoxygruppe; mit Salpetersäure entsteht Pikrinsäure, in der Kalischmelze p-Oxybenzoesäure. Beim Kochen mit Alkali wird p-Cumarsäure und p-Oxybenzaldehyd erhalten. Bei einer neueren Untersuchung von Kuroda⁴ wurde festgestellt, daß sich aus chinesischem Rohmaterial mit verdünnter Salzsäure eine weitere Verbindung Isocarthamin vom Smp. 228° gewinnen läßt. Carthamin und Isocarthamin liegen in Form von Glucosiden vor, sie spalten beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren ein Mol Glucose ab. Carthamin hat die Formel $C_{21}H_{22}O_{11}-H_2O$, Isocarthamin in frischem Zustande $C_{21}H_{22}O_{11} + 2 H_2O$ und geht allmählich in Carthamin über. Beim Erhitzen von Carthamin mit verdünnter Phosphorsäure wird Carthamidin, $C_{15}H_{12}O_6$, orangegelbe, sehr unbeständige Nadeln vom Smp. 218° (I) und Isocarthamidin $C_{15}H_{12}O_6$, gelbe Prismen vom Smp. 238° gebildet.

Die katalytische Reduktion von Carthamin ergab Hydrocarthamin, das bei der Alkalisplaltung in p-Oxyzimtsäure und ein Phenol zerfiel. Für Carthamin und Isocarthamin werden die Formeln (II) und (III)

¹ Schlieper: Liebigs Ann. 58, 357 (1846). — Malin: Liebigs Ann. 136, 117 (1865). — ² A. G. Perkin u. A. E. Everest: The natural organic colouring matters, S. 594. — ³ Kamataka, A. G. Perkin: J. chem. Soc. Lond. 97, 1415 (1910). — ⁴ Kuroda: Proc. imp. Acad. Tokyo 5, 32, 82, 86 (1929).

vom Chalkontypus aufgestellt, die im Einklang mit den Ergebnissen der verschiedenen Farbreaktionen und den Methylierungsprodukten stehen. Eine weitere Stütze für die Formeln wird in der Überführung von β -Acetylcarthamidin (Pentaacetylderivat von III ohne den Glucoseresst) mit

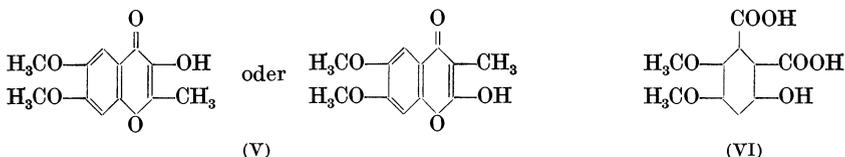


Dimethylsulfat in das 2-3-4-6-4'-Pentamethoxychalkon (IV) gesehen, das aus 2-3-4-6-Tetramethoxyacetophenon und p-Methoxybenzaldehyd synthetisiert¹ wurde

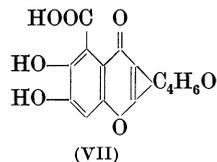
Centaureidin². Der Farbstoff, $C_{24}H_{16}O_8$, gelbe Nadeln vom Smp. 230°, befindet sich in der Wurzelrinde von *Centaurea Jacea*, der gemeinen Flockenblume als Glucosid Centaurein $C_{24}H_{26}O_{13}$, blaßgelbes Pulver vom Smp. etwa 168—175°. Das Glucosid spaltet sich in Glucose und den Farbstoff, der drei Methoxygruppen enthält und für ein Flavonderivat gehalten wird.

Zur Darstellung dient der Alkoholextrakt der Wurzeln (2,6 g Glucosid aus 100 g Wurzelrinde).

Citromycetin³. Aus konz. Kulturlösungen verschiedener Spezies von *Citromyces* wurde eine gelbe Verbindung isoliert, das Citromycetin



$C_{14}H_{20}O_7$, hellgelbe Nadeln vom Zersetzungspunkt 283—285°. Die Verbindung verhält sich wie eine zweibasische Säure. Sie gibt ein Diacetylderivat, farblose Nadeln vom Smp. 223—224°. Beim Kochen mit verdünnter Säure wird Kohlendioxyd abgespalten und es entsteht Citromycin, $C_{13}H_{10}O_5$, gelbe



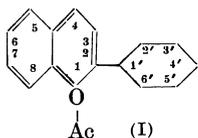
¹ Vgl. Bargellini, Zoras: Gazz. chim. **64**, 202 (1934). — ² Bridel, Charaux: C. r. Acad. Sci. Paris **175**, 833, 1168 (1922); J. Pharm. Chim. (7) **27**, 409 (1923); (7) **28**, 5 (1923). — ³ Raistrick: Philos. trans. roy. Soc. Lond. B **220**, 1 (1931) (XI. Hetherington u. Raistrick).

Nadeln vom Smp. 285—290°. Diese Verbindung verhält sich wie eine einbasische Säure. Kalilauge liefert mit Citromycetin wahrscheinlich 3-5-6-Trioxyphtalsäure. Hydrolyse von O-Dimethyl-citromycetin mit alkoholischem Kali liefert Dimethoxy-methyl-benzopyron (V) und Dimethoxy-oxyphthalsäure (VI). Auf Grund dieser Befunde wurde für Citromycetin die Formel (VII) in Vorschlag gebracht.

Kakaorot. Der Farbstoff¹ ist eine den Gerbstoffroten und Phlobaphenen ähnliche Verbindung, die sich in den nicht entfetteten Kakaobohnen zu 1,8—2% findet und ein amorphes rotes Pulver bildet. Bei der Alkalispaltung wird ein kleiner Teil gespalten; Essigsäure, Protocatechusäure und vermutlich 2-4-6-Trioxyl-1-3-dimethylbenzol wurden nachgewiesen. Es dürfte ein Derivat des 3'-4'-3-5-7-Pentaoxy-6-8-dimethyl-2-3-dihydroflavon von der Formel $(C_{34}H_{31}O_{13})_x$ vorliegen.

d) Pyryliumfarbstoffe (Anthocyane).

Man nennt die Farbstoffe, welche die roten, violetten und blauen Färbungen der Blüten, vieler Früchte zum Teil auch anderer Pflanzenbestandteile bedingen, Anthocyanine oder Anthocyane². In allen liegen



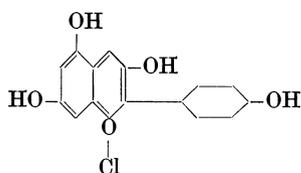
Abkömmlinge des 2-Phenylphenopyrylium³ vor (I) und zwar sind es in der Hauptsache Oxyderivate, seltener schwer zugängliche Aminoderivate, die in der Pflanze größtenteils als Glucoside⁴ vorhanden sind. Die Aglucone der Anthocyane nennt man Anthocyanidine. Bei den gelben Anthoxanthinen fand man, wie im vorhergehenden Abschnitt geschildert, Flavon- und Flavonolabkömmlinge. Lange Zeit hat man bei den Anthocyanen die in der Natur aufgefundenen Stoffe auf drei Grundtypen zurückführen können, die sämtlich in Stellung 3 eine Hydroxylgruppe besaßen, also alle dem Flavonoltypus entsprachen. Es sind dies die Typen Pelargonidin, Cyanidin und Delphinidin. Erst kürzlich wurde überraschenderweise ein in der Stellung 3 keine Hydroxylgruppe tragendes Anthocyan, das Gesnerin aufgefunden,

¹ Heiduschka, Bienert: J. pract. Chem. (2) 117, 262 (1927); (2) 119, 199 (1928). — ² Der Name ist aus Anthos und Kyanosis von Marquart (Marquart und Clamor, Die Farben der Blüten, Bonn 1835) gebildet. — Eine ältere Einzeldarstellung: Onslow: The Anthocyanine Pigments of Plants, 2. Aufl. Cambridge at the University Press 1925; ferner Wheldale: The Anthocyanine Pigments of Plants, Cambridge at the University Press. — ³ Willstätter, Everest: Liebigs Ann. 401, 189 (1913). — Willstätter: Liebigs Ann. 408, 1 (1915); 412, 113 (1916). — Zusammenfassender Vortrag: Willstätter: Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 2865 (1914); vgl. hierzu Willstätter, Schmidt: Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 1946 (1924): „Die Untersuchung der Blüten, Beeren- und Wurzelfarbstoffe ist ein Torso: die größer angelegte Arbeit ist nämlich durch den Kriegsausbruch unterbrochen und dann mit weitgehender Einschränkung unvollkommen zu Ende geführt worden.“ Um die weitere Untersuchung haben sich in erster Linie R. Robinson und Gertrud M. Robinson verdient gemacht durch Bestimmung der Bindungsweise der Zuckergruppen, Synthese der wichtigsten Anthocyane und Anthocyanidine, endlich Analyse der Pflanzen auf das Vorkommen der Anthocyane. Vgl. R. Robinson: Ber. dtsh. chem. Ges. 67, A, 85 (1934) (Vortrag) und R. Robinson, G. M. Robinson: Biochem. J. 25, 1687 (1931); 26, 1647 (1932). — ⁴ Über Vorkommen freier Anthocyanidine: Hadders, Wehmer in Klein: Handbuch der Pflanzenanalyse, III, 2, S. 988.

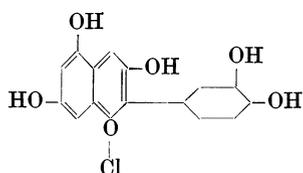
dessen Aglucon das Gesneridin¹ ist. Es ist ferner bei der roten Rübe ein stickstoffhaltiges Anthocyan, das Betanin² beobachtet worden, dessen Reindarstellung noch nicht gelungen; auch sein Anthocyanidin scheint sich durch sehr große Zersetzlichkeit auszuzeichnen. Ein ähnliches scheint in *Bougainvillaea*³ vorzukommen. Ferner sind abweichende Typen in *Celoria cristata* und *Atriplex hortensis*, in *Papaver alpinum*, *Papaver nudicaule*⁴ (gelbes Anthocyan) und in isländischem Mohn, in Bucheckern, der Eibe, dem Schwarzdorn und in *Peltogynum*arten beobachtet worden⁵.

So sind denn vier Grundtypen sicher bekannt: ein Trioxy-, ein Tetraoxy-, ein Pentaoxy- und ein Hexaoxy-flavyliumderivat mit Namen Gesneridin, Pelargonidin und Delphinidin; vom Cyanidin leitet sich ein Methoxyderivat ab, das Paeonidin, vom Delphinidin drei Methoxyderivate Petunidin, Malvidin (Syringidin) und Hirsutidin, die in der Natur gefunden wurden.

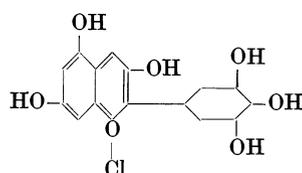
Die wichtigsten Grundtypen sind die drei folgenden:



Pelargonidinchlorid =
3-5-7-4'-Tetraoxy-flavyliumchlorid

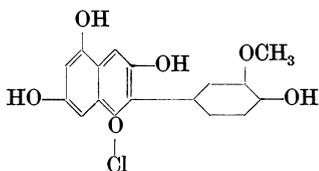


Cyanidinchlorid =
3-5-7-3'-4'-Pentaoxy-flavyliumchlorid

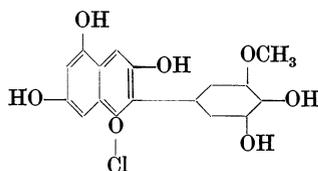


Delphinidinchlorid = 3-5-7-3'-4'-5'-
Hexaoxy-flavyliumchlorid

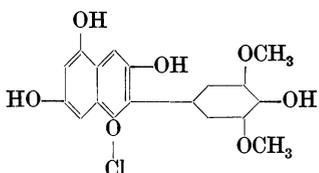
Von ihnen leiten sich ab:



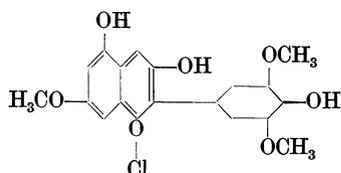
Paeonidinchlorid =
3-5-7-4'-Tetraoxy-3'-methoxy-flavyliumchlorid



Petunidinchlorid = 3-5-7-4'-5'-Pentaoxy-
3'-methoxy-flavyliumchlorid



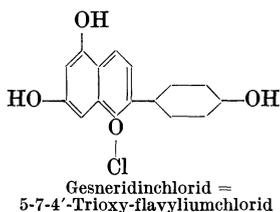
Malvidinchlorid (Syringidinchlorid) = 3-5-7-4'-
Tetraoxy-3'-5'-dimethoxy-flavyliumchlorid



Hirsutidinchlorid = 3-5-4'-Trioxy-
7-3'-5'-trimethoxy-flavyliumchlorid

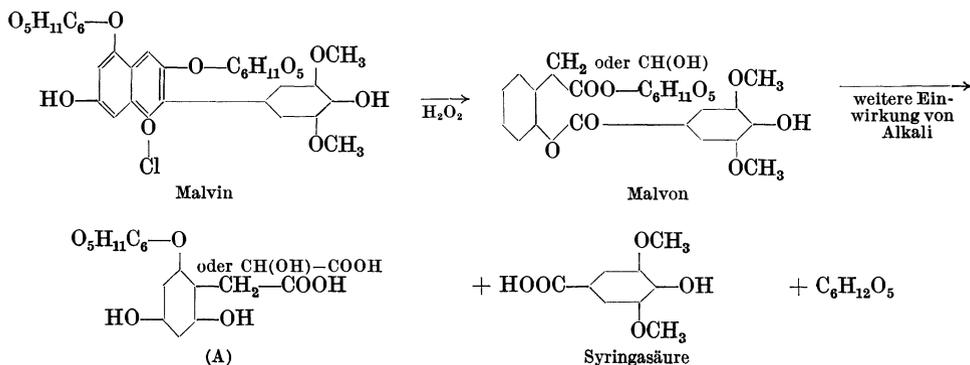
¹ G. M. Robinson, R. Robinson: *Nature* (Lond.) **130**, **21** (1932); *Biochemic. J.* **26**, 1647 (1932). — ² Schudel: *Diss. Zürich* 1918 (ausgeführt mit Willstätter). — ³ G. M. Robinson, R. Robinson: *Biochemic. J.* **26**, 1647 (1932). — ⁴ Robinson: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **67** A, 103 (1934). — ⁵ G. M. Robinson, R. Robinson: *Nature* (Lond.) **130**, 21 (1932); *Biochemic. J.* **27**, 206 (1933).

Es folgt noch als besondere Grundform:



Die Farbstoffe sind hier als Chloride geschrieben, weil sie meist in dieser Form isoliert werden, während sie in der Pflanze wohl an Pflanzensäuren gebunden vorkommen. Die Abscheidung der Anthocyane aus den Pflanzen gelingt auf Grund der Schwerlöslichkeit ihrer Oxoniumsalze mit Pikrinsäure¹, Chlorwasserstoffsäure usw.; für die einzelnen Farbstoffe gibt es genaue Vorschriften². Häufig enthält dieselbe Pflanze Mischungen von Anthocyanen, die Trennung ist dann nicht ganz einfach. Die Hydrolyse³ der Anthocyane zu den zuckerfreien Farbstoffen gelingt durch kurzes Kochen des Farbstoffes mit Salzsäure oder in Sonderfällen mit Alkalien. Neuerdings sind eingehende Vorschriften⁴ angegeben worden, um die Untersuchung eines frischen Pflanzenteils auf Anthocyane bzw. Anthocyanidine mit größter Sicherheit und Schnelligkeit durchführen zu können.

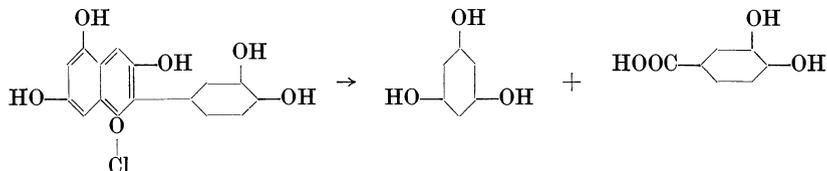
Die Konstitutionsermittlung⁵, die zu den oben vorweggenommenen Formeln geführt hat, ist durch Abbau erfolgt. Anthocyane⁶ wie Anthocyanidine, welche im Phenylrest keine benachbarten freien Hydroxylgruppen enthalten, lassen sich mit Hilfe 15%iger Wasserstoffsperoxyd-lösung abbauen, so ist ein solcher Abbau z. B. bei Malvin durchgeführt:



¹ Willstätter, Schudel: Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 782 (1918). — ² Vgl. z. B. Willstätter, Mieg: Liebigs Ann. **408**, 123 (1915). — Willstätter, Nolan: Liebigs Ann. **408**, 137 (1915). — Willstätter, Zollinger: Liebigs Ann. **408**, 83 (1915); **412**, 195 (1916). — Karrer, Widmer: Helvet. chim. Acta **10**, 9, 69 (1927). — ³ Vgl. z. B. Willstätter, Everest: Liebigs Ann. **401**, 226 (1913). — Willstätter, Mieg: Liebigs Ann. **408**, 75 (1915). — Karrer, Widmer: Helvet. chim. Acta **10**, 72 (1927). — ⁴ G. Robinson, R. Robinson: Biochemic. J. **25**, 1687 (1931); **26**, 1647 (1932); **27**, 206 (1933). Es erscheint zwecklos, einzelne Vorschriften zur Darstellung von Anthocyanen und Anthocyanidinen im Auszug zu geben, da die genaue Befolgung notwendig ist. Zum Ausgleich ist die Literatur sehr sorgfältig zusammengestellt. — ⁵ Über die Verhältnisse bei der Absorption: Karrer in Klein: Handbuch der Pflanzenanalyse, III, 2, S. 956 und Hayashi: Acta phytochim. (Tokyo) **7**, 117 (1933). — ⁶ Karrer, Widmer, Helfenstein, Hürlimann, Nievergelt, Monsarrat-Thoms: Helvet. chim. Acta **10**, 729 (1927). — Karrer, de Meuron: Helvet. chim. Acta **15**, 507 (1932).

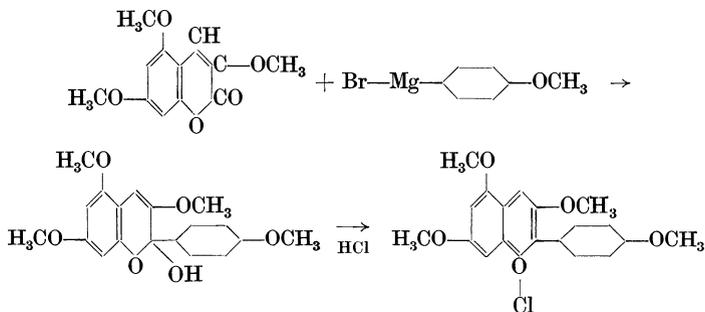
Jedoch hat sich das bei der Verseifung entstehende Spaltstück (A) der Phloroglucinkomponente bisher nicht fassen lassen, so daß eine Entscheidung zwischen den beiden Malvonformeln, ob CH_2 - oder $\text{CH}(\text{OH})$ -Gruppe noch nicht möglich war.

Die Alkalischmelze¹ liefert ein phenolisches und ein saures Spaltstück, also ein Phloroglucinderivat und eine Oxysäure. Methoxygruppen werden dabei vielfach verseift.



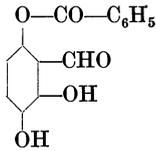
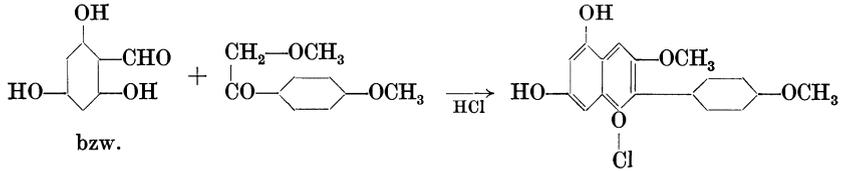
Der Abbau mit Barytwasser² oder verdünnter Natronlauge liefert die gleiche Spaltung, hat aber den Vorteil, daß Methoxysäuren nicht verseift werden und aus der Struktur der Methoxysäuren auf die Stellung der Methoxygruppen in dem Anthocyanmolekül geschlossen werden kann.

Von den Synthesen³ ist die ältere die Umsetzung methoxylierter Cumarine mit Arylmagnesiumsalzen⁴; sie ist aber von beschränkter Reichweite:

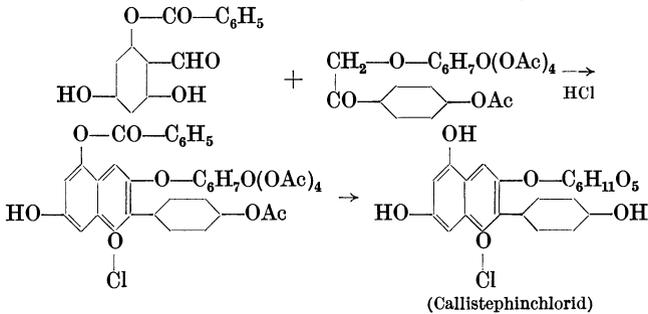


Zum Aufbau beliebiger Anthocyanidine dient die Kondensation⁵ von o-Oxyaldehyden mit Acetphenonderivaten, z. B.:

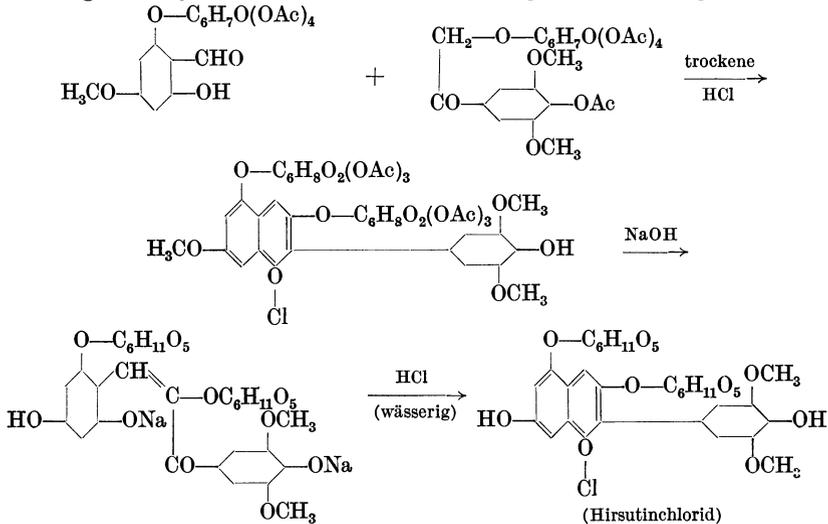
¹ Willstätter, Mallison: *Liebigs Ann.* **408**, 40 (1915). — Willstätter, Bolton: *Liebigs Ann.* **408**, 59 (1915). — ² Karrer, Widmer: *Helvet. chim. Acta* **10**, 20, 29 (1927). — ³ Vgl. Robinson: „Über die Synthese von Anthocyaninen“ (Vortrag). *Ber. dtsh. chem. Ges.* **67**, A 85 (1934). — ⁴ Decker, v. Fellenberg: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **40**, 3815 (1907); *Liebigs Ann.* **356**, 281 (1907). — Willstätter, Zechmeister: *Sitzgsber. Akad. Wiss. Berlin* **34**, 886 (1914); s. auch Willstätter: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **47**, 2865 (1914) — Willstätter, Zechmeister, Kindler: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **57**, 1938 (1924). — Willstätter, Schmidt: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **57**, 1945 (1924). — ⁵ Perkin, Robinson, Turner: *J. chem. Soc. Lond.* **93**, 1085 (1908). — Pratt, Robinson: *J. chem. Soc. Lond.* **121**, 1577 (1922); **123**, 745 (1923); **125**, 188 (1924). — Pratt, Robinson, Williams: *J. chem. Soc. Lond.* **125**, 199 (1924). — Robinson, Crabtree, Das, Lunt, Roberts, Williams: *J. chem. Soc. Lond.* **125**, 207 (1924). Ridgway, Robinson: *J. chem. Soc. Lond.* **125**, 214 (1924). — Pratt, Robinson: *J. chem. Soc. Lond.* **127**, 166, 1128, 1182 (1925). — Robinson, León: *An. Soc. españ. Física Quim.* **29**, 415 (1931); *J. chem. Soc. Lond.* **1931**, 2732.



Die leicht eintretende Selbstkondensation des Phloroglucin-aldehydes nötigt dazu, die üblichen Schutzmittel (Methylierung, Acetylierung, Benzoylierung) anzuwenden. Anthocyane lassen sich aufbauen, indem man von z. B. Tetra-acetyl- β -glucosido-oxy-acetophenonderivaten¹ ausgeht, z. B.:



Auch Diglucoside lassen sich auf die gleiche Weise aufbauen, wie die nachfolgende Synthese des Hirsutidin-3-5-diglucosides² zeigt.

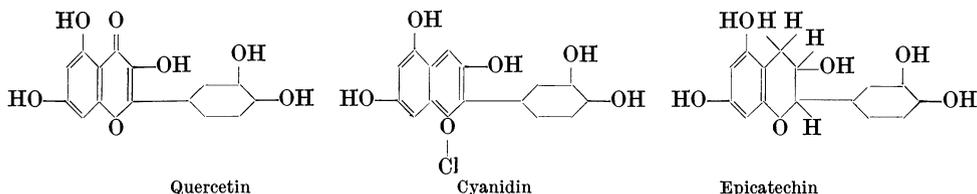


¹ Robertson, Robinson: J. chem. Soc. Lond. 1928, 1460. — Fonseka, Robinson: J. chem. Soc. Lond. 1931, 2730 u. a. — ² Robinson, Todd: J. chem. Soc. Lond. 1932, 2293. — Synthesen von Reso-anthocyaninen (Resorcin an Stelle von Phloroglucin): Grove, Levy, Nair, Robinson: J. chem. Soc. Lond. 1934, 1614; 6-Oxyderivate der hauptsächlichsten Anthocyanidine: Charlesworth, Robinson: J. chem. Soc. Lond. 1934, 1619; weitere Synthesen: Haley, Robinson: J. chem. Lond. 1934, 1625.

Neuerdings besteht die Tendenz, die schützenden Acetylgruppen fortzulassen¹.

Willstätter² hatte schon Monoglucoside durch partielle Verseifung natürlicher Diglucoside erhalten, so z. B. beim Pelargonin, dem 3-5-Diglucosid des Pelargonidin und er hatte dem erhaltenen Monoglucosid, das später als 5-Monoglucosid erkannt worden ist, den Namen Pelargonin zuerteilt.

Die Beziehung zwischen Anthocyanidinen, Flavonolen und Epicatechinen geht aus folgender Gegenüberstellung hervor:

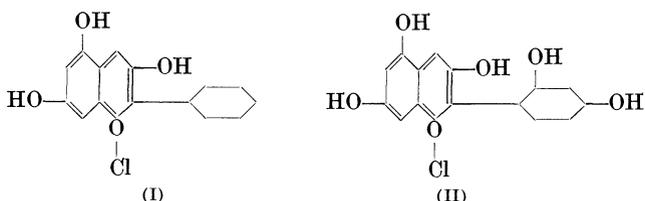


Es gelingt Quercetin zu Cyanidin³ wie auch viele andere Flavonoderivate in Anthocyanidine zu verwandeln, ebenso Cyanidin in Epicatechin⁴, auch ist die Überführung von Flavylumsalzen in Flavone⁵ gelungen. Sicher sind die 3 Verbindungsklassen in der Pflanze in irgendeiner Weise miteinander verknüpft. Die den Anthoxanthidinen entsprechenden Anthocyanidine sind fast alle synthetisch hergestellt worden; sie sind zum größten Teil in Pflanzen bisher nicht aufgefunden worden. In der nachfolgenden Übersicht ist in der Klammer das betreffende Anthoxanthidin angegeben:

Chrysinidin⁶ (Chrysin), Galanginidin⁷ (Galangin), Apigenidin^{8, 9} (Apigenin), Acacetinidin^{8, 9} (Acacetin), Butinidin¹⁰ (Butin), Luteolinidin^{8, 11} (Luteolin); Lotoflavinidin¹² (Lotoflavin), Fisetinidin¹³ (Fisetin), Morinidin¹⁴ (Morin), Rhamnetinidin¹⁵ (Rhamnetin) und Datisectinidin¹⁶ (Datisectin).

¹ Robinson: Ber. dtsh. chem. Ges. **67** A, 104 (1934). — ² Willstätter, Bolton: Liebigs Ann. **412**, 133 (1916). Synthesen von Monoglucosiden: León, Robertson, Robinson, Seshadri: J. chem. Soc. Lond. **1931**, 2672. — León, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **1932**, 2221. — ³ Willstätter: Sitzgsber. Akad. Wiss. Berlin **29**, 769 (1914). — Asahina, Inubuse: Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 3016 (1929); **64**, 1256 (1931). — Kondo: J. pharmac. Soc. Jap. **52**, 47 (1932). — ⁴ Freudenberg: Liebigs Ann. **444**, 135 (1925). — ⁵ Robinson, Schwarzenbach: J. chem. Soc. Lond. **1930**, 822. — ⁶ Vgl. Bülow, v. Sicherer: Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 3889 (1902). — Pratt, Robinson, Williams: J. chem. Soc. Lond. **125**, 199 (1924). — Pratt, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **127**, 1128 (1925). — Pratt, Robinson, Robertson: J. chem. Soc. Lond. **1927**, 1975. — ⁷ Malkin, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **127**, 1190 (1925). — Pratt, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **127**, 1128 (1925). — Willstätter, Schmidt: Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 1945 (1924). — ⁸ Pratt, Robinson, Williams: J. chem. Soc. Lond. **125**, 199 (1924). — Pratt, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **127**, 1128 (1925). — ⁹ Pratt, Robinson, Robertson: J. chem. Soc. Lond. **1927**, 1975. — ¹⁰ Robertson, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **1926**, 1951. — ¹¹ Pratt, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **127**, 1128 (1925). — León, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **1931**, 432. — ¹² Pratt, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **127**, 1128 (1925). — ¹³ Pratt, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **127**, 1128 (1925). — León, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **1931**, 2732. — ¹⁴ Pratt, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **127**, 1128, 1182 (1925). — Willstätter, Schmidt: Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 1945 (1924). — ¹⁵ Robertson, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **1927**, 2196. — ¹⁶ Pratt, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **127**, 1182 (1925).

mindestens 4 Hydroxylgruppen¹ notwendig, die sich wie bei Pelargonidin auf das Molekül verteilen müssen. Welche Bedeutung die Stellung und Zahl der Hydroxylgruppen hat, geht aus dem Vergleich der beiden Anthocyanidine Galanginidinchlorid (I) und Morinidinchlorid (II)² hervor:



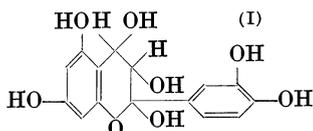
Morinidin ähnelt in den Farberscheinungen vielmehr dem sauerstoffärmeren Pelargonidin als dem isomeren Cyanidin. Der Eintritt einer Hydroxylgruppe in die Metastellung zur Hydroxylgruppe des Pelargonidins hat also viel geringeren Einfluß als die Substitution durch die zweite Hydroxylgruppe in Orthostellung. Das sauerstoffärmere Galanginidin ist nicht mehr rot, sondern in wässrig-saurer Lösung scharlachgelb. Die Farbe der Anthocyane wird also von der Substitution des Phenylrestes durch mindestens eine Hydroxylgruppe stark beeinflusst. Wesentlich unterscheidet sich das Galanginidin von den anderen Anthocyanidinen durch das Fehlen des blauen oder violetten Alkalisalzes. Dies spricht wiederum für die oben vertretene Konstitution (II) der blauen Alkalisalze. Über die Anzahl und Stellung der Zuckerreste liegen jetzt ausgedehnte Untersuchungen³ vor. Danach dürfte der Grundtyp ein 3-Monosid sein, die 5-Stellung ist erst in zweiter Linie besetzt, wie aus der Tatsache hervorgeht, daß bisher 5-Monoside in der Natur nicht angetroffen worden sind. Dagegen sind Bioside angetroffen worden. Die Entscheidung läßt sich durch Feststellung des Verteilungskoeffizienten zwischen Amylalkohol und verdünnter Salzsäure⁴, und auch mit Hilfe von Farbreaktionen treffen. Natürlich werden diese Untersuchungen durch die Möglichkeit der Synthese von Glucosiden⁵ unterstützt; so hat z. B. die Darstellung eines Cyanidin-3-7-diglucosides (MacDowell und Robinson⁶) gezeigt, daß es sich durch Reaktionen von Cyanidin-3-5-diglucosid nicht leicht unterscheiden läßt, so daß unter den bisher als 3-5-Dimonosiden aufgefaßten Anthocyanen sich möglicherweise 3-7-Dimonoside befinden könnten. Als Zucker kommen Glucose, Rhamnose und Galaktose in Betracht, doch scheinen auch andere, insbesondere Pentosen vorzukommen.

Anthocyane und Anthoxanthine kommen nebeneinander in den Pflanzen vor, doch hat man bisher nur im braunen Goldlack, in der

¹ Pratt, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **125**, 188 (1924). — ² Willstätter, Schmidt: Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 1945 (1924). — ³ G. M. Robinson, R. Robinson: Nature (Lond.) **128**, 413 (1931); Biochemic. J. **25**, 1687 (1931); **26**, 1647 (1932). — ⁴ Willstätter, Zollinger: Liebigs Ann. **412**, 209 (1916). — ⁵ Vgl. z. B. Robinson, León: An. Soc. españ. Fisica Quim. **30**, 31 (1932). — León, Robertson, Robinson, Seshadri: J. chem. Soc. Lond. **1931**, 2672. — Karrer, de Meuron: Helvet. chim. Acta **15**, 507, 1212 (1932). — Robinson, Todd: J. chem. Soc. Lond. **1932**, 2293, 2299, 2488. — ⁶ G. M. Robinson, R. Robinson: Biochemic. J. **26**, 1647 (1932).

roten Rose¹ und in dem purpurschwarzen Stiefmütterchen² die entsprechenden Flavon- und Flavylumfarbstoffe nebeneinander gefunden. Man findet auch häufig in einer Minderzahl von Blüten andere als zur Pflanze gehörende Anthocyane³, was die Untersuchung erschwert.

Über das Vorkommen der Anthocyane⁴ ist noch zu sagen, daß sich in Blättern bei roten Varietäten (Blutbuche, Bluthasel) solche finden, ferner bei jungen Trieben und herbstlichen Blättern⁵, demnach dann, wo das Reduktionsvermögen des Chlorophyll auf vorhandene Flavonverbindungen übertragen werden kann. Denn es sind Gründe für die Annahme^{5,6} vorhanden, daß nur da Anthocyanbildung eintritt, wo die entsprechenden Vorstufen vorhanden sind, und die weite Verbreitung von Flavonverbindungen in der Pflanzenwelt insbesondere in der Blatt-epidermis bei stark belichteten Pflanzen (Shibata) spricht für diese als Vorstufe. In jungen Weinblättern wurden farblose Anthocyaninvorstufen⁷ aufgefunden, die bei Einwirkung von starker Salzsäure auch bei Abwesenheit von Sauerstoff in Farbstoffe übergehen und als Glucoside der zu den Anthocyaninen gehörenden Leukobasen aufgefaßt werden. Nach neueren Forschungen⁸ ist anzunehmen, daß es sich um Verbindungen handelt, welche in der 3-4-Stellung des Pyranringes die Gruppe CH(OH)-CH(OH) tragen, so wäre (I) z. B. der Vorläufer des Cyanidin.



Abspaltung von Wasser würde dann Cyanidin ergeben. In diesen Leukoanthocyaninen dürften die Hydroxylgruppen Zucker- oder Säurereste tragen. Auch eine Veränderung der Farbe mit der Temperatur ist

beobachtet worden, so z. B. an den Blüten von *Myosotis* (bei niedriger Temperatur rot, bei höherer blaßblau), bei *Erodium* und *Syringa* von blauviolett nach farblos.

Durch die Ermittlung der chemischen Konstitution ist der Einfluß der Acidität und Alkalität des Zellsaftes⁹ für die Farbabstufung in den Blüten erkannt worden. Neuerdings wird aber den in den Rohextrakten aufgefundenen Co-Pigmenten wie Tannin oder Gallussäure u. a. die Kraft zugesprochen, die Farbe zu intensivieren oder etwas zu verändern. Auch soll das Glucosid von 2-Oxyxanthon ein kräftig wirkendes Co-Pigment für Cyanin sein. Die violette innere Blüte der Fuchsie enthält z. B. etwas Tannin und ist vor allem deshalb von der äußeren roten verschieden. Demnach hätte die Bildung von Komplexen mit organischen Substanzen oder auch Eisen mehr Einfluß auf die Färbung von Varietäten als die Acidität des Zellsaftes. Eine Ausnahme bildet *Primula sinensis*, deren magentafarbene und blaue Varietäten das gleiche Anthocyanin enthalten; die viel intensiver farbigen magentafarbenen Individuen

¹ Scott-Moncrieff: *Biochemic. J.* **24**, 753 (1930). — ² Everest: *Proc. roy. Soc. Lond.* **90 B**, 251 (1918). — ³ Onslow: *Nature (Lond.)* **129**, 601 (1932). — ⁴ Systematische Verbreitung und Vorkommen der Anthocyanine: Hadders, Wehmer in Klein: *Handbuch der Pflanzenanalyse*, III, 2, S. 984. — ⁵ Noack: *Z. Bot.* **10**, 56 (1918); **14**, 73 (1922). — ⁶ Klein, Werner: *Z. physiol. Chem.* **143**, 9 (1925). — ⁷ Rosenheim: *Biochemic. J.* **14**, 178 (1920). — ⁸ G. M. Robinson, R. Robinson: *Biochemic. J.* **27**, 206 (1933). — ⁹ Willstätter, Zollinger: *Liebigs Ann.* **412**, 195 (1916). — G. M. Robinson, R. Robinson: *Biochemic. J.* **25**, 1687 (1931); **26**, 1647 (1932).

dürften den modifizierenden Faktor in zu geringer Menge enthalten. Die Co-Pigmente stabilisieren auch die Anthocyanine gegen photochemische Zersetzung.

Über die färberischen Eigenschaften¹ der Anthocyanidine gibt die kleine Tabelle Auskunft:

	Ungebeizte Wolle	Zinngebeizte Wolle	Tanningebeizte Baumwolle
Pelargonidin . . .	—	purpurrot	blaustichig rot
Cyanidin	rosa	blauviolett	violett
Delphinidin . . .	violett	violettstichig blau	blauviolett

Daraus geht hervor, daß die Farbstoffe, wie zu erwarten, den Charakter von Beizenfarbstoffen haben. Sie ziehen gut auf der Faser, die Färbungen sind lichtecht, aber weder wasser- noch seifenecht. Beim Lagern erfolgt Aufhellung der Ausfärbungen vielleicht infolge von Isomerisation. Die Glucoside färben nahezu gleich den Anthocyanidinen.

Einzelne Farbstoffe².

1. Gesneridinchlorid, $C_{15}H_{11}O_4Cl$, hellorange gelbe Prismen, ist identisch mit 5-7-4'-Trioxy-flavyliumchlorid (Apigenidinchlorid), das synthetisch³ aus O²-Benzoylphloroglucinaldehyd und p-Methoxyacetophenon mit folgender Entmethylierung gewonnen wurde. Es findet sich als Gesnerin⁴ (nur in Lösung erhalten) in den orangeroten Blüten von *Gesnera fulgens* (*Gesnera cardinalis*) neben wahrscheinlich 3'-5'-Dimethoxygesnerin. Auch Gesnerin⁵ wurde aus 2-O-Tetraäthyl- β -glucosidylphloroglucinaldehyd und 4-Oxyacetophenon synthetisiert.

2. Pelargonidinchlorid, $C_{15}H_{11}O_5Cl$, 3-5-7-4'-Tetraoxy-flavyliumchlorid, rechtwinklige Täfelchen oder vierseitige Prismen oder schwalbenschwanzförmige Zwillinge liefert bei der Alkalisplaltung Phloroglucin und p-Oxybenzoesäure⁶. Die Synthese ist aus Trimethoxycumarin und Bromanisol⁷, ferner aus O²-Benzoylphloroglucinaldehyd und ω -4-Dioxyacetophenon⁸ gelungen.

Vom Pelargonidin leiten sich folgende Anthocyanine ab: Callistephinchlorid⁹, $C_{21}H_{21}O_{10}Cl$, das 3-Monoglucosid, gelbrote feine Nadeln, findet sich in *Callistephus chinensis*, der Sommeraster neben Chrysanthem, in

¹ Willstätter: Liebigs Ann. 408, 1 (1915). — ² Die Farbstoffe sind hier als Chloride aufgeführt, während sie in der Pflanze wohl an andere Säuren gebunden sind. Betreffs ihres Vorkommens sind nur die grundlegenden Arbeiten berücksichtigt, auf die umfassenden Arbeiten von G. M. Robinson und R. Robinson [Biochemic. J. 25, 1687 (1931); 26, 1647 (1932)] sei hingewiesen. — ³ Pratt, Robertson, Robinson: J. chem. Soc. Lond. 1927, 1975. — Asahina, Inubuse: Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1646 (1928). — ⁴ G. M. Robinson, R. Robinson: Nature (Lond.) 130, 21; Biochemic. J. 26, 1647 (1932). — ⁵ G. M. Robinson, R. Robinson, Todd: J. chem. Soc. Lond. 1934, 809. — ⁶ Willstätter, Bolton: Liebigs Ann. 408, 59 (1915). — ⁷ Willstätter, Zechmeister, Kindler: Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 1938 (1924). — ⁸ Robertson, Robinson, Sugima: J. chem. Soc. Lond. 1928, 1533; vgl. auch Malkin, Robinson: J. chem. Soc. Lond. 127, 1190 (1925). — ⁹ Willstätter, Burdick: Liebigs Ann. 412, 149 (1916). — Robertson, Robinson: J. chem. Soc. Lond. 1927, 1710, 2196.

ferner in den Gartennelken¹. Die Konstitution liegt durch Synthese² aus ω -4-Dioxyacetophenon, O-Tetra-acetyl- α -glucosidylbromid und O²-Benzoylphloroglucinaldehyd fest. Fragarin³ ist der Farbstoff der Wald-erdbeere (*Fragara vesca*), das 3-Galaktosid.

Pelargoninchlorid, C₂₇H₃₁O₁₅Cl, scharlachrote Nadeln, 3-5-Diglucosid, findet sich in den Blüten von Pelargonium zonale, der Scharlachpelargonie⁴, in Centaurea Cyanus, den rosafarbenen Kornblumen⁵ und der Dahlia variabilis, der scharlachroten Dahlie⁵. Die Synthese⁶ ist aus O²-(O-Monoacetyl- β -glucosidyl)-phloroglucinaldehyd und ω -(O-Tetraacetyl- β -glucosidoxy)-4-acetoxyacetophenon gelungen.

Monardaen = Salvinin⁷ findet sich in den Blüten von Monarda didyma, der Goldmelisse und in Salvia splendens und coccinea. Seine Hydrolyse führt zu p-Oxyzimtsäure, Malonsäure und Monardin (Salvinin), das identisch mit Pelargonin ist. Die von Karrer seiner Zeit angegebene vorläufige Formel muß entsprechend der neueren Forschung über die Stellung des Zuckerrestes etwas modifiziert werden. Eine Carboxylgruppe des Malonsäurerestes scheint methyliert zu sein.

Punicinchlorid⁸, C₂₇H₃₁O₁₅Cl, orangefarbene Nadeln, ist bis auf den 10—15^o höheren Schmelzpunkt mit Pelargoninchlorid identisch. Es findet sich in den Blüten von Punica granatum, dem Granatbaum, die Hydrolyse des Farbstoffes führt zu Pelargonidin und Glucose.

3. Cyanidinchlorid⁹, C₁₅H₁₁O₆Cl, 3-5-7-3'-4'-Pentaoxy-flavyliumchlorid, violettrote Nadeln, zerfällt bei der Alkalispaltung¹⁰ in Phloroglucin und Protocatechusäure. Die Synthese ist aus Trimethoxycumarin und Jodveratrol¹¹ wie aus ω -Methoxy-acetoveratrol und 2-Oxy-4-6-dimethoxybenzaldehyd¹², endlich aus O²-Benzoyl-phloroglucinaldehyd und ω -3-4-Trioxycetophenon¹³ gelungen. Endlich kann man Cyanidin aus Quercetin durch Reduktion¹⁴ erhalten.

Vom Cyanidin abgeleitete Farbstoffe:

Chrysanthem- = Asterinchlorid¹⁵, C₂₁H₂₀O₁₁Cl, in der Durchsicht grauviolette spitzwinklig-rhombische Blättchen, bordeauxrotes Pulver, 3- β -Glucosidyl-cyanidinchlorid, ist in der Aster chinensis, der Sommeraster und Chrysanthemum indicum, der Winteraster aufgefunden worden.

¹ Robinson: Ber. dtsh. chem. Ges. **67** A, 97 (1934). — ² Robertson, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **1928**, 1460. — ³ Robinson: Ber. dtsh. chem. Ges. **67** A 98 (1934). — Nair, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **1934**, 1611. — ⁴ Willstätter, Bolton: Liebigs Ann. **408**, 42 (1915). — ⁵ Willstätter, Mallison: Liebigs Ann. **408**, 147 (1915). — ⁶ Robinson, Todd: J. chem. Soc. Lond. **1932**, 2488. — ⁷ Karrer, Widmer: Helvet. chim. Acta **10**, 67 (1927); **11**, 837 (1928); **12**, 292 (1929); vgl. auch Willstätter, Bolton: Liebigs Ann. **412**, 113 (1917). — ⁸ Karrer, Widmer: Helvet. chim. Acta **10**, 67 (1927). — ⁹ Willstätter, Everest: Liebigs Ann. **401**, 227 (1913). — ¹⁰ Willstätter, Everest: Liebigs Ann. **401**, 189 (1913). — Willstätter, Nolan: Liebigs Ann. **408**, 1 (1915). — Willstätter, Mallison: Liebigs Ann. **408**, 15 (1915). — ¹¹ Willstätter, Zechmeister, Kindler: Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 1938 (1924). — ¹² Pratt, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **127**, 166 (1925). — ¹³ Robertson, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **1928**, 1526. Identität von natürlichem und synthetischem Cyanidin: Robinson, Willstätter: Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 2504 (1928). — Kuhn, Wagner-Jauregg: Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 2506 (1928). — ¹⁴ Willstätter, Mallison: Sitzb. Akad. Wiss. Berlin **1914**, 769. — ¹⁵ Willstätter, Bolton: Liebigs Ann. **412**, 136 (1916). — Robinson, Willstätter: Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 2503 (1928). — Karrer, Pieper: Helvet. chim. Acta **13**, 1067 (1930).

Es ist wahrscheinlich identisch mit dem Anthocyanin in *Rubus fruticosus*, dem Brombeerstrauch (Wald und Garten). Die Synthese¹ ist aus ω -Oxy-3-4-diacetoxyacetophenon, O-Tetraacetyl- α -glucosidylbromid und O₂-Benzoyl-phloroglucinaldehyd gelungen.

Idaeinchlorid², C₂₁H₂₁O₁₁Cl, 3- β -Galactosidyl-cyanidinchlorid, bräunlichgrün glänzende Blättchen oder Prismen findet sich in *Vaccinium Vitis Idaea*, der Fruchtschale der Preißel- oder Kronsbeere. Die Synthese³ ist aus ω -Oxy-3-4-diacet-oxyacetophenon, O-Tetraacetyl- α -galactosidylbromid und O²-Benzoyl-phloroglucinaldehyd gelungen. Es ist identisch mit dem Farbstoff der Blätter der Rotbuche (*Fagus silvatica*)⁴.

Hibiscinchlorid⁵, C₂₀H₁₉O₁₀Cl (in der Abhandlung steht „Hiviscin“), ein 3-Pentosid des Cyanidinchlorides, braunrote, metallglänzende Prismen, findet sich in dem tiefroten Kelch der Früchte von *Hibiscus Sabdariffa* neben dem Farbstoff Gossypetin. Die Natur der Pentose ist noch nicht ermittelt.

Kuromanin⁶ ist ein in der Samenschale einer Sojabohnenart Kuromane enthaltene Monoglucosid des Cyanidin.

Cyaninchlorid⁷, C₂₇H₃₁O₁₆Cl, 3-5-Diglucosid des Cyanidinchlorid, metallglänzende, rhombenförmige Krystalle, findet sich vornehmlich in *Rosa gallica*, der roten Rose, der *Centaurea Cyanus*, der blauen Kornblume, ferner in dem Klatschmohn⁸. Die Synthese⁹ gelang aus O-Tetraacetyl- β -glucosidyl-phloroglucinaldehyd und ω -(Tetraacetyl- β -glucosidoxy)-3-4-diacetoxyacetophenon.

In dem wilden Klatschmohn⁸ ist noch ein weiterer Farbstoff C₂₆H₂₉O₁₃Cl enthalten, der keine Methoxy- und Oxymethylengruppen enthält und in eine Pentose, eine Hexose und ein Aglucon C₁₅H₁₁O₄Cl zerfällt. Die Alkalisplaltung des letzteren ergab Protocatechusäure, das phenolische Spaltprodukt konnte nicht gefaßt werden. Es scheint ein Anthocyanidin vorzuliegen.

Mekocyaninchlorid¹⁰, C₂₇H₃₁O₁₆Cl, rhombendodekaeder-ähnliche, dunkelrote Krystallkörner, nach neueren Untersuchungen^{11, 12} das 3-Gentio-biosid des Cyanin, ist in den Blüten des *Papaver Rhoeas*, und zwar der gefüllten purpurfarbenen Klatschrose enthalten. Bei der partiellen Hydrolyse entsteht ein Monoglucosid, das mit Chrysanthem in identisch ist. Die Synthese¹² ist gelungen.

Keracyaninchlorid¹³, C₂₇H₃₁O₁₅Cl, braungelbe Prismen oder gelbe Nadeln (rotes Pulver), ist in der süßen Kirsche *Prunus avium* enthalten

¹ Robertson, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **1927**, 2196. — Murakami, Robertson, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **1931**, 2665. — ² Willstätter, Mallison: Liebigs Ann. **408**, 15 (1915). — ³ Robertson, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **1927**, 2196. — Grove, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **1931**, 2722. — ⁴ G. M. Robinson, R. Robinson: Biochem. J. **26**, 1654 (1932). — ⁵ Yamamoto, Osima: Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo **19**, 134 (1932). — Bull. agricult. chem. Soc. Jap. **8**, 142 (1932). — ⁶ Kuromane, Wada: Proc. imp. Acad. Tokyo **9**, 17, 517 (1933). — ⁷ Willstätter, Everest: Liebigs Ann. **401**, 189 (1913). — Willstätter: Liebigs Ann. **408**, 1 (1915). — ⁸ Schmidt, Huber: Monatsh. Chem. **57**, 383 (1931); **60**, 285 (1932). — ⁹ Robinson, Todd: J. chem. Soc. Lond. **1932**, 2488. — Robinson: Ber. dtsh. chem. Ges. **67** A, 104 (1934). — ¹⁰ Willstätter, Weil: Liebigs Ann. **412**, 231 (1916). — Robertson, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **1927**, 2196. — ¹¹ G. M. Robinson, R. Robinson: Nature (Lond.) **130**, 21 (1932). — ¹² Robinson: Ber. dtsh. chem. Ges. **67** A, 98 (1934). — Grove, Inubuse, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **1934**, 1604. — ¹³ Willstätter, Zollinger: Liebigs Ann. **412**, 164 (1916). — Robertson, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **1927**, 2196.

und ist vielleicht ein 3-Biosid (s. noch unter Antirrhinin). Es zerfällt bei der Hydrolyse in Cyanidin, Glucose und Rhamnose.

Prunicyaninchlorid¹, $C_{27}H_{31}O_{15}Cl$, rote Flocken noch nicht ganz rein erhalten, ist in *Prunus spinosa*, der Haut der Schlehenbeere und vielleicht in *Prunus domestica*, der Pflaume enthalten. Als Zucker wurde Rhamnose und eine Hexose gefunden. Es soll ein 3-Biosid sein.

Sambucinchlorid², $C_{27}H_{31}O_{15}Cl$, rote Flocken, findet sich in *Sambucus nigra*, den Beeren des schwarzen Hollunder (nicht zu verwechseln mit einem Alkaloid Sambucin aus der gleichen Pflanze). Es zerfällt in Rhamnose, Glucose und Cyanidin und scheint eine Mischung von Mono- und Diglucosiden zu sein. Nach neueren Angaben³ sollen zwei Farbstoffe im Hollunder enthalten sein, Sambucin soll identisch mit Chrysanthem in sein, der zweite Farbstoff $C_{47}H_{50}O_{26}Cl_2$ eine dimolekulare Verbindung (Sambucyanin) von Chrysanthem in mit einem Cyaninpentoseglucosid. Der Zuckerrest des Pentoseglucosid soll sich in Stellung 3 befinden.

Antirrhininchlorid⁴, $C_{27}H_{31}O_{15}Cl$, je nach Krystallwassergehalt blaßgelb bis scharlachrote Nadeln, findet sich in *Antirrhinum majus*, den magentafarbigen Blüten des großen Löwenmaul und in *Linaria vulgaris*, den Blüten des gemeinen Leinkrautes⁵. Es zerfällt in Cyanidin, Rhamnose und Glucose und soll ein 3-Biosid sein. Das Antirrhinin wird mit dem Keracyanin für identisch gehalten, was mit den Untersuchungen anderer Forscher nicht übereinstimmt, das gleiche gilt für Sambucin.

Peltoxyndin⁶ ist ein neues dem Cyanidin nahestehendes Anthocyanidin, das aus den Leukoanthocyaninen der Hölzer von *Copaifera pubiflora* und von verschiedenen *Peltogynum*arten erhalten wurde. Die Ähnlichkeit mit 5-O-Methylcyanidin ist groß.

Ein 6-Oxycyanidin⁷ scheint in den Bucheckern von *Fagus sylvatica*, dem Kernholz von Schwarzdorn (*Prunus spinosa*) und der Eibe (Rinde und Kernholz) vorzuliegen.

4. Delphinidinchlorid⁸, $C_{15}H_{11}O_7Cl$, 3-5-7-3'-4'-5'-Hexaoxy-flavyliumchlorid, bräunlichschwarze Täfelchen, zerfällt bei der Alkalisplaltung in Phloroglucin, Gallussäure und Pyrogallol. Die Synthese⁹ ist aus ω -3-4-5-Tetramethoxy-acetophenon und 2-Oxy-4-6-dimethoxybenzaldehyd sowie aus ω -3-4-5-Tetraoxy-acetophenon und O²-Benzoyl-phloroglucinaldehyd¹⁰ gelungen.

Vom Delphinidin abgeleitete Farbstoffe:

Gentianinchlorid¹¹, $C_{30}H_{27}O_{14}Cl$, blaurote Flocken, wahrscheinlich ein Monoglucosid, ist in *Gentiana acaulis*, dem stengellosen Enzian enthalten; es enthält noch ein Mol p-Oxymzimsäure.

¹ Willstätter, Zollinger: *Liebigs Ann.* **412**, 164 (1916). — Robertson, Robinson: *J. chem. Soc. Lond.* **1927**, 2196. — ² Karrer, Widmer: *Helvet. chim. Acta* **10**, 80 (1927). — ³ Nolan, Casey: *Proc. roy. Irish Acad.* **40**, 56 (1931). — ⁴ Scott-Moncrieff: *Biochemic. J.* **24**, 753 (1930). — ⁵ Hadders, Wehmer in Klein: *Handbuch der Pflanzenanalyse*, III, 2, S. 986. — ⁶ G. M. Robinson, R. Robinson: *Biochemic. J.* **27**, 206 (1933). — ⁷ Willstätter, Mieg: *Liebigs Ann.* **408**, 61 (1915). — ⁸ Pratt, Robinson: *J. chem. Soc. Lond.* **127**, 166 (1925). — ⁹ Pratt, Robinson: *J. chem. Soc. Lond.* **127**, 166 (1925). — ¹⁰ Bradley, Robinson, Schwarzenbach: *J. chem. Soc. Lond.* **1930**, 793. — ¹¹ Karrer, Widmer: *Helvet. chim. Acta* **10**, 67 (1927); vgl. hierzu Reynolds, Robinson: *J. chem. Soc. Lond.* **1934**, 1039.

Vicinchlorid¹, braunrote Nadeln, wahrscheinlich eine Mischung von Monoglucosid und Monorhamnosid, kommt in Vicia-Species, den Blüten dunkelweinroter Wicken vor. Scharlachrote Wicken scheinen andere Anthocyanine zu enthalten.

Der Hauptbestandteil des Farbstoffes² im Awobonapapier (hergestellt aus Papier und dem Blütenextrakt von „Tsuyukusa“, *Commelina communis*, rote Prismen, ist ein Monoglucosid des Delphinidinchlorid, wie die Hydrolyse zeigt. Daneben fand sich p-Cumarsäure und ein Co-Pigment (?).

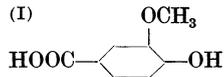
Perillaninchlorid³, $C_{28}H_{25}O_{15}Cl$, bläulichrote Platten, enthält als Zuckerrest Glucose und daneben noch Protocatechusäure gebunden. Es findet sich in den Blättern von *Perilla ocimoides* L. var. *crispa* Benth. Auch der Farbstoff der Eierpflanze⁴ (*Nasu*) *Solanum Melongena* L. var. *esculentum* ist wohl ein Delphinidinglucosid, wie die Spaltung zeigt.

Violaninchlorid⁵, $C_{36}H_{37}O_{18}Cl$, blauviolette, grünlich metallisch glänzende sechseitige und tetraedrische Täfelchen, ist wahrscheinlich ein 3-Rhamnoglucosid, das noch in der Zuckergruppe mit 1 Mol p-Oxyzimtsäure verestert ist. Es kommt in *Viola tricolor*, dem Gartenstiefmütterchen (tiefblauviolette Sorten) vor. Daneben sind noch 3-Monoglucoside vorhanden, und zwar des Delphinidin und Paeonidin. Delphinidin-3-monoglucosid⁶ wurde synthetisiert, es kommt zweifellos in der Natur vor.

Delphininchlorid⁷, $C_{41}H_{39}O_{21}Cl$, dunkelrotbraune Täfelchen oder Prismen, ist ein Diglucosid, das noch 2 Mol p-Oxybenzoesäure wahrscheinlich an den Zuckerrest gebunden enthält. Es kommt in *Delphinium consolida*, dem Feldrittersporn vor.

Delphinchlorid⁸, $C_{27}H_{31}O_{17}Cl$, ist der Farbstoff aus der blauen Blüte von *Salvia patens*, ein 3-5-Diglucosid. Die Synthese gelingt mit schlechter Ausbeute aus ω -Tetraacetyl- β -glucosidoxy-3-4-5-triacetoxyacetophenon und 2-O-Tetraacetyl- β -glucosidyl-phloroglucinaldehyd.

5. Paeonidinchlorid⁹, $C_{16}H_{13}O_6Cl$, 3-5-7-4'-Tetraoxy-3'-methoxyflavyliumchlorid, lange in der Durchsicht rötlich graubraune Nadeln, zerfällt bei der Alkalisplaltung in Phloroglucin und Vanillinsäure (I). Die Synthese gelang aus ω -4-Diacetoxy-3-methoxyacetophenon und 2-4-6-Triacetoxybenzaldehyd¹⁰ wie auch besser aus O²-Benzoyl-phloroglucinaldehyd und ω -4-Diacetoxy-3-methoxyacetophenon¹¹.



Vom Paeonidin abgeleitete Farbstoffe:

Oxycoccicyaninchlorid¹², $C_{22}H_{23}O_{11}Cl$, 3- β -Glucosidyl-paeonidinchlorid, dunkelbraune Nadeln, kommt in *Vaccinium Vitis Idaea*, der Frucht der

¹ Karrer, Widmer: *Helvet. chim. Acta* **10**, 67 (1927). — ² Kuroda: *Proc. imp. Acad. Tokyo* **7**, 61 (1931); **9**, 94 (1933). — ³ Kondo: *J. pharmac. Soc. Jap.* **51**, 25 (1931). — ⁴ Kuroda, Wada: *Proc. imp. Acad. Tokyo* **9**, 51 (1933). — ⁵ Willstätter, Weil: *Liebigs Ann.* **412**, 178 (1916). — Karrer, de Meuron: *Helvet. chim. Acta* **16**, 292 (1933). — ⁶ Robinson: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **67 A**, 98 (1934). — ⁷ Willstätter, Mieg: *Liebigs Ann.* **408**, 61 (1915). — ⁸ Robinson: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **67 A**, 100 (1934). — Reynolds, Robertson, Scott-Moncrieff: *J. chem. Soc. Lond.* **1934**, 1234. — ⁹ Willstätter, Nolan: *Liebigs Ann.* **408**, 136 (1915). — Karrer, Widmer: *Helvet. chim. Acta* **10**, 8 (1927). — ¹⁰ Nolan, Pratt, Robinson: *J. chem. Soc. Lond.* **1926**, 1968. — ¹¹ Murakami, Robinson: *J. chem. Soc. Lond.* **1928**, 1537. — ¹² Levy, Robinson: *J. chem. Soc. Lond.* **1931**, 2715. — Grove, Robinson: *Biochemic. J.* **25**, 1706 (1931). — Grove, Robinson: *J. chem. Soc. Lond.* **1931**, 2722.

Preißelbeere und in *Vaccinium macrocarpum*, der Kranbeere und endlich in *Oxycoccus macrocarpus*, der amerikanischen Preißelbeere vor. Die Synthese der Verbindung war vor ihrer Entdeckung in der Pflanze aus ω -(Tetraacetyl- β -glucosidoxy)-4-acetoxy-3-methoxy-acetophenon und O^2 -Benzoyl-phloroglucinaldehyd gelungen.

Paeoninchlorid¹, $C_{28}H_{33}O_{16}Cl$, rötlichviolette Nadeln, ist das 3-5-Diglucosid und in der *Paeonia arborea*, der Pfingstrose oder Paeonie enthalten. Die Synthese² ist aus ω -(O-Tetraacetyl- β -glucosidoxy)-4-acetoxy-3-methoxy-acetophenon und O^2 -(O-Tetraacetyl- β -glucosidyl)-phloroglucinaldehyd gelungen.

6. Petunidinchlorid³, $C_{16}H_{13}O_7Cl$, 3-5-7-4'-5'-Pentaoxy-3'-methoxyflavylumchlorid, gelblich grüne Prismen, verliert beim Erhitzen mit Jodwasserstoff eine Methylgruppe und geht in Delphinidin über. Die Synthese⁴ ist aus O^2 -Benzoyl-phloroglucinaldehyd und 5-Methoxy-3-4-diphenyl-methylen-dioxyacetophenon gelungen. Der Vergleich eines synthetischen Produktes mit natürlichem Petunidinchlorid ergab fast völlige Übereinstimmung, nur scheint natürliches Petunidinchlorid nicht ganz einheitlich zu sein.

Petuninchlorid³, $C_{23}H_{33}O_{17}Cl$, kupferglänzende, in der Durchsicht violette, rechtwinklig abgeschnittene Täfelchen, ist ein Diglucosid und in der *Petunia hybrida*, der Gartenpetunie enthalten. Petunidin-3-monoglucosid und Petunidin-3-5-diglucosid sind synthetisch⁵ dargestellt worden.

7. Malvidinchlorid (Syringidinchlorid)⁶, $C_{17}H_{15}O_7Cl$, 3-5-7-4'-Tetraoxy-3'-5'-methoxy-flavylumchlorid, dunkelbraune bronzeglänzende Prismen oder Nadeln, zerfällt bei der Alkalisplaltung in Phlorglucin und Syringasäure (I). Die Synthese⁷ gelang aus ω -Acetoxy-4-benzyloxy-3-5-dimethoxy-acetophenon und O^2 -Benzoyl-phloroglucinaldehyd.

Oeninchlorid⁸, $C_{23}H_{25}O_{12}Cl$, rote Nadeln, ist in den Beerenschalen blauer Trauben und der Färberttraube (bei welcher auch der Saft gefärbt ist) enthalten. Der Hauptbestandteil ist 3- β -Glucosidyl-malvidinchlorid neben Delphinidin-glucosiden. Die Synthese⁹ gelang aus ω -(O-Tetraacetyl- β -glucosidoxy)-4-acetoxy-3-5-dimethoxy-acetophenon und O^2 -Benzoyl-phloroglucinaldehyd. Auch der Hauptbestandteil des Farbstoffes¹⁰ aus *Primula polyanthus* ist mit Oenin⁹ oder mit dem Farbstoff Primulin¹¹

¹ Willstätter, Nolan: Liebigs Ann. **408**, 137 (1915). — ² Robinson, Todd: J. chem. Soc. Lond. **1932**, 2488. — ³ Willstätter, Burdick: Liebigs Ann. **412**, 217 (1916). — ⁴ Bradley, Robinson, Schwarzenbach: J. chem. Soc. Lond. **1930**, 793. — G. M. Robinson, R. Robinson: Biochemic. J. **25**, 1687 (1931). — ⁵ Robinson: Ber. dtsch. chem. Ges. **67 A**, 97, 102 (1934). — Bell, Robinson: J. Chem. Soc. Lond. **1934**, 1604. — ⁶ Willstätter, Mieg: Liebigs Ann. **408**, 122 (1915). — Karrer, Widmer: Helvet. chim. Acta **10**, 5 (1927). — ⁷ Bradley, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **1928**, 1541. — ⁸ Willstätter, Zollinger: Liebigs Ann. **408**, 83 (1915); dort ältere Literatur: Liebigs Ann. **412**, 195 (1917). Anderson, Nabenhauer: J. amer. chem. Soc. **2997** (1925). — Karrer, Widmer: Helvet. chim. Acta **10**, 5 (1927). — Kondo: J. pharmac. Soc. Jap. **50**, 20 (1930). — ⁹ Levy, Posternak, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **1931**, 2701. ¹⁰ Scott-Moncrieff: Biochemic. J. **24**, 767 (1930). — ¹¹ Robinson: Ber. dtsch. chem. Ges. **67 A**, 98 (1934). — Bell, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **1934**, 813.

aus *Primula sinensis*, einem Malvidin-3-galactosid, identisch. Cyclamin¹, der Farbstoff von *Cyclamen europaeum*, des Alpenveilchen, ist mit Oenin identisch.

Ampelopsin², der Farbstoff von *Ampelopsis quinquefolia* Michx., der Beerenschale und des Fruchtfleisches des wilden Wein, gleicht dem Oenin.

Althaein³, der Farbstoff von *Althaea rosea*, der Stockrose oder schwarzen Malve, ist eine Mischung von Monoglucosiden des Malvidin und Delphinidin, vielleicht mit solchen eines Delphinidin-monomethyläther, das gleiche gilt für Myrtillin⁴, den Farbstoff von *Vaccinium Myrtillus*, der Heidelbeere. Das Delphinidinglucosid wird Myrtillin a, das Delphinidingalactosid Myrtillin b genannt. Der Farbstoff der schwarzen Malve wurde früher zum Färben und Drucken verwandt.

Mit der Untersuchung des Farbstoffes des Wein und der Heidelbeere ist die Frage entschieden, ob Wein- und Heidelbeerfarbstoff identisch sind, und zwar endet die Lösung in einem Kompromiß. Das Mischungsverhältnis⁵ zwischen Malvidin- und Delphinidinkomponente ist verschieden. Dazu kommt ein Galaktosegehalt des Heidelbeerfarbstoffes, der dem Oenin fehlt. Ob in der Stellung des Zuckerrestes ein Unterschied besteht, bleibt noch zu ermitteln.

Malvinchlorid⁶, $C_{25}H_{35}O_{17}Cl$, dunkelrotbraune Nadeln, ist das 3-5-Diglucosid und ist sehr verbreitet in der Natur⁷, so in der *Malva silvestris*, den Blüten der wilden Malve und in *Primula viscosa* (und auch *integriolia*), den Blüten der klebrigen Primel, verunreinigt mit etwas methoxylärmerem Anthocyan. Die Synthese⁷ gelang aus O²-(O-Tetraacetyl- β -glucosidyl)-phloroglucinaldehyd und ω -(O-Tetraacetyl- β -glucosidoxy)-4-acetoxy-3-5-dimethoxyacetophenon. (Über Malvon s. S. 136.)

8. Hirsutidinchlorid⁸, $C_{18}H_{17}O_7Cl$, 3-5-4'-Trioxy-7-3'-5'-trimethoxyflavylumchlorid, dunkelrote Prismen, ist aus O²-Benzoyl-phloroglucin-4-methyläther-aldehyd und ω -Acetoxy-4-benzoyloxy-3-5-methoxy-acetophenon synthetisiert worden.

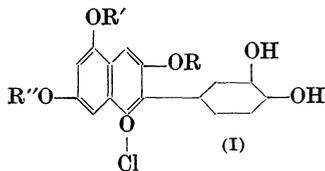
Vom Hirsutidin abgeleitete Farbstoffe:

Hirsutinchlorid⁹, $C_{30}H_{37}O_{17}Cl$, braunrote Nadeln, das 3-5-Diglucosid ist in den Blüten von *Primula hirsuta*, der rauhaarigen Primel enthalten. Bei der Oxydation entsteht ein dem Malvon entsprechendes Hirsuton. Aus letzterem wurde bei der Alkalisplaltung Syringasäure erhalten. Die Synthese¹⁰ gelang aus O²-(O-Tetraacetyl- β -glucosidoxy)-O⁴-methyl-phloro-

¹ Karrer, Widmer: Helvet. chim. Acta **10**, 5 (1927). — Bell, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **1934**, 813. — ² Willstätter, Zollinger: Liebigs Ann. **412**, 195 (1916). — Karrer, Widmer: Helvet. chim. Acta **10**, 5 (1927). — ³ Willstätter, Martin: Liebigs Ann. **408**, 110 (1915). — Karrer, Widmer: Helvet. chim. Acta **10**, 5 (1927). — Kondo: J. pharmac. Soc. Jap. **50**, 19 (1930). — ⁴ Willstätter, Zollinger: Liebigs Ann. **408**, 83 (1915); **412**, 195 (1916). — Karrer, Widmer: Helvet. chim. Acta **10**, 5 (1927). — Karrer: Kollegium **1931**, 700; nach Bell, Robinson (J. chem. Soc. Lond. **1934**, 813) auch Petumidinglucoside. — Reynolds, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **1931**, 1039. — ⁵ Karrer, Widmer: Helvet. chim. Acta **10**, 5 (1927). — ⁶ Willstätter, Mieg: Liebigs Ann. **408**, 122 (1915). — Karrer, Widmer: Helvet. chim. Acta **10**, 14, 758 (1927). — ⁷ Robinson, Todd: J. chem. Soc. Lond. **1932**, 2299. — ⁸ Karrer, Widmer: Helvet. chim. Acta **10**, 758 (1927). — Bradley, Robinson, Schwarzenbach: J. chem. Soc. Lond. **1930**, 793. — ⁹ Karrer, Widmer: Helvet. chim. Acta **10**, 758 (1927). — ¹⁰ Robinson, Todd: J. chem. Soc. Lond. **1932**, 2293. Synthese von 5- β -Glucosidyl- und 5-Lactosidyl-hirsutidinchlorid: Levy, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **1931**, 2738; von 3- β -Glucosidyl-hirsutidinchlorid: Levy, Posternak, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **1931**, 2701.

glucinaldehyd und ω -(O-Tetraacetyl- β -glucosidoxy)-4-acetoxy-3-5-dimethoxyacetophenon.

Anhang: Der Farbstoff des Rotkohles¹ soll nach einer unzureichenden Mitteilung ein Anthocyanin sein. Eine weitere Untersuchung² bringt die Formel $C_{28}H_{33}O_{16}Cl$ (I) aufgestellt, wobei auf R, R' und R'' $C_{12}H_{21}O_{10}$, H und CH_3 zu verteilen sind. Der Farbstoff ist nicht identisch mit Paeonin, er erinnert an Meko-



cyanin.
Betanin³ ist das stickstoffhaltige Anthocyanin aus *Beta vulgaris*, der roten

Rübe. Es bildet glänzende bronzegrüne Krystalle und zerfällt in unbeständiges Betanidin und Glucose. Ähnliche Farbstoffe finden sich in *Celosa cristata*, dem Hahnenkamm und in *Atriplex hortensis atrosanguineus*, dem Winterspinat. Der Stickstoffgehalt ist für ein Monoxy-aminoderivat etwas zu hoch, für ein Di- oder Trioxyaminoderivat beträchtlich zu hoch. Der Farbstoff ist entweder ein Mono-oxysterivat oder enthält zwei Stickstoffatome im Molekül. Synthetische aus Aldehyden und Aminoacetophenonen aufgebaute 4'-Aminoflavyliumsals haben nicht unähnliche Eigenschaften; noch ähnlicher sind 4'-Aminoverbindungen, die in den Stellungen 3, 5 und 7 zwei oder drei Hydroxylgruppen enthalten.

e) Rotholz- und Blauholzfarbstoff.

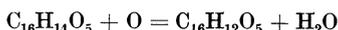
Die beiden Farbstoffe⁴ führen den Namen Brasilein und Hämatein, sie bilden sich aus dem im Rotholz vorkommenden Brasilin und aus dem im Blauholz vorkommenden Hämatoxylin⁵ durch Oxydation.

Brasilein⁶. Das Rotholz entstammt, wie das später zu besprechende Blauholz der Familie der Leguminosen, Gattung *Caesalpinaceae*. Der Baum wächst in Ostindien, Süd- und Zentralamerika, auf den Antillen und in Afrika. Der Ausdruck Brasilholz soll sich an das Wort *braz* = Feuerglut anlehnen. Man unterscheidet: Fernambukholz von *Caesalpinia crista*, Bahiaholz von *Caesalpinia brasiliensis*, Limaholz von *Caesalpinia echinata* (ähnlich St. Martha- und Nikaragua-Rotholz), endlich das Sapanholz von *Caesalpinia sapan*. Die Hölzer sind hart und von roter Farbe. Das Brasilin soll im Rotholz nicht als Glucosid⁷ enthalten sein.

Konstitution des Brasilin: Brasilin ist zuerst von Chevreul⁸ aus dem Rotholze gewonnen worden, seine Summenformel⁹ ist $C_{16}H_{14}O_5$.

¹ Willstaedt: *Biochem. Z.* **242**, 303 (1933). — ² Chmielewska: *Roczn. chem. (poln.)* **13**, 725 (1933). — ³ Schudel: *Diss. Zürich* 1918 (ausgeführt mit Willstätter). — G. M. Robinson, R. Robinson: *J. chem. Soc. Lond.* **1932**, 1439; **1933**, 25. — ⁴ Ältere Angaben über diese Farbstoffe bei Rupe: *Die Chemie der natürlichen Farbstoffe*, Bd. 1, S. 103; Bd. 2, S. 173. — ⁵ Der Name Hämatin ist mit Rücksicht auf den Blutfarbstoff nicht in Gebrauch. — ⁶ Über die Verarbeitung des Rotholzes: Ullmann: *Enzyklopädie der technischen Chemie*, 2. Aufl., Bd. 5, S. 143; Neuere Angaben über Brasilholzvorkommen: Mell: *Textile Colorist* **51**, 820 (1929). — ⁷ Ullmann: *Enzyklopädie der technischen Chemie*, 2. Aufl., Bd. 5, S. 144 (Zübelen). — ⁸ Chevreul: *Ann. chim. France* (1) **66**, 225 (1808). — ⁹ Liebermann, Burg: *Ber. dtsch. chem. Ges.* **9**, 1883 (1876).

es bildet farblose seidenglänzende Nadeln. Ein erster Einblick in die Konstitution wurde durch die Feststellung ermöglicht, daß sich durch Acetylierung das Vorhandensein von 4 Hydroxylgruppen nachweisen ließ. Eine dieser 4 Hydroxylgruppen ist besonderer Art, denn die Alkylierung¹ mit Methyljodid ergibt nur einen Trimethyläther, der sich erst unter schärferen Bedingungen weiter zu einem Tetramethylderivat alkylieren läßt, andererseits aber auch einen Acetyltrimethyläther liefert. Aus dieser Beobachtung konnte geschlossen werden, daß dieses Verhalten auf das Vorhandensein einer alkoholischen Hydroxylgruppe zurückzuführen ist. Die trockene Destillation des Brasilin liefert Resorcin²; bei der Einwirkung schmelzenden Kalihydrat läßt sich ebenfalls Resorcin³ erhalten. Durch eine etwas andere Anordnung des gleichen Versuches wurde Protocatechusäure⁴ gewonnen. Endlich wurde schon frühzeitig festgestellt, daß die vorsichtige Oxydation des Brasilin nach verschiedenen Methoden⁵ den Farbstoff Brasilein gemäß der Gleichung:



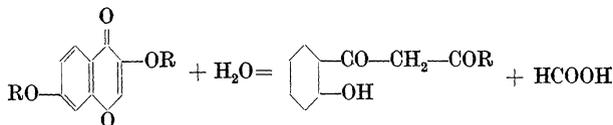
liefert.

Brasilein bildet silberglänzende Blättchen, die sich mit rosenroter Farbe und orangener Fluorescenz in Wasser lösen.

Während so bei der Oxydation alkalischer Brasilinlösungen unter milden Bedingungen, z. B. durch den Sauerstoff der Luft Brasilein entsteht, tritt bei längerer Einwirkung des Sauerstoff auf alkalische Lösungen eine Zersetzung des Brasilinmolekül ein. Aus dem Reaktionsprodukte⁶ läßt sich einerseits β -Resorcylsäure (2-4-Dioxy-benzol-1-carbonsäure) gewinnen, andererseits eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4$ (I), die 2 Hydroxylgruppen besitzt. Sie gibt nämlich einen Dimethyläther (II), der bei der Oxydation 4-Methoxy-2-oxybenzol-1-carbonsäure liefert und beim Kochen mit alkoholischem

¹ Alkylderivate des Brasilin: Dralle: Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, 375 (1884). — Schall, Dralle: Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 3365 (1887); **21**, 3009 (1888); **22**, 1547 (1889); **23**, 1428 (1890). — Schall: Ber. dtsh. chem. Ges. **25**, 3670 (1892); **27**, 524 (1894). — Herzig: Monatsh. Chem. **14**, 56 (1893); **15**, 139 (1894); **16**, 906 (1895); **19**, 738 (1898). — Herzig, Pollak: Monatsh. Chem. **23**, 165 (1902). — Gilbody, W. H. Perkin jun., Yates: J. chem. Soc. Lond. **79**, 1396 (1901). — v. Kostanecki, Lampe: Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 1867 (1902). — Zerewitinoff: Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 2233 (1908). — ² Kopp: Ber. dtsh. chem. Ges. **6**, 446 (1873). — ³ Liebermann, Burg: Ber. dtsh. chem. Ges. **9**, 1883 (1876). — Wiedemann: Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, 194 (1884). — Dralle: Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, 375 (1884). — ⁴ Herzig: Monatsh. Chem. **29**, 739 (1908). — ⁵ Reim: Ber. dtsh. chem. Ges. **4**, 329 (1871). — Liebermann, Burg: Ber. dtsh. chem. Ges. **9**, 1886 (1876). — Buchka, Erck: Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 1138 (1885). — Hummel, A. G. Perkin: J. chem. Soc. Lond. **41**, 367 (1882); Ber. dtsh. chem. Ges. **15**, 2337 (1882). — Schall, Dralle: Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 1428 (1890); Einwirkung von Säuren: Bolley: Schweiz. polyt. Z. **9**, 267 (1864). — Reim: Ber. dtsh. chem. Ges. **4**, 329 (1871). — Dralle: Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, 375 (1884). — Schall: Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 524 (1894). — ⁶ Schall, Dralle: Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 3009 (1888); **22**, 1547 (1889); **25**, 18 (1892); **27**, 524 (1894). — Feuerstein, v. Kostanecki: Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 1024 (1899). — Bloch, v. Kostanecki: Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 473 Anm. (1900). — Schall, Dralle: Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 1045 (1899). — Pfeiffer, Oberlin: Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 208 (1924). — Pfeiffer, Oberlin, Konermann: Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 1947 (1925).

Natriumhydroxyd in Fisetoldimethyläther (III) und Ameisensäure gespalten wird:

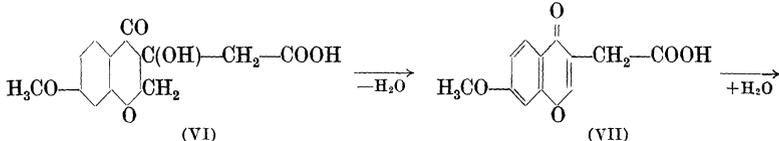
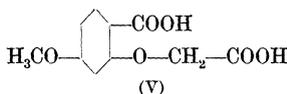
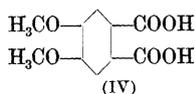


I. R. = H 3-7-Dioxychromon
II. R. = CH₃ Dimethyläther

(III)

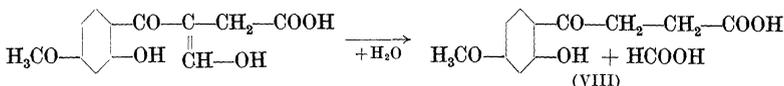
Danach handelt es sich um das 3-7-Dioxychromon, welches synthetisiert¹ werden konnte. Die auf Grund dieser Tatsachen frühzeitig aufgestellten Konstitutionsformeln haben den Ergebnissen weiterer Forschung nicht standhalten können.

Spätere Arbeiten² lehrten nämlich, daß die Oxydation von Trimethylbrasilin mittels Kaliumpermanganat folgende Spaltstücke liefert: einmal die *m*-Hemipinsäure (IV), weiter die 1-Carboxy-4-methoxy-2-phenoxy-essigsäure (V), deren Konstitution durch Teilsynthese und folgerichtige Überlegung sichersteht und endlich Brasilsäure (VI):



(VI)

(VII)

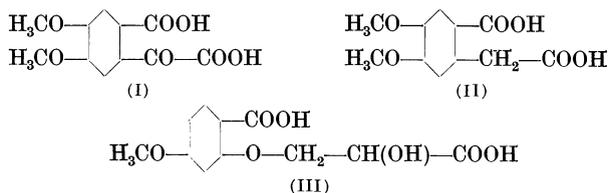


(VIII)

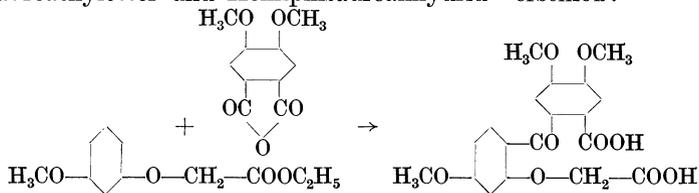
Die Konstitution der Brasilsäure³ geht daraus hervor, daß sie beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure die Anhydrobrasilsäure (VII) liefert, eine 7-Methoxy-chromon-3-essigsäure, die sich bei der Behandlung mit Barytwasser in Ameisensäure und β -(2-Oxy-4-methoxy-benzoyl)-propionsäure (VIII) spaltet und daß ihr Methylester wieder aus dem Ester von VIII mit Ameisensäureester aufgebaut werden kann. Danach ergibt sich zwanglos, daß die β -Resorcylsäure und die Carboxy-methoxy-phenoxy-essigsäure Spaltstücke der Brasilsäure sind und der zweite Anteil des Brasilinmolekül offenbar *m*-Hemipinsäure liefert. Der auf etwas andere Weise über ein Trimethylbrasilon (Formel s. später) vollzogene Abbau⁴ des Trimethylbrasilin ergab neben *m*-Hemipinsäure, Carboxy-

¹ Pfeiffer, Oberlin, Konermann: Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 1497 (1925). — ² Gilbody, W. H. Perkin jun., Yates: Proc. chem. Soc. Lond. **15**, 241 (1899); J. chem. Soc. Lond. **79**, 1396 (1901). — ³ Gilbody, W. H. Perkin jun., Yates: J. chem. Soc. Lond. **79**, 1396 (1901). — W. H. Perkin jun.: J. chem. Soc. Lond. **81**, 221, 1008 (1902); Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2946 (1902). — W. H. Perkin jun., Robinson: J. chem. Soc. Lond. **93**, 489 (1908). — ⁴ Gilbody, W. H. Perkin jun.: Proc. chem. Soc. Lond. **15**, 27 (1899); **16**, 105 (1900). — W. H. Perkin jun.: J. chem. Soc. Lond. **81**, 1008 (1902).

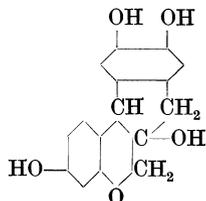
methoxy-phenoxy-essigsäure noch 4-5-Dimethoxy-1-carboxy-2-benzoyl-ameisensäure¹ (I), eine 4-5-Dimethoxy-1-carboxy-2-phenylessigsäure (II) und eine 4-Methoxy-1-carboxy-2-phenoxy-milchsäure (III). Man unterscheidet deutlich, daß die Methoxyderivate Spaltstücke der einen Hälfte die Dimethoxyderivate solche der anderen Hälfte des Moleküls sind.



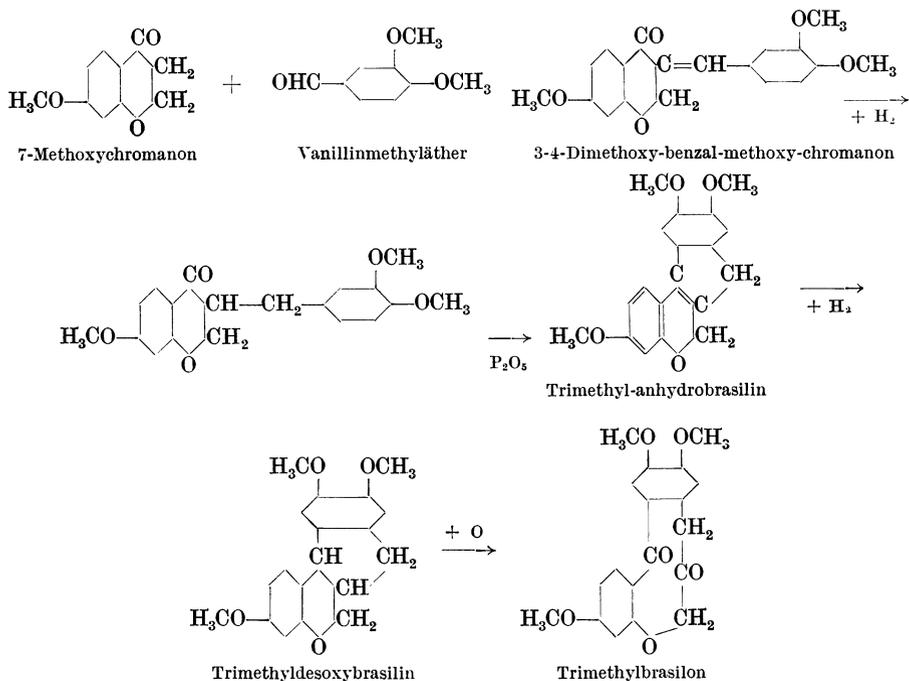
Einen noch besseren Einblick gewährte aber ein bei dem Abbau des Trimethylbrasilin mit Kaliumpermanganat gefundenes noch größeres Spaltstück, eine Säure der Zusammensetzung C₁₉H₁₈O₉, die Brasilinsäure, deren Konstitution sich aus einer Synthese aus Methoxy-phenoxy-essigsäureäthylester und Hemipinsäureanhydrid² erschloß:



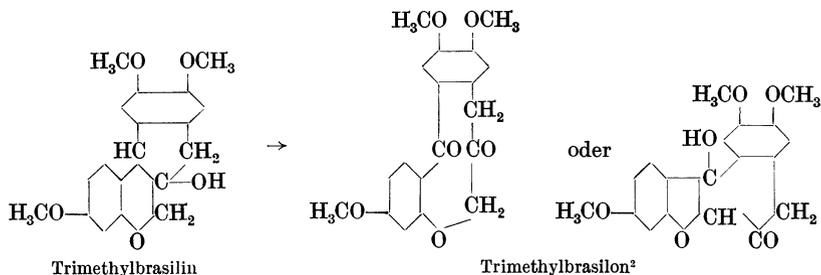
Die Zusammenfassung aller dieser Tatsachen, nämlich der Summenformel und der Aufklärung der Konstitution der Spaltstücke läßt die Aufstellung der nebenstehenden Strukturformel des Brasilin zu, welche zuerst von Pfeiffer³ vorgeschlagen und durch die Arbeiten von W. H. Perkin jun.⁴ und die Synthese des Trimethylbrasilin durch Pfeiffer⁵ bis auf die Stellung der alkoholischen Hydroxylgruppe auch durch Aufbau erwiesen ist.



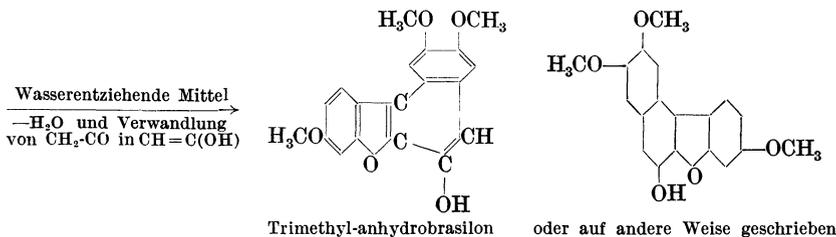
¹ Synthese: Harding, Weizmann: J. chem. Soc. Lond. **97**, 1126 (1910). —
² Weitere Synthese: Rây, Silooja, Wadha: J. Indian chem. Soc. **10**, 617 (1933). —
³ Werner, Pfeiffer: Z. Chem. **3**, 388, 420 (1904). — ⁴ W. H. Perkin jun., Robinson: J. chem. Soc. Lond. **93**, 489 (1908); ältere Brasilin formeln: v. Kostanecki: Z. Farb. u. Text. Chem. **3**, 14 (1904). — Herzig: Monatsh. Chem. **20**, 461 (1899). — Herzig, Pollak: Monatsh. Chem. **22**, 207 (1901); **25**, 871 (1904); **27**, 743 (1906). —
⁵ Pfeiffer, Angern, Haack, Willems: Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 839 (1928). — Pfeiffer, Willems: Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1242 (1929). — Pfeiffer, Quehl, Tappermann: Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1301 (1930). — Pfeiffer, Hilpert, Schneider: J. pract. Chem. (2) **137**, 227 (1933). — Pfeiffer, Schneider: J. pract. Chem. (2) **140**, 9 (1934); frühere synthetische Versuche: W. H. Perkin jun., Robinson: Proc. chem. Soc. Lond. **22**, 160 (1906). — Pfeiffer, Grimmer: Ber. dtsh. chem. Ges. **50**, 911 (1917). — Pfeiffer, Emmer: Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 945 (1920). — Pfeiffer, Oberlin, Konermann: Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 1947 (1925); vgl. auch Crabtree, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **113**, 859, Ann. (1918). — W. H. Perkin jun., Rây, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **1926**, 941; **1928**, 1504. — Pfeiffer, Angern, Haack, Willems: Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1923 (1928).



Auf Grund dieser Zusammenhänge stellt sich z. B. die Oxydation von Trimethylbrasilin mit Chromsäure wie folgt dar¹:

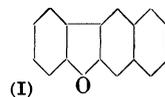


¹ Herzig, Pollak: Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 398, 1220 (1903); Monatsh. Chem. **23**, 165 (1902); **25**, 871 (1904); Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 2166 (1905). — W. H. Perkin jun., Robinson: J. chem. Soc. Lond. **93**, 489 (1908). — Engels, W. H. Perkin jun., Robinson: J. chem. Soc. Lond. **93**, 1115 (1908). — Über ein Umwandlungsprodukt des Trimethylbrasilon, das Pseudo-trimethylbrasilon: Herzig, Pollak: Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 631 (1904); Monatsh. Chem. **27**, 743 (1906). — W. H. Perkin jun., Robinson: J. chem. Soc. Lond. **93**, 489 (1908). — Über stickstoffhaltige Derivate des Trimethylbrasilon: Herzig, Pollak: Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 2319, 3713 (1903); **38**, 2166 (1905). — W. H. Perkin jun.: Proc. chem. Soc. Lond. **18**, 147 (1902). — Gilbody, W. H. Perkin jun.: J. chem. Soc. Lond. **81**, 1040 (1902). — W. H. Perkin jun., Robinson: J. chem. Soc. Lond. **95**, 381 (1909). — ² Pfeiffer, Oberlin [Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 2142 (1927)] sowie auch W. H. Perkin jun., Rây, Robinson (J. chem. Soc. Lond. **1927**, 2094) nehmen jetzt die erstere Formel für Trimethylbrasilon als die wahrscheinlichere an.

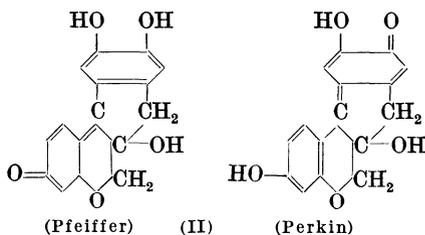


Als ein Abkömmling des β -Naphthol ist das Trimethyl-anhydrobrasilon in Alkali löslich und kuppelt mit Diazoverbindungen.

Auch v. Kostanecki¹ gebührt ein Anteil an der Erforschung der Konstitution des Brasilin, wenn auch die verschiedenen von ihm aufgestellten Strukturformeln² nicht zutreffend waren. Immerhin läßt sich die von ihm gemachte Beobachtung, daß bei der Behandlung von Trimethylbrasilin mit Jodwasserstoff eine Verbindung³ der Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}(\text{OH})_3$ entsteht, deren Zinkstaubdestillation eine Verbindung der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}$ lieferte, welche Brasan (I) genannt und deren Konstitution durch Synthese erhärtet wurde, mit der Brasilinformel nur schwierig in Einklang⁴ bringen. Ein Abbau unter Erhalt des Indangerüstes ist bis heute noch nicht gelungen.



Die von Herzig⁵ aufgestellte Formel ist ebenfalls überholt. Aus der so mit fast absoluter Sicherheit abgeleiteten Struktur des Brasilin kann die Konstitution des Brasilein erschlossen werden, wenn man in Rechnung zieht, daß letzteres zwei Wasserstoffatome weniger besitzt als Brasilin. Dieser Unterschied läßt sich am besten durch Annahme einer chinoiden Formel⁶ ausdrücken, wobei über die Wahl des chinoiden Kernes selbst Zweifel herrschen kann (II).

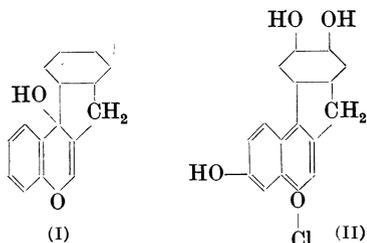


Auch die Rückverwandlung des Brasilein in Brasilin ist gelungen.

Zieht man einen Vergleich zu den Anthoxanthidinen und Anthocyanidinen, so ist die Haftstelle der Phenylgruppe bei dem Brasilein in 4 statt in 2 (bzw. in 3 wie bei den Isoflavonderivaten). Eine starke Komplikation für die Synthese bietet die Methylenbrücke zwischen dem Phenylrest und dem Pyranring von 3 nach 2'. Die Perkinsche Formel scheint in besserer Analogie zur Anthocyanidinformel zu stehen als die Pfeiffersche.

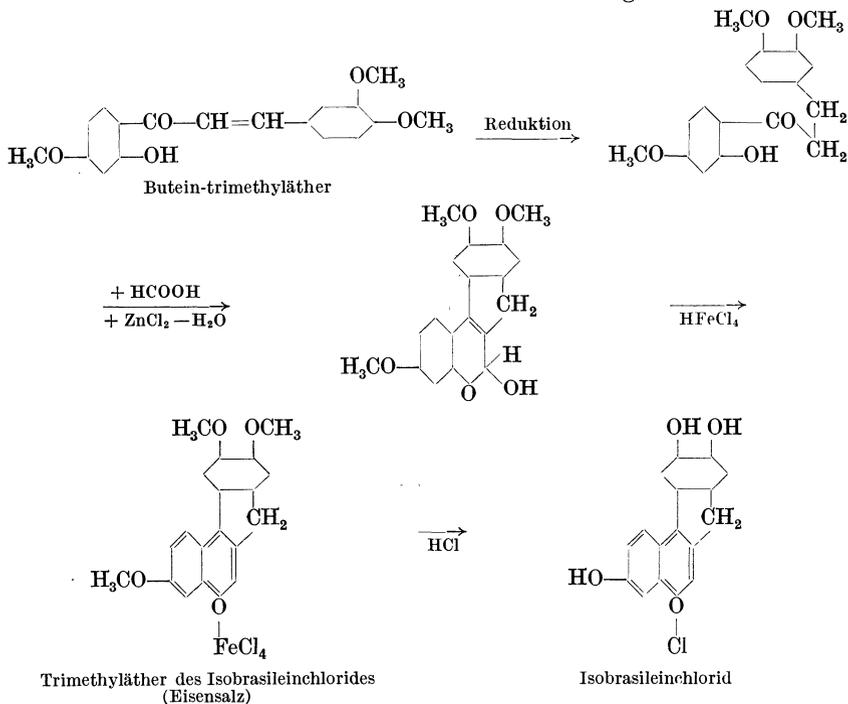
¹ Vgl. Feuerstein, v. Kostanecki: Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 1024 (1899). —
² v. Kostanecki, Lampe: Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1667 (1902). —
³ v. Kostanecki, Lloyd: Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 2193, 2199 (1903); vgl. auch Bollina, v. Kostanecki, Tambor: Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1675 (1902). — v. Kostanecki, Paul: Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2608 (1902); Synthese des Brasan: v. Kostanecki, Lampe: Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 2373 (1908). —
⁴ W. H. Perkin jun., Robinson: J. chem. Soc. Lond. **95**, 381 (1909). —
⁵ Herzig, Pollak: Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 265 (1906); Monatsh. Chem. **27**, 743 (1906). — Über den Anteil Herzigs an der Brasilinformel vgl. Pollak: Nachruf auf Herzig: Ber. dtsch. chem. Ges. **58 A**, 69 (1925). — ⁶ Vgl. Herzig: Chem. Ztg **27**, 292 (1903); Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 3951 (1903).

Wird Brasilein in Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Essigsäure gefällt, so erhält man Isobrasilein-sulfat. Ebenso wird durch Behandeln



von Brasilein mit Salzsäure Isobrasileinchlorid¹ erhalten, aus welchem durch Umsetzung mit Silberoxyd Isobrasilein von der Summenformel $C_{16}H_{12}O_5$ gewonnen werden kann. Die Isobrasileinverbindungen (II) leiten sich von einem 4-3-Indeno-benzopyranol² (I) ab, z. B. stehen also zu Brasilein im Verhältnis wie Anthocyanidin zu Anthoxanthidin.

Der Aufbau des Isobrasileinchlorides³ ist durchgeführt:



Brasilin wird am besten aus dem durch Auslaugen des zerkleinerten Holzes gewonnenen Handelsextrakt, den man mit Äther auszieht, erhalten. Brasilein wird erhalten, wenn man zu einer wässrigen Lösung von Rotholzextrakt Ammoniak im Überschuß gibt und durch die Lösung Luft leitet.

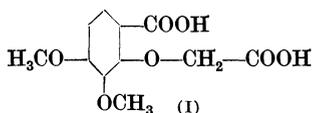
Verwendung der Rotholzextrakte: Die Extrakte werden heute nur noch in der Baumwolldruckerei verwandt, weniger in der Baumwollfärberei, fast nicht mehr in der Woll- und Seidenfärberei. Man beizt

¹ Hummel, A. G. Perkin: J. chem. Soc. Lond. **41**, 367 (1882). — ² Engels, W. H. Perkin jun., Robinson: J. chem. Soc. Lond. **93**, 1115 (1908). — ³ Crabtree, Robinson: J. chem. Soc. Lond. **113**, 859 (1918).

die Baumwolle mit einem Gerbstoff, z. B. Sumach und Zinnsalz oder mit Alaun, Eisensalzen usw. Zweckmäßig läßt man die Extrakte¹ vor der Verwendung etwas fermentieren, d. h. das Brasilin in Brasilein übergehen. Man erzielt matte, bläulichrote Färbungen, wenn Aluminium als Beize vorhanden ist, auf Zinnbeize orange und auf Eisenbeizen violettgraue Töne. Die Färbungen sind aber wenig licht-, chlor-, seifen- und säureecht.

Hämatein. Das Blauholz² ist das Holz des Blauholz- oder Blutholzbaumes, Hämatoxylon campechianum, aus der Familie der Caesalpinaceae; der Baum gedeiht in Zentralamerika und auf den westindischen Inseln. Das Holz wurde bald nach der Entdeckung Amerikas nach Europa gebracht, die einzelnen Arten werden meist nach den Verschiffungshäfen unterschieden und benannt. Die Hölzer sind von dunkler Farbe.

Konstitution des Hämatein³. Hämatoxylin läßt sich aus dem Blauholz krystallinisch⁴ erhalten, es bildet farblose Nadeln, seine Summenformel⁵ ist $C_{16}H_{14}O_6$. Es nimmt 5 Acetylgruppen⁶ auf, besitzt also 5 Hydroxylgruppen, von denen eine alkoholischen Charakter⁷ hat. Schon frühzeitig hat man die Vermutung ausgesprochen, daß Brasilin und Hämatoxylin⁸ eine verwandte Konstitution besitzen. Das Mehr von einem Sauerstoffatom in der Hämatoxylinformel erklärt sich zwanglos durch das Vorhandensein einer zusätzlichen Hydroxylgruppe. Hiermit steht auch im Einklang, daß in der Kalischmelze sich an Stelle des beim Brasilin erhaltenen Resorcin Pyrogallol⁹ bildet. Tetramethyl-

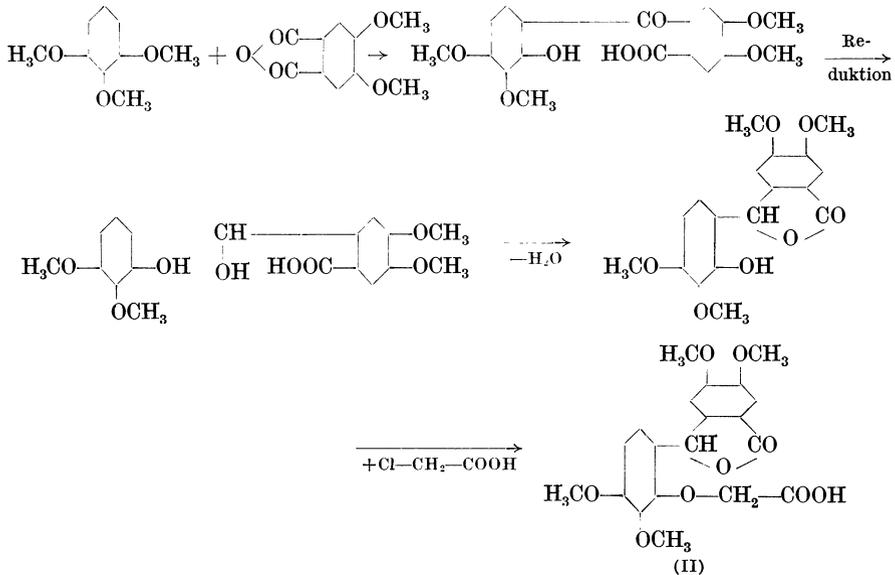


hämatoxylin gibt bei der Oxydation¹⁰ mit Kaliumpermanganat m-Hemipinsäure und als zweites Spaltstück 1-Carboxy-4-5-dimethoxy-6-phenoxy-essigsäure (I), was wiederum in Übereinstimmung mit dieser

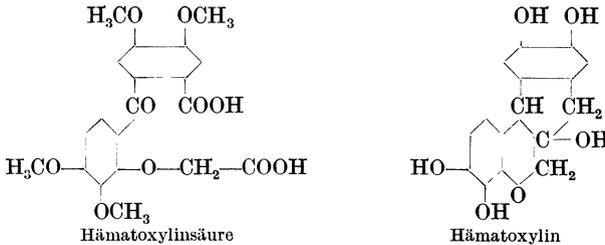
Auffassung steht. Ein weiteres Spaltstück, in welchem das ursprüngliche Gerüst besser erhalten zu sein schien, war die bei der Oxydation aufgefundene Hämatoxylinssäure¹¹ $C_{20}H_{20}O_{10}$, welche bei der Reduktion

¹ Wertbestimmung von Extrakten: v. Cochenhausen: Z. angew. Chem. **17**, 877 (1904); Färberische Eigenschaften des Isobrasilein: d'Andiran: Bull. Soc. Ind. Mulhouse **75**, 385 (1905). — ² Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 5, S. 116; vgl. auch Mell [Textile Colorist **5**, 257 (1929)] über einen Blauholzfarbstoff im afrikanischen Camwood; ferner Mell [Textile Colorist **53**, 254, 337, 402 (1931)] eine historische Studie. — ³ Da die Konstitutionsaufklärung des Brasilein und des Hämatein Hand in Hand gegangen ist, so sind fast alle unter Brasilein angeführten Literaturstellen zu berücksichtigen. Hier sind daher lediglich die wichtigsten nochmals wiederholt und solche allein auf Hämatein bezügliche aufgeführt. Ältere zusammenfassende Darstellungen, abgesehen von den unter Brasilein genannten Literaturstellen v. Kostanecki: Über die Konstitution des Brasilin und Hämatoxylin. Z. Farb. u. Text. Chem. **3**, 4 (1904) und Rost: Monographie des Hämatoxylin. Bern 1904. — ⁴ Chevreul: Ann. Chim. France (1) **81**, 128 (1812); **82**, 53 (1812). — ⁵ O. L. Erdmann: Liebigs Ann. **44**, 292 (1842); J. pract. Chem. **26**, 199 (1842); **75**, 218 (1858). — Hesse: Liebigs Ann. **109**, 332 (1858). — ⁶ E. Erdmann, Schultz: Liebigs Ann. **216**, 232 (1883). — ⁷ Herzig: Monatsh. Chem. **15**, 139 (1894). — ⁸ Liebermann, Burg: Ber. dtsh. chem. Ges. **9**, 1883 (1876). — Hummel, A. G. Perkin: J. chem. Soc. Lond. **41**, 367 (1882). — ⁹ Reim: Ber. dtsh. chem. Ges. **4**, 329 (1871). — R. Meyer: Ber. dtsh. chem. Ges. **12**, 1392 (1879). — ¹⁰ W. H. Perkin jun.: J. chem. Soc. Lond. **81**, 1057 (1902). — ¹¹ Gilbody, W. H. Perkin jun.: Proc. chem. Soc. Lond. **16**, 105 (1900).

in eine Säure $C_{20}H_{20}O_9$ übergeht¹, die sich als einbasische Lactonsäure kennzeichnen läßt. Die Konstitution dieser Säure (II) wurde schließlich durch die folgende Synthese² aufgeklärt:



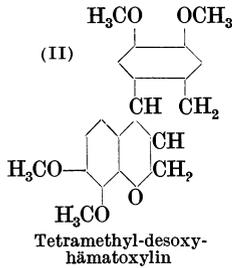
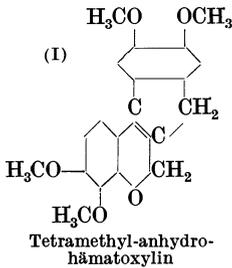
Daraus ergibt sich die Formel der Hämatoxylinsäure, wie folgt:



Die weitere Konstitutionsaufklärung und die Diskussion der Entstehung der Spaltstücke bietet gegenüber der Brasilinforschung nichts Neues, weil sich alle erhaltenen Produkte höchstens durch die zusätzliche Hydroxylgruppe unterscheiden. So kam es schließlich zur Aufstellung der obigen dem Brasilin entsprechenden zuerst von Pfeiffer³ angegebenen und durch Perkin befürworteten Formel, während die anderen an der Forschung beteiligten Forscher wie v. Kostanecki und Herzig⁴ ihren Brasilinformeln entsprechende Hämatoxylinformeln

¹ W. H. Perkin jun., Yates: J. chem. Soc. Lond. **81**, 235 (1902). — ² W. H. Perkin jun., Robinson: J. chem. Soc. Lond. **93**, 489 (1908). — ³ Werner, Pfeiffer: Z. Chem. **3**, 388, 402 (1904). — W. H. Perkin jun., Robinson: J. chem. Soc. Lond. **93**, 1115 (1908); **95**, 381 (1909). — Pfeiffer, Haack, Willems: Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 294 (1928). — ⁴ Bollina, v. Kostanecki, Tambor: Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 1675 (1902). — Herzig, Pollak: Monatsh. Chem. **27**, 743 (1906). — Herzig: Monatsh. Chem. **16**, 906 (1895). — W. H. Perkin jun.: J. chem. Soc. Lond. **81**, 1040 (1902).

aufstellten. Auch hier hat die Bildung eines Brasanderivates¹ eine Rolle gespielt. Die Synthese ist auch hier bis zum Tetramethyl-anhydro-hämatoxylin (I) und Tetramethyl-desoxy-hämatoxylin (II) vorgedrungen:

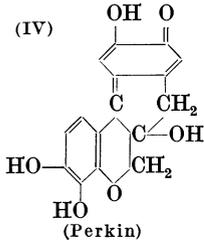
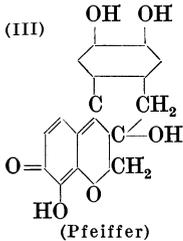


Hämatein entsteht durch Oxydation des Hämatoxylin nach der Gleichung:

$$C_{16}H_{14}O_6 + O = C_{16}H_{12}C_6 + H_2O$$

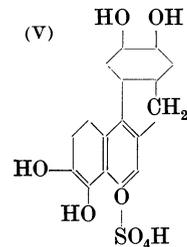
und besitzt in Analogie zu Brasilein eine der beiden Formeln (III), (IV).

Man erhält es, wenn man durch eine ammoniakalische Lösung von Hämatoxylin Luft leitet wie bei Brasilein angegeben; es bildet rote flimmernde Krystalle.



Die Verwandtschaft mit Brasilein zeigt sich durchgehends in den Reaktionen; so geht Hämatein bei der Behandlung mit Schwefelsäure oder Salzsäure in Abkömmlinge der Isohämäteine über, für ein solches Salz ist folgende Formel (V)² anzunehmen. Man gewinnt Hämatoxylin am besten durch Ausziehen von Blauholz mit Äther.

Verwendung der Blauholzextrakte. Vor der Verwendung läßt man ebenso wie beim Rotholz die Extrakte häufig etwas fermentieren. Blauholzfarbungen werden heute noch namentlich im Kattundruck, in der Seidenfärberei, aber auch noch für Wolle verwandt, weil der niedrige Preis, die Ausgiebigkeit, Schönheit und Egalität der Färbungen für sie spricht. Der Farbstoff³ zieht auf Beizen, und zwar auf Aluminiumbeize graustichig violett, auf Chrombeize dunkelblau bis schwarz, auf Eisenbeize grau bis schwarz. Es werden vornehmlich graue und schwarze Färbungen hergestellt auch in Verbindung mit anderen Farbstoffen. In der Wollfärberei haben die künstlichen Farbstoffe das Anwendungsgebiet stark eingeschränkt, in der Seidenfärberei ist der Farbstoff bis heute noch nicht durch künstliche Farbstoffe ersetzbar. Auch Pelzwerk und Felle werden mit Blauholz gefärbt. Der Weltverbrauch dürfte etwa 70000 t Blauholz betragen.

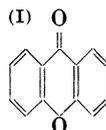


Der Farbstoff kann als Indicator Verwendung finden.

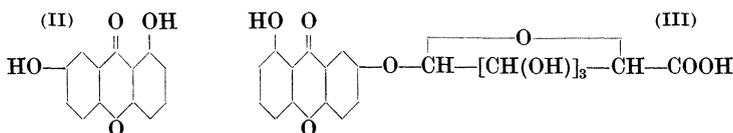
¹ v. Kostanecki, Rost: Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 2202 (1903). — Herzig, Pollak: Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 631 (1904). — ² Engels, W. H. Perkin jun., Robinson: J. chem. Soc. Lond. **93**, 1115 (1908); vgl. auch W. H. Perkin jun., Robinson, Turner: J. chem. Soc. Lond. **93**, 1085 (1908). — ³ Wertbestimmung des Farbstoffes: Mafat: Bull. Soc. Ind. Mulhouse **61**, 361 (1891). — Aglot: Z. angew. Chem. **11**, 186 (1898). — v. Cochenhausen: Z. angew. Chem. **17**, 877 (1904); Collegium **1910**, 461. — Popow: Chem. Zbl. **1928 I**, 849; Z. ges. Textilw. **31**, 426 (1928). — Über ein Kondensationsprodukt von Hämatoxylin und Formaldehyd: DRP. 155 630 (Lepetit) Frdl. 7, 576.

f) Xanthonfarbstoffe.

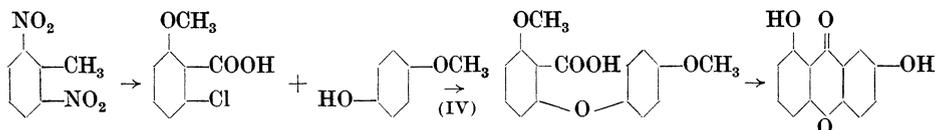
Denkt man sich im γ -Pyron zwei Benzolreste in α - β -Stellung eingeführt, so entsteht das Xanthon (I), von dem sich einige natürliche Farbstoffe ableiten.



Euxanthon (II), $C_{13}H_8O_4$, 1-7-Dioxyxanthon, kommt an Glucuronsäure gebunden als Calcium- oder Magnesiumsalz der Euxanthinsäure vor. Die Handelsmarken führen auch den Namen Piuri, Puree oder Indischgelb. Man gewinnt die in der Aquarellmalerei früher geschätzte Euxanthinsäure durch Verfüttern¹ von Blättern von *Mangifera indica*, an Kühe, welche den Farbstoff mit dem Harn (bis zu



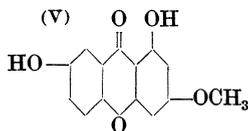
56 g Farbstoff im Tag) ausscheiden. Euxanthinsäure² hat die Formel $C_{19}H_{16}O_{10} + H_2O$ (III) und bildet gelbe Blättchen vom Smp. 162°. Es zerfällt in Glucuronsäure, $C_6H_{10}O_7$, und Euxanthon³, gelbe Nadeln vom Smp. 240°. Die Konstitution⁴ des Euxanthon liegt durch folgende eindeutige Synthese⁵ (IV) fest:



Neuerdings ist Euxanthon im Kernholz von *Platonia insignis* Mart.⁶ (Geelhart oder Pakoeli) aufgefunden worden.

Zur Gewinnung von Euxanthon wird Indischgelb der Hydrolyse unterworfen.

Gentisin (V), $C_{14}H_{10}O_5$, 1-7-Dioxy-3-methoxyxanthon, ist der gelbe Farbstoff⁷ von *Gentiana lutea*, der Enzianwurzel, er bildet gelbe Nadeln vom Smp. 315°. Die Untersuchung⁸ hat es wahrscheinlich gemacht, daß Gentisin der 3-Methyläther ist, weil die Synthese des 7-Methyläther⁹ aus Phloroglucin und 2-Oxy-5-methoxybenzonnitril kein mit Gentisin identisches Produkt lieferte und die Stellung 1 für die Methoxygruppe kaum

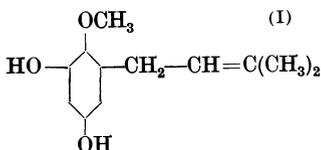


¹ Darstellung: Rupe: Chemie der natürlichen Farbstoffe, Bd. 1, S. 11. — ² Neuberg, Neimann: Z. physiol. Chem. 44, 115 (1905). — Robertson, Waters: J. chem. Soc. Lond. 1931, 1709; vgl. auch Wiechowski: Arch. f. exper. Path. 97, 462 (1923). — F. Mayer: Arch. f. exper. Path. 101, 383 (1924). — ³ Literatur: V. Meyer-P. Jacobson: Lehrbuch der organischen Chemie, II, 3, S. 763; dort die Angabe, daß der Farbstoff zum Anstrich von Türen und Wänden in Indien dient. — ⁴ Literatur: Schultz: Farbstofftabellen, 7. Aufl., I, S. 632, Nr. 1372. — ⁵ Ullmann: Liebigs Ann. 350, 108 (1906). — ⁶ Spoelstra, van Royen: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48, 370 (1929). — ⁷ Literatur: V. Meyer-P. Jacobson: Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. 2, 3, S. 764. — ⁸ A. G. Perkin: J. chem. Soc. Lond. 73, 672, 1028 (1928). — ⁹ Shinoda: J. pharmac. Soc. Jap. 1926, Nr 537, 89; J. chem. Soc. Lond. 1927, 1983.

in Betracht kommt. Nakaoki¹ beschreibt das Vorkommen in der japanischen Droge To-Yaku aus *Swertia japonica* Makino, dem japanischen Chirettakraut, er gibt aber den Smp. mit 267° an.

Zur Herstellung dient ein Alkoholauszug der Enzianwurzeln. Ein weiteres Xanthonderivat soll dem Farbstoff Datisacetin (s. dort) beigemischt sein.

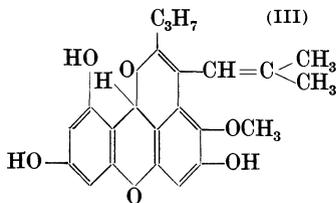
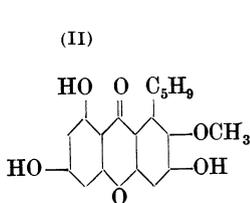
Mangostin². In den Fruchtschalen von *Garcinia mangostana* aus der Familie der Guttiferae, einem in den Tropen angebauten Baume ist der Farbstoff Mangostin, gelbe Nadeln vom Smp. 181° enthalten. In den zahlreichen Arbeiten über seine Konstitution werden folgende Summenformeln genannt: C₂₀H₂₂O₅ (Liechti, ferner Yamashiro³), C₂₃H₂₄O₆ (van Scherpenberg und Hill, ferner Murakami⁴), C₁₆H₁₆O₄ (Dekker) und C₂₁H₂₄O₅ (Dragendorff); den am weitesten fortgeschrittenen Einblick in die Konstitution erhielt Murakami, der allerdings die Ergebnisse der früheren Arbeiten verwerten konnte. Die von ihm bevorzugte Formel C₂₃H₂₄O₆ ist gestützt durch Molekulargewichtsbestimmung mittels Einführung fremder Elemente in das Molekül. Mangostin enthält eine Methoxygruppe und drei Hydroxylgruppen, davon scheint wenigstens eine Hydroxylgruppe aromatisch und der in den Oxyxanthonen und Oxyflavonen zur Carbonylgruppe o-ständigen Hydroxylgruppe vergleichbar. Die Hydrierung lieferte ein Tetrahydroderivat.



Mit alkoholischem Kali erhält man Isoamylalkohol, Methylheptenol und ein phenolisches Produkt C₁₂H₁₆O₃ mit einer Methoxygruppe und zwei Hydroxylgruppen, dessen Dimethylderivat bei der Oxydation 2-3-5-Trimethoxybenzoesäure ergibt (Konstitutionsbeweis durch Synthese dieser Säure).

Das Dihydroderivat der Verbindung C₁₂H₁₆O₃ liefert bei der Oxydation Isocaproensäure; das Phenol dürfte die Formel (I) besitzen.

Bei der Alkalischemelze des Mangostin erhielt Yamashiro eine Verbindung C₁₆H₁₅O₅, welche eine Methoxy- und drei Hydroxylgruppen enthält und bei nochmaliger Schmelze mit Alkali Phloroglucin liefert. Murakami gibt der Verbindung die Formel C₁₉H₁₈O₆ und die Konstitutionsformel eines Xanthonderivates (II).



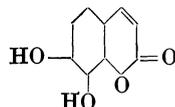
¹ Nakaoki: J. pharmac. Soc. Jap. 1927, Nr 540, 27. — ² Schmid: Liebigs Ann. 93, 83 (1855). — Liechti: Arch. Pharmaz. 229, 426 (1891). — Scherpenberg: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 35, 346 (1915). — Hill: J. chem. Soc. Lond. 107, 595 (1915). — Dekker: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 43, 727 (1924). — Dragendorff: Liebigs Ann. 482, 280 (1930); 487, 62 (1931). — ³ Yamashiro: Bull. chem. Soc. Jap. 7, 1 (1932). — ⁴ Murakami: Proc. imp. Acad. Tokyo 7, 254, 311 (1931); Liebigs Ann. 496, 122 (1932).

Die Formel des Mangostin unterscheidet sich von der dieses Derivates durch einen Rest C_4H_6 , der an das α -ständige Kohlenstoffatom der C_5H_9 -Kette gebunden zu sein scheint (Bildung von Methylheptenol aus Mangostin). Verwertet man noch die Bildung von Isocaprinsäure bei der Kaliumpermanganatoxydation, so kommt man unter Berücksichtigung weiterer Einzelbeobachtungen zu der Formel (III, S. 162).

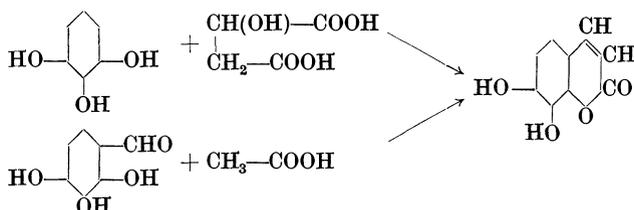
Zur Gewinnung wird die Schale mit Alkohol ausgezogen und die Lösung eingedampft, die ausgeschiedenen Krystalle vom Harz befreit.

g) α -Pyronfarbstoffe.

Daphnetin¹, $C_9H_6O_4$, 7-8-Dioxycumarin, gelbe Nadeln vom Smp. 256°, kommt in Stellung 7 an Glucose gebunden als Daphnin, $C_{15}H_{16}O_9$, farblose Prismen vom Zersetzungspunkt 228—229°, in der Rinde von *Daphne alpina*, *Daphne mezereum*, dem Seidelbast und in *Daphne odora* Thunberg vor.



Die Konstitution steht durch Synthese² aus Pyrogallol und Äpfelsäure wie auch aus Pyrogallolaldehyd und Natriumacetat fest:



Daphnetin zieht auf gebeizter Wolle auf Chrom- und Aluminiumbeize olivgelb. Seine Rolle in der Pflanze dürfte als Schutz gegen die Wirkung der kurzwelligen Strahlen aufzufassen sein.

Über Farbstoffeigenschaften von Aesculetin und Scopoletin³, die in ihrer Konstitution dem Daphnetin nahestehen, ist nichts bekannt geworden.

2. Stickstofffreie Farbstoffe unbekannter Konstitution.

In diesem Abschnitt sind die stickstofffreien Farbstoffe unbekannter Konstitution vereinigt. Da sich naturgemäß kein Einteilungsprinzip für sie ergibt, so sind sie nach ihrer Herkunft angeordnet, so weit die vorhandene Literatur darüber Aufschluß gibt.

a) Farbstoffe aus Blüten.

Hibiscetin⁴. Dieser Farbstoff, gelbe Blättchen vom Smp. 340°, befindet sich in den Blüten von *Hibiscus Sabdariffa* (dem Red Sorrel

¹ Zwenger: Liebigs Ann. 115, 1 (1860). — Stünkel: Ber. dtsh. chem. Ges. 12, 109 (1879). — v. Pechmann: Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 929 (1884). — Wessely, Sturm: Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 1299 (1930). — Asai: Acta phytochim. Tokyo 5, 9 (1930). — ² v. Pechmann: Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 929 (1884). — Gattermann, Köbner: Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 287 (1899). — ³ Bergmann in Klein: Handbuch der Pflanzenanalyse, III, 2, S. 827. — ⁴ A. G. Perkin: J. chem. Soc. Lond. 95, 1855 (1909). — M. Hadders und C. Wehmer bringen die Formel $C_{15}H_{10}O_8$ in Klein: Handbuch der Pflanzenanalyse, III, 2, S. 941.

von Westindien) neben Gossypetin und Quercetin. Es ist in Alkali mit gelber Farbe löslich und bildet ein Acetylderivat vom Smp. 238—239°. Der Farbstoff könnte mit Hibiscin (S. 145) identisch sein.

Hypericin oder Hypericumrot¹. In den Blüten von *Hypericum perforatum*, dem Johanniskraut, befindet sich neben Quercetin ein roter Farbstoff, das Hypericin oder Hypericumrot. Er hat die Formel $C_{16}H_{10}O_5$ und bildet ein dunkelviolettes Pulver; die Zusammensetzung deutet auf eine Zugehörigkeit zur Flavongruppe hin. Bei der alkalischen Spaltung wurde ein Syrup erhalten, der möglicherweise aus Acetophenon und Benzoesäure bestand.

Trifolitin². In den Blüten des roten Klee *Trifolium pratense* befindet sich neben dem Flavonderivat Pratol ein Glucosid Trifolin, $C_{22}H_{22}O_{11}$, gelbliche Nadeln vom Zersetzungspunkt 260°, das bei der Hydrolyse in Rhamnose und Trifolitin, $C_{16}H_{10}O_6$, gelbe Nadeln vom Zersetzungspunkt 275° zerfällt. Trifolitin löst sich in Alkalien mit gelber Farbe, die Lösung in Schwefelsäure fluoresciert leuchtend grün. Es bildet ein Tetraacetylderivat vom Smp. 182°, enthält keine Methoxygruppe und hat die Eigenschaften eines Tetraoxyphenyl-naphthochinon. Gebeizte Baumwolle wird hellgelb gefärbt.

Zur Gewinnung dient der alkoholische Auszug der Blüten.

b) Farbstoffe aus Blättern usw.

Cocafarbstoffe³. In den Cocablättern sind enthalten: Cocacitrin, $C_{28}H_{32}O_{17}$, blaßgelbe Prismen vom Smp. 186°, das sich in einen Zucker Cocaose (d-Talose, vermutlich zerfallen aus einer Biose) und Cocacetin, $C_{16}H_{12}O_7$, gelbe Nadeln vom Smp. 261—263° spaltet. Letzteres gibt bei der Aufspaltung mit Kali Phloroglucin und Protocatechusäure. In den Mutterlaugen des Cocacitrin findet sich Cocaflavin vom Smp. 163 bis 164° und der Formel $C_{34}H_{38}O_{19}$, das in Glucose und Galaktose (vermutlich aus Lävulose) und Cocaflavetin zerfällt. Letzteres hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_7(OCH_3)_2$ und bildet blaßgelbe Blättchen vom Smp. 230°.

Zur Gewinnung dient Java-Coca, aus der die Farbstoffe mittels einer mühsamen Extraktion erhalten werden.

Kaktorubin⁴. Kakteen bilden an Wundflächen einen ziegel- bis carmoisinroten Farbstoff, das Kaktorubin. Vorbedingung ist Feuchtigkeit und Sauerstoff. Eine Beziehung zur Carminsäure konnte nicht gefunden werden.

Oroberol und Orobol. *Orobis tuberosus*, eine Papilionaceae, enthält einen Oroberol⁵ genannten krystallisierbaren Farbstoff $C_{18}H_{14}O_8$, hellrosafarbene Blättchen vom Smp. 290°, der kein Glucosid, sondern eine Säure ist. Entweder sind zwei Carboxylgruppen oder eine Carboxylgruppe und eine labile Lactongruppe vorhanden.

Zur Darstellung dient der Alkoholauszug.

¹ Dieterich: Pharmaz. Z.halle **32**, 683 (1891). — Wolff: Pharmaz. Z.halle **36**, 193 (1895). — Cerný: Z. physiol. Chem. **73**, 371 (1911); vgl. auch Keegan: Chem. News **111**, 290 (1915). — ² Power, Salway: J. chem. Soc. Lond. **97**, 231 (1910). — ³ Hesse: J. pract. Chem. (2) **66**, 401 (1902). — ⁴ Molisch: Ber. dtsh. bot. Ges. **46**, 205 (1928). — ⁵ Bridel, Charaux: C. r. Acad. Sci. Paris **190**, 202 (1930); Bull. Soc. Chim. biol. Paris **12**, 317 (1930).

Gleichzeitig wurde ein β -Glucosid Orobosid¹, $C_{21}H_{20}O_{11}$, hellgelbe Prismen vom Smp. 220—221°, erhalten, dessen Formel durch Molekulargewichtsbestimmung überprüft ist. Es zerfällt durch Hydrolyse in Glucose und Orobol $C_{15}H_{10}O_6$, gelbe Nadeln vom Smp. 270,5°. Orobol ist wahrscheinlich ein Tetraoxyflavon, in welchem wegen der leicht erfolgenden Oxydation zwei Hydroxylgruppen benachbart sein dürften.

Prupersin². Aus im Schatten getrockneten Pfirsichblättern (*Folia pruni persicae*) wurde ein Glucosid, welches zu den Glucotannoiden oder kondensierten Gerbstoffen gehört, erhalten. Es zerfällt bei der Hydrolyse in Glucose und den Farbstoff Prupersin.

Shibuol³. Aus Kakischibu wird Shibuol $C_{14}H_{20}O_9$ erhalten. Es zerfällt bei der Alkalisplaltung in Phloroglucin und eine Verbindung $C_{12}H_8O_5$, die der Kagigoma $C_{11}H_9O_5$, aus der Frucht doyo-hatiya, ähnelt. Shibuol gibt ein Tetraacetylderivat und ein Tetramethylderivat, enthält also vier Hydroxylgruppen. Die alkalische Spaltung des Tetramethylshibuol ergab Des-tetramethylshibuol vom Smp. 298—299°, Trimethyläthergallussäure, Ameisen-, Essig- und Buttersäure. Das Desprodukt lieferte bei der Kalischmelze amorphe Produkte, 3-Methyläthergallussäure und Phloroglucin.

Xanthomicrol⁴. Aus *Micromeria Chamissonis* Greene, einer in Nordamerika an der Küste des Stillen Ozean wachsenden, unter dem Namen Yerba Buena bekannten Pflanze, läßt sich das Xanthomicrol $C_{15}H_{10}O_4(OH)_2$, citronengelbe Nadeln vom Smp. 225°, gewinnen.

c) Farbstoffe aus Holz und Rinden.

Farbstoff aus Bethabarra-Holz⁵. Aus dem Holz von Bethabarra von der Westküste von Afrika wird ein Farbstoff, gelbe Nadeln vom Smp. 135° gewonnen, dem die Formel $C_{28}H_{29}O_5$ oder $C_{22}H_{23}O_4$ zuerteilt wird. Es ist möglich, daß der Farbstoff mit Lapachol vom Smp. 139,5° (s. S. 67) identisch ist.

Zur Gewinnung zieht man das Holz mit Wasser aus.

Dossetin⁶. Der Farbstoff entstammt dem immergrünen Baum Doss (*Ilex Mertensii* Maxim) der japanischen Inseln Ogasawara und Okinawa. Er hat die Zusammensetzung $C_{15}H_9O_5$, gelbe Nadeln vom Smp. 271 bis 272°, löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgelber Farbe und färbt alaungebeizte Wolle, Baumwolle und Seide gelb. Die Gewinnung erfolgt aus dem Extrakt des Baumes mit Wasser.

Excoecarin und Jacarandin⁷. Beide Farbstoffe sind in dem sog. grünen Ebenholze von *Excoecaria glandulosa* aus der Familie der

¹ Bridel, Charaux: C. r. Acad. Sci. Paris **190**, 387 (1930); J. Pharm. Chim. (8) **11**, 321, 369, 417 (1930). — ² Inuki: Fol. pharmacol. jap. **4**, 446 (1927); Ber. ges. Physiol. **41**, 335 (1927). — ³ Komatsu, Matsunami: Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. A **7**, Nr 15 (1923); **11**, 205 (1928). — Komatsu, Matsunami, Kurata: Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. A **11**, 211 (1928). — Komatsu, Kurata: Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. A **13**, 323 (1931). — ⁴ Power, Salway: J. amer. chem. Soc. **30**, 253 (1908). — ⁵ Sadtler, Rowland: Amer. chem. J. **3**, 22 (1881/82). — ⁶ Ito: J. Coll. Eng. Tokyo **4**, 57 (1908). — ⁷ A. G. Perkin, Briggs: J. chem. Soc. Lond. **81**, 210 (1902). — A. G. Perkin: J. chem. Soc. Lond. **103**, 657 (1913).

Euphorbiaceae und *Jacaranda ovalifolia* aus der Familie der Bignoniaceae, heimisch in Jamaika und Westindien enthalten. Das Holz ist hart, von orangegelber Farbe und färbt auf frischem Schnitte die Hände gelb. Es wurde früher in England zum Färben von Leder und Wolle, wie in der Seidenfärberei für gelbe Töne, allerdings in beschränktem Maße verwandt, ist aber heute durch die künstlichen Farbstoffe verdrängt. Excoecarin, $C_{13}H_{12}O_5$, bildet glänzende citronengelbe Nadeln vom Smp. 219—221°. Es ist in Alkalien mit violetter Farbe, in Ammoniak mit brauner Farbe löslich. Excoecarin färbt tierische Fasern gelb an, besitzt keine Methoxygruppe und bildet ein Tribenzoylderivat $C_{13}H_9O_5(C_6H_5CO)_3$, farblose Nadeln vom Smp. 168—171°, und einen Dimethyläther $C_{13}H_{10}O_3(OCH_3)_2$, glänzende gelbe Nadeln vom Smp. 117 bis 119°. Das Molekulargewicht des Dimethyläther wurde bestimmt und steht in Übereinstimmung mit der Formel. Die Kalischmelze des Farbstoffes ergab 1-Methyl-2-5-dioxybenzol und 2-5-Dioxybenzol-1-carbonsäure. Letztere Verbindung dürfte in der Kalischmelze aus ersterer entstanden sein. Brom oxydiert zu Excoecaron $C_{13}H_{10}O_5$, kupferfarbene Nadeln oder Blättchen vom Smp. 250°, das bei der Behandlung mit Natriumbisulfit in Excoecarin übergeht, so daß das Excoecaron zu Excoecarin im Verhältnis von Chinon zu Hydrochinon steht. Mit Chinon bildet Excoecarin ein Chinhydron vom Smp. 190°.

Jacarandin, $C_{14}H_{12}O_5$, bildet glitzernde Plättchen oder Nadeln vom Zersetzungspunkt 243—245° (unter vorhergehendem Erweichen bei 220°). Es ist in den üblichen Lösungsmitteln wenig mit grüner Fluorescenz löslich, in Schwefelsäure mit orangener, in Alkalien mit orangeroter Farbe und färbt tierische Fasern schwach gelb an, gebeizte Wolle stark. Jacarandin besitzt keine Methoxygruppe, gibt ein Diacetylderivat $C_{14}H_{10}O_5(CH_3CO)_2$, gelbe Nadelchen vom Smp. 192—194°, wenig löslich in Alkohol und ein Benzoylderivat $C_{14}H_{10}O_5(C_6H_5CO)_2$, gelbe prismatische Krystalle vom Smp. 167—169°.

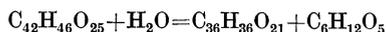
Die Gewinnung beider Farbstoffe ist recht mühselig. Man geht von einem wässrigen Auszug des geraspelten Holzes aus und erhält aus 8 kg Holz 17 g Excoecarin und 3,15 g Jacarandin (Rohfarbstoff).

Locao (Chinesisch Grün). Der Farbstoff¹ ist in Rhamnusarten enthalten, von denen in China vornehmlich zwei, *Rhamnus chlorophorus* und *Rhamnus utilis* (Hong pi lo chou und Pé pi lo chou), vorkommen. Mit der Konstitution des Farbstoffes haben sich außer Cloez und Guignet², welche ihm die Formel $C_{28}H_{34}O_{17}$ gaben, ihn Locain nannten und erkannten, daß ein Glucosid vorliege, noch Kayser³ und Rüdiger⁴ beschäftigt. Da die Ergebnisse der Arbeiten der Letztgenannten sich nicht decken, so seien sie nebeneinander angeführt.

Kayser fand, daß das Ammoniumsalz einer Säure vorliege, er nannte deshalb den Farbstoff Locaonsäure. Mit Hilfe von Oxalsäure läßt sich daraus die freie Säure, ein blauschwarzes Pulver von der Zusammensetzung $C_{42}H_{48}O_{27}$ (Rüdiger: $C_{42}H_{46}O_{25}$) gewinnen. Auch ein Di-

¹ Koechlin-Schuch in Mühlhausen i. E. fand den Farbstoff auf einem chinesischen Baumwollgewebe. — ² Cloez, Guignet: Ber. dtsh. chem. Ges. 5, 388 (1872); Jahresbericht von Liebig u. Kopp, 1872, S. 1068. — ³ Kayser: Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 3417 (1885). — ⁴ Rüdiger: Arch. Pharmaz. 252, 165 (1914), dort auch Literaturzusammenstellung.

ammoniumsalz ist erhältlich, ebenso ein Kalium-, Barium- und Bleisalz. Mit verdünnter Schwefelsäure läßt sich Locansäure hydrolysieren und zerfällt dabei in Locansäure (das Locaetin von Cloez und Guignet) $C_{36}H_{36}O_{21}$ (Kayser, Rüdiger) und einen Zucker, den Kayser Locaose nannte und welchen Rüdiger als Rhamnose erkannte. Danach ergibt sich nach Rüdiger die Zersetzungsgleichung:



wodurch seine Locaonformel an Wahrscheinlichkeit gegenüber der von Kayser gewinnt.

Locansäure ist ein violettschwarzes Pulver, das in verdünnten Alkalien mit violettblauer Farbe löslich ist und von dem verschiedene Salze hergestellt wurden. Die Säure enthält eine Methoxygruppe. Behandelt man Locansäure in der Hitze mit 50% iger Kalilauge, so entsteht Delocansäure von der Zusammensetzung $C_{15}H_9O_5$ (Kayser) bzw. $C_{12}H_8O_5$ (Rüdiger) und daneben Phloroglucin. Delocansäure ist ein schwarzes Pulver, sie enthält ebenfalls eine Methoxygruppe, aber keine freie Hydroxylgruppe. Mit verdünnter Salpetersäure liefert Locansäure Nitrophloroglucin, Delocansäure, eine Verbindung $C_8H_7O_5N$, orangefelbe Nadeln vom Smp. 129°, in der vielleicht 6-Nitro-3-methoxybenzol-1-carbonsäure vorliegt. Rüdiger hält die Locansäure für ein Derivat des Flavon. Andererseits haben Bridel und Charaux¹ später ein unbeständiges Glucosid $C_{26}H_{30}O_{15}$, farblose Nadeln, aus der Stammrinde des Kreuzdorn *Rhamnus cathartica* sowie aus anderen Rhamnusarten, isoliert, das sie Rhamnicosid nennen und für die Stammsubstanz des Chinesisch Grün halten. Es zerfällt in Primverose und Rhamnicogenol $C_{15}H_{12}O_6$ ein ledergelbes Pulver vom Smp. 177°, das ein Pentaoxymethyl-anthranol sein soll. Zu der Gewinnung des Farbstoffes wird nach Cloez und Guignet die Rinde der Zweige und der Wurzeln mit heißem Wasser ausgezogen und der Auszug mit Pottasche oder Kalkmilch versetzt. Diese Mischung wird zum Färben großer Baumwollstücke verwandt, auf welchen der Farbstoff durch 10—20malige Wiederholung des Färbevorganges angereichert wird. Die Gewebe werden sodann mit kaltem Wasser unter Auspressen und Reiben gewaschen, der abgelöste Farbstoff gesammelt, auf Papier gestrichen und getrocknet. Die so erhaltenen dünnen Blättchen von blauer Farbe und violetterm und grünem Schimmer enthalten bis zu 50% Asche. Zur weiteren Reinigung wird Locao wiederholt mit kohlensaurem Ammoniumcarbonat ausgezogen und die Auszüge mit Alkohol gefällt. Der so erhaltene blaue Niederschlag wird mehrfach in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt. Endlich kann man eine so hergestellte Lösung (Rüdiger) vorsichtig unter Zusatz von Ammoniak bis zur Bildung einer Krystallhaut eindampfen, wobei man bronze glänzende Krystalle erhält.

Die Chinesen benutzen Locao zum Färben von Baumwolle und Seide und erzielen damit ein schönes blaustichiges Grün² von großer Lichtechtheit. Der Farbstoff zieht auf Baumwolle in schwach alkalischem

¹ Bridel, Charaux: C. r. Acad. Sci. Paris 180, 857, 1047, 1219 (1925); Ann. Chim. (10) 4, 79 (1925), dort interessante geschichtliche Einzelheiten; Bull. Soc. Chim. biol. Paris 7, 822 (1925). — ² Nähere Angaben bei Rupe: Naturfarbstoffe, I, 281.

Bade, läßt sich aber auch in der Küpe färben und liefert dann ein Blau. Nach Rüdiger sind die Färbungen säure- und alkaliecht.

Bridel und Charaux sagen, daß man Baumwolle und Seide mit der farblosen Lösung von mittels Einwirkung von Alkali auf Rhamnicosid erhaltenen Krystallen tränken und dem Licht aussetzen soll.

Phoenicein. Im Purpurholz, dem Holz von *Copaifera bracteata* aus der Familie der Caesalpiniaceae ist das Phoenin¹ von der Formel $C_{14}H_{16}O_7$ enthalten, das beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure in Phoenicein, einen roten Farbstoff der Formel $C_{14}H_{14}O_6$ übergeht, der sich von dem Phoenin durch den Mindergehalt eines Molekül Wasser unterscheiden soll.

Sequoyin und Iosequein². Im Rotholz von *Sequoia sempervirens* sind 2 Farbstoffe enthalten, welche die Ursache sind, daß das strohgelbe Kernholz von frisch geschnittenem Rotholz bald eine rote bis braune Farbe annimmt. Der eine Farbstoff Sequoyin $C_{36}H_{38}O_{10}$, rötliche Krystallflocken vom Smp. 214°, geht durch Hydrolyse mit 5%iger Schwefelsäure in Sequein $C_{20}H_{20}O_6$, Nadeln vom Smp. 190°, und Sequeinol $C_{16}H_{18}O_4$, Nadeln vom Zersetzungspunkt 242°, über. Sequein hat Phenolcharakter, bildet ein Hexaacetat und ähnelt Brasilin und Hämatoxylin, Sequeinol ist ein Phenol und liefert ein Tetraacetat.

Iosequein ist nur bei 2 Proben gewonnen worden und schmilzt bei 188°. Es dürfte ein dem Sequein ähnlich gebautes Phenol sein.

Zur Gewinnung laugt man das Rotholz mit kaltem Wasser aus.

Farbstoffe aus *Xanthoxylum flavum*. Aus der *Fagara flava*, dem Holze eines in Westindien wachsenden Baumes ist ein gelber Farbstoff³ der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_3$ und dem Smp. 133° sowie der Konstitution eines Ätherlacton isoliert worden. Die Kalischmelze liefert Buttersäure.

Von anderer Seite⁴ werden zwei gelbe Rindenfarbstoffe beschrieben, von denen einer als Fagaragelb von der Zusammensetzung $C_{20}H_{20}O_9$ bezeichnet wird. Der zweite Rindenfarbstoff ist in *Ochna alboserrata* enthalten und hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{13}O_5$ oder $C_{14}H_{11}O_4$.

d) Farbstoffe aus Flechten.

Calycin⁵. Dieser Farbstoff findet sich in Calyciaceae und Leprariaarten, hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{12}O_5$, bildet goldgelbe Krystalle vom Smp. 242—243°. Er besitzt eine Hydroxylgruppe und zerfällt beim Erhitzen in Phenyllessigsäure und Oxalsäure.

Gewinnung: Man erhält den Farbstoff aus *Calcium chrysocephalum* mittels Ligroin.

Chiodectonsäure⁶. In *Chiodecton sanguineum* (rubrocinctum) findet sich dieser Farbstoff, kirschrote Schuppen von der Zusammensetzung $C_{14}H_{18}O_5$.

Die Gewinnung erfolgt mittels Ätherauszuges.

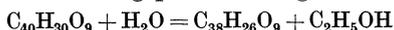
¹ Kleerekoper: Chem. Zbl. 1901 II, 858, 1085. — ² Sherrard, Kurth: J. amer. chem. Soc. 55, 1728 (1933). — ³ Auld, Pickees: J. chem. Soc. Lond 101, 1052 (1912). — ⁴ Greeshoff: Notizblatt des botanischen Garten, Nr. 22. Berlin 1900. — ⁵ Hesse: Ber. dtsh. chem. Ges. 13, 1816 (1880); J. prakt. Chem. 62, 321 (1900). — Zopf: Liebigs Ann. 284, 107 (1895); 346, 82 (1906). —

⁶ Hesse: J. pract. Chem. (2) 70, 449 (1904).

Destrictinsäure¹. In *Cladonia destricta* findet sich u. a. dieser Farbstoff von der Zusammensetzung $C_{17}H_{18}O_7$, ein schwarzes Pulver vom Smp. 215°.

Die Gewinnung der Säure ist recht schwierig.

Rhizocarpsäure². Der Farbstoff findet sich in Rhizocarponflechten bei Lecideaceae- und Calyciaceaearten, er bildet gelbe Krystalle von der Zusammensetzung $C_{28}H_{22}O_7$ und dem Smp. 177—179°. Durch Einwirkung von Baryt zerfällt er in Kohlendioxyd, Äthylalkohol und Phenyl-essigsäure. Die Formel läßt sich auflösen in $C_{24}H_{16}O_3$ (COOH) (COOC₂H₅). Hesse hält die Annahme, daß die Verbindung Resorcin-äthylpulvinsäure $C_{26}H_{20}O_6$ sei, für unwahrscheinlich. Er hat bei der Zersetzung der Säure kein Resorcin gefunden. Näher scheint ihm die Annahme zu liegen, daß die Rhizocarpsäure Äthylpulvinsäure $C_{40}H_{30}O_9$ und die Rhizocarpinsäure, welche vielfach auf Mauern und Randsteinen sich bei Feuerbach findet, ein partielles Verseifungsprodukt ist gemäß der Gleichung



Gewinnung. Aus *Rhizocarpon geographicum* mittels Chloroformextraktion.

Thiophansäure³: In *Lecanora sordida* findet sich diese Säure von der Zusammensetzung $C_{12}H_6O_{12}$, schwefelgelbe Nadeln vom Smp. 242°; sie enthält keine Methoxygruppe und geht unter dem Einfluß von starker Jodwasserstoffsäure in die bei 264° schmelzende Thiophaminsäure $C_{12}H_6O_9$ über.

Gewinnung. Aus der Flechte durch Ätherextraktion und mühsame Trennung.

Ungenügend charakterisierte Farbstoffe aus Flechten sind: Chiodictin⁴, Fufuracinsäure⁵, Jcmadophilasäure⁶ und Talebrasäure⁷.

e) Farbstoffe aus Harzen, Drogen usw.

Farbstoff des kanarischen Drachenblutbaumes. Im Harze des kanarischen Drachenblutbaumes *Dracaena Draco*⁸ ist ein roter Farbstoff enthalten. Die Verbindung hat den Smp. 145° und die Zusammensetzung $C_{17}H_{18}O_4$, sie ist aber amorph. Ein Bromderivat schmilzt bei 131°, das Ozonid gibt bei der Spaltung mit Wasser eine Säure der Formel $C_{12}H_{22}O_5$, die Oxydation des Farbstoffes mit verdünnter Salpetersäure liefert eine schwerer lösliche Säure, die Draceensäure vom Smp. 120° und der Formel $C_{12}H_{12}O_3$ und eine leichter lösliche Säure, die Dracosäure $C_5H_6O_5$ vom Smp. 178°.

Zur Gewinnung wird das Harz mit Äther ausgezogen.

¹ Zopf: Liebigs Ann. 327, 317 (1903); 346, 82 (1906). — Hesse: J. pract. Chem. (2) 83, 22 (1910). — ² Zopf: Liebigs Ann. 284, 107 (1895); 346, 82 (1906). — Hesse: J. pract. Chem. (2) 58, 465 (1898); Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 357 (1897). — ³ Hesse: Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 357 (1897); J. pract. Chem. (2) 58, 465 (1898). — ⁴ Hesse: J. pract. Chem. (2) 70, 499 (1904). — ⁵ Zopf: Liebigs Ann. 338, 35 (1905). — ⁶ Thies in Klein: Handbuch der Pflanzenanalyse, III, 2, S. 449. — ⁷ Hesse: J. pract. Chem. 68, 1 (1903). — Zopf: Liebigs Ann. 340, 276 (1905). — Hesse: J. pract. Chem. (2) 73, 113 (1906). — ⁸ Fraenkel, David: Biochem. Z. 187, 146 (1921). — Literatur über andere Drachenblutsorten: Loyander: Beiträge zur Kenntnis des Drachenblutes. Marburg 1887. — Glenard, Boudault: Liebigs Ann. 48, 343 (1843). — Blyth, Hofmann: Liebigs Ann. 53, 326 (1845). — Boetsch: Monatsh. Chem. 1, 609 (1858). — Tschirch, Dieterich: Arch. Pharmaz. 234, 587 (1896).

Flemingin¹. Der Farbstoff ist in dem Waras, auch Wars oder Wurrus genannt, enthalten. Waras bildet ein rotes harziges Pulver, bestehend aus den Samenhülsen der *Flemingia congesta*, eines Strauches, welcher in den wärmeren Teilen Indiens und in Afrika in der Gegend von Harras wächst. Von dort wird die Droge nach Arabien, insbesondere nach Yemen und Haddramant versandt, wo sie als Farbstoff, Cosmeticum und als Heilmittel gegen Erkältungen Verwendung findet. Als Farbstoff wird sie ähnlich wie Kamala, mit dem sie eine gewisse Ähnlichkeit hat, zum Färben von Seide, weniger für Wolle verwandt. Die Ausfärbung wird in kochender Natriumcarbonatlösung vorgenommen. Die erzielten Farbtöne sind goldgelb. Flemingin stellt orangeroote Nadeln vom Smp. 171 bis 172° dar, die Zusammensetzung ist wahrscheinlich $C_{12}H_{12}O_3$. Alkali löst in der Kälte mit tief orangeroter Farbe. Die Kalischmelze ergab Salicylsäure, Essigsäure und eine Säure vom Smp. 184° (o-Oxyzimtsäure?).

Waras wird zuerst mit Schwefelkohlenstoff, der hierbei bleibende Rückstand sodann mit Chloroform ausgezogen. Aus der Chloroformlösung scheidet sich ein roter Niederschlag ab, das Filtrat wird abgedunstet und der Rückstand, das Flemingin aus Toluol umkrystallisiert. Der Niederschlag des Chloroformauszuges wird nochmals mit Chloroform behandelt. Der neue Auszug läßt in der Kälte ein Harz vom Smp. 162 bis 167° und der gleichen Zusammensetzung wie Flemingin fallen. Auch die Kalischmelze des Harzes liefert die gleichen Säuren wie oben. Im Filtrat dieses Auszuges findet sich eine kleine Menge Homoflemingin, Smp. 165—166°, von der gleichen Zusammensetzung wie Flemingin und den gleichen Ergebnissen bei der Kalischmelze. Es erscheint daher zweifelhaft, ob es sich bei diesen Verbindungen nicht um verunreinigtes Flemingin handelt.

Gardenin². Aus dem Decamali-Gummi, der harzigen Absonderung der *Gardenia lucida* (Indien) läßt sich ein Farbstoff Gardenin isolieren, der tiefgelbe Krystalle vom Smp. 163—164° bildet und die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_6$ besitzt. Beim Zusatz von Salpetersäure zur heißen Eisessiglösung von Gardenin scheidet sich die Gardeninsäure, tiefcarmoisinrote Nadeln vom Smp. 223° und der Zusammensetzung $C_{14}H_4O_6$ aus. Sie ist keine Säure, wie ursprünglich angenommen, sondern wohl ein Chinon, bildet ein Diacetylderivat $C_{14}H_8O_6(CH_3CO)_2$ vom Smp. 230—244° und geht mit schwefliger Säure in ein Reduktionsprodukt $C_{14}H_{14}O_6$, glänzende Nadeln vom Smp. 190°, über.

Die Darstellung geschieht mittels Wasserdampfdestillation des Harzes und Aufnahme des Rückstandes in kochendem Wasser.

Gossipol³. Der Farbstoff der Baumwollsamens bildet gelbe Krystalle vom Smp. 199° und geht beim Schmelzen in Anhydrogossipol über, das zwei Mol Wasser weniger enthält. Der Farbstoff liegt nicht als Glucosid

¹ A. G. Perkin: J. chem. Soc. Lond. **73**, 660 (1898). — ² Stenhouse, Groves: Liebigs Ann. **200**, 311 (1880); dort die Literatur über die früheren Arbeiten von Dymock und Flückiger. — ³ Marchlewski: J. pract. Chem. (2) **60**, 85 (1899); Carruth: J. amer. chem. Soc. **40**, 647 (1918). — Clark: J. biol. Chem. **75**, 725 (1927); **76**, 229 (1928); **77**, 81 (1928); **78**, 159 (1928); J. amer. chem. Soc. **51**, 1475, 1479 (1929); Oil Fat. Ind. **6**, Nr 7, 15 (1929). — Karrer, Tobler: Helvet. chim. Acta **15**, 1204 (1932).

vor und seine Formel ist wahrscheinlich $C_{30}H_{30}O_8$ (Clark), sie könnte durch weitere Forschung sich aber noch ein klein wenig ändern. Zur Reinigung dient eine Molekülverbindung mit Essigsäure: $C_{30}H_{30}O_8 \cdot CH_3COOH$, das Gossipolacetat. Gossipol löst sich in Alkalien mit gelber Farbe, nach kurzer Zeit wird die Farbe violett, verblaßt und bleicht ganz aus. Mit Wasserstoffsuperoxyd tritt der gleiche Vorgang in alkalischer Lösung ein, es handelt sich also um eine Oxydation. Methoxy- und Äthoxygruppen sind nicht nachgewiesen. Von den 8 Sauerstoffatomen liegen zwei in Form benachbarter Carbonylgruppen vor (Dioximbildung, Kondensationsprodukt mit Anilin, Chinoxalinderivat). Es handelt sich entweder um ein α -Diketon oder um ein o-Chinon. Die übrigen 6 Sauerstoffatome sind als Hydroxylgruppen vorhanden (Bildung eines Hexaacetylderivates), 2 davon sind als Säuregruppen titrierbar. Ferner geben 2 Hydroxylgruppen die Acetylreste bei der Verseifung schwer ab.

Die Einwirkung 40%iger Natronlauge auf Gossipol bringt den Zerfall in Apogossipol $C_{28}H_{30}O_6$ und Ameisensäure. Ersteres hat noch 6 Hydroxylgruppen (Hexaacetat), aber keine Carbonylgruppen mehr. Es ist lichtempfindlich. Die Oxydation von Gossipol mit Kaliumpermanganat liefert neben einem syrupösen Oxydationsprodukt Ameisensäure, Essigsäure und Isobuttersäure, was für das Vorhandensein der Gruppe $(CH_3)_2CH-C\equiv$ spricht, wodurch die Verbindung den Terpenen nahegebracht wird. Die Oxydation des Hexaacetyl-gossipol mit Chromsäure führt zu Tetraacetyl-gossipolon $C_{33}H_{30}O_{12}$, dessen Muttersubstanz Gossipolon $C_{25}H_{22}O_8$ wäre. Dabei dürften also zwei acetylierte Hydroxylgruppen durch Chinon-Carbonylgruppen ersetzt und 3 Kohlenstoff- und 8 Wasserstoffatome abgespalten sein. Ozonabbau liefert die Gossipolsäure $(C_{12}H_{14}O_4)_x$ vom Smp. 241° , wahrscheinlich $C_{24}H_{28}O_8$. Die Farbreaktionen sprechen für eine aromatische Oxycarbonsäure, wahrscheinlich mit α -ständiger phenolischer Hydroxylgruppe. Mit Diazomethan entsteht ein Methyl-gossipolsäure-methylester $[C_{12}H_{12}O_2(OCH_3)_2]_x$ vom Smp. 142° , der mit Alkali in die Methylgossipolsäure $[C_{12}H_{13}O_3(OCH_3)]_x$ übergeht. Ein wesentlicher Teil des Gossipol dürfte aromatischen Charakter besitzen. Die frühere Auffassung, daß es sich um ein Flavonderivat handle, ist verworfen.

Die Gewinnung geschieht aus einem Petrolätherauszug des Baumwollsamens-Preßkuchen durch Fällen mit Essigsäure. 40 kg ergeben 120 g rohes Gossipolacetat. Gossipol ist giftig¹.

Gumigutt². Dieser Farbstoff ist im Milchsaft der *Garcinia morella* (Ostindien, Ceylon, Siam, Cochinchina), Clusioidae aus der Familie der Guttiferae enthalten. Es sind dicke Stücke von rotgelber Farbe, in denen sich die α -, β - und γ -Garcinolsäuren befinden sollen ($C_{23}H_{28}O_6$, $C_{25}H_{32}O_6$ und $C_{23}H_{28}O_5$), von denen die γ -Säure sich mit Alkalien rot färbt. Es dient als Aquarellfarbe und zum Färben von Lacken.

Zur Gewinnung werden spiralförmige Einschnitte in die unteren Teile der Stämme gemacht und der ausfließende Saft in Bambusröhren aufgefangen. Man läßt einen Monat trocknen und erhitzt über Feuer, bis der Inhalt der Röhre hart geworden ist.

¹ Gallup: J. biol. Chem. **93**, 381 (1932). — Clark: Oil Fat. Ind. **5**, 237, 273 (1928). — ² Schultz: Farbstofftabellen, 7. Aufl., I, Nr 1393, S. 647. — Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., 2, S. 98.

Kino¹. Dies ist der verdickte Saft von *Pterocarpus marsupium*, einer Papilionaceae von der Malabarküste. Es bildet braunrote Stücke, liefert bei der Kalischmelze Brenzkatechin und Protocatechusäure und bildet ein Triacetat $C_{15}H_{11}O_4$ ($OCOCH_3$)₃. Kinomethyläther soll die Formel $C_{15}H_{11}O_4(OCH_3)_3$ haben. Kino findet in der Färberei wie Druckerei Anwendung wie Catechu.

Man erhält Kino durch Einschnitte in die Rinde des Baumes, er erhärtet an der Luft.

Rottlerin². Dieser Farbstoff ist in der Droge Kamala enthalten, deren Stammpflanze, der Strauch *Mallotus philippinensis* zu Ehren eines Missionar *Rottlera tinctoria* genannt wurde; er gehört zur Familie der Euphorbiaceae, Abteilung Crotonaceae und ist in Ceylon, Indien, China und Australien heimisch. Die Droge Kamala besteht aus den Drüsen der Fruchtepidermis und wird durch Abschlagen oder Abschütteln der Früchte gewonnen. Sie wurde schon frühzeitig zum Orangefärben von Seide und als Wurm-mittel verwandt. Die Zusammensetzung des Rottlerin³ wird übereinstimmend von fast allen Forschern mit $C_{11}H_{10}O_3$ angegeben, ist aber auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen (Perkin, Telle) zu verdreifachen: $C_{33}H_{30}O_9$, eine Annahme, zu der auch die Analyse der Salze berechnigt. Hoffmann und Fári geben eine Formel $C_{31}H_{30}O_8$. Rottlerin bildet feine lachsfarbene Nadeln oder Platten vom Smp. 206—207°; es scheint eine einbasische Säure zu sein, das Natriumsalz bildet goldglänzende orangefarbene Krystalle, die gegen kochendes Wasser empfindlich sind.

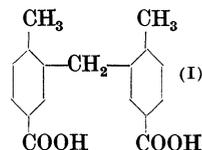
Rottlerin gibt ein Hexaacetylderivat $C_{33}H_{24}O_9(CH_3CO)_6$ (Perkin), ein gelbes Krystallpulver vom Symp. 130—135°. Bartolotti hat auch ein Hexabenzoylderivat beschrieben. Dutt hat ein Heptaacetylderivat gewonnen, farblose Krystalle vom 165°, welches ein Bromadditionsprodukt $C_{33}H_{22}O_9Br_2(CH_3CO)_7$ vom Smp. 145° liefert. Hoffmann und Fári halten das Perkin'sche Hexaacetylderivat nicht für einheitlich und finden für das Duttsche Heptaacetylderivat vom Smp. 165° den Smp. 212° und die Formel $C_{31}H_{24}O_8(COCH_3)_6$. Weiter scheint ihre neue Formel durch ein Tetrahydroderivat vom 200—201° und ein Tetrahydro-hexaacetylderivat vom Smp. 183—185° gestützt.

Mit heißer Natriumcarbonatlösung erleidet Rottlerin nach vorübergehender Bildung eines Natriumsalzes eine Umwandlung bei 90°; es bildet sich eine körnige Masse, welche mit Salzsäure zersetzt werden kann. Nach dem Ausschütteln mit Äther wird der im Auszug befindliche Stoff aus Essigäther in Form feiner granatroter glänzender Nadeln von der Zusammensetzung $C_{29}H_{26}O_6$ erhalten. Die Verbindung ist von Perkin Rottleron genannt worden. Er glaubt, daß sie sich auch beim Färben auf

¹ Etti: Ber. dtsh. chem. Ges. 11, 1879 (1878). — Simonsen: J. chem. Soc. Lond. 99, 1530 (1911). — ² Von Perkin zuerst Mallotoxin genannt. — ³ A. G. Perkin, W. H. Perkin jun.: Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 3109 (1886). — Jawein: Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 182 (1887). — A. G. Perkin: J. chem. Soc. Lond. 63, 975 (1893); 67, 230 (1895). — Bartolotti: Gaz. chim. 24 I, 4; 24 II, 480 (1894). — Telle: Arch. Pharmaz. 244, 441 (1906); dort die ältere Literatur. — Thoms, Herrmann: Arch. Pharmaz. 244, 640 (1906). — Herrmann: Arch. Pharmaz. 245, 572 (1907). — Dutt: J. chem. Soc. Lond. 127, 2044 (1925). — Dutt, Goswami: J. Indian chem. Soc. 5, 21 (1928). — A. Hoffmann: Fári: Arch. Pharmaz. 271, 97 (1933). Pharmakologische Wirkung des Rottlerin: Naga machi: Chem. Zbl. 1923 III, 270.

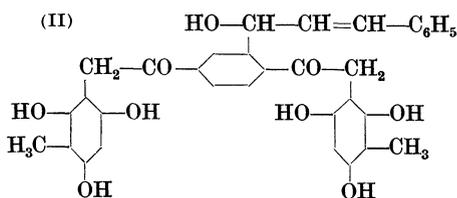
der Faser in der alkalischen Lösung bilde¹. Bei der Einwirkung von kalter Salpetersäure auf Rottlerin wurde o-Nitro- und p-Nitrozimtsäure, p-Nitrobenzaldehyd neben Benzaldehyd, durch Einwirkung der Säure in der Wärme p-Nitrobenzoesäure erhalten.

Einen etwas tieferen Einblick in die Konstitution geben zwei fast gleichzeitig durchgeführte sorgfältige Untersuchungen von Telle und Herrmann. Lieferte die Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd in Natriumcarbonatlösung zwar auch nur Zimtsäure und Benzoesäure, in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat ebenfalls Benzoesäure, brachte ferner die Kalischmelze nur Benzoesäure und Essigsäure, so entstand andererseits beim Kochen mit Barythydrat Methylphloroglucin und eine neue unbekannt Verbindung (C₁₁H₁₀O₃)₃. Sie besitzt also die gleiche Zusammensetzung wie Rottlerin und wurde daher *ψ*-Rottlerin genannt. Beim Kochen mit 15%iger Natronlauge und Zinkstaub konnten weiterhin Methylphloroglucin, Dimethylphloroglucin, Hydrozimtsäure, Essigsäure und eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung C₁₇H₁₆O₄ und dem Smp. 185—185,5° erhalten werden, für die Herrmann



die Konstitution (I) in Betracht zieht. Bei der Reaktion bildet sich ferner noch ein Produkt vom Smp. 170—172°, das an Campher erinnert. Auch Trimethylphloroglucin ist als Spaltprodukt abtrennbar, wenn man Rottlerin mit 2%iger Natronlauge kocht. Mit Rücksicht auf die wurmwidrigen Eigenschaften und die Auffindung der Spaltstücke scheint die Annahme gerechtfertigt, daß ein Mono- und ein Dimethylphloroglucin miteinander durch eine Methylengruppe verknüpft sind, der dritte Benzolkern gibt sich durch die Zimtsäure als Spaltstück kund, so daß im ganzen über 25 Kohlenstoffatome verfügt ist. Auch die in Betracht gezogene Struktur der Säure von der Formel C₁₇H₁₆O₄ würde sich diesem vorläufigen Bilde einpassen.

Dutt glaubt an das Vorhandensein zweier Phloroglucinreste, eines C₆H₅—CH=CH-Restes und eines Benzolkernes mit wenigstens drei Seitenketten. Auf Grund der Ergebnisse bei der Nitrierung und Bromierung von Acetyl- und Methoxyrottlerin



und der nachfolgenden Oxydation, wobei eine 2-4-disubstituierte Benzoesäure, eine 3-6-disubstituierte Phthalsäure und eine 2-5-disubstituierte Terephthalsäure erhalten wurde, aber kein Phloroglucinderivat, geben Dutt und Goswami dem Rottlerin vorläufig die Formel (II).

Hoffmann und Fári lehnen diese Formel ab.

Zur Gewinnung wird die Droge mit Äther ausgezogen, das wenig Rottlerin und viel Harz löst und sodann die Hauptmenge durch Benzol-extraktion gewonnen (Telle, Dutt). Man kann auch mit Schwefelkohlenstoff extrahieren (A. G. Perkin). 1 kg Kamala ergibt 100—120 g Rottlerin.

¹ Über Färbemethoden: Hummel, Perkin: J. Soc. chem. Ind. 14, 460 (1895).—Perkin: J. Soc. chem. Ind. 19, 519 (1900).

Als Nebenprodukt scheint in der Kamala das Homorottlerin¹ enthalten zu sein, welches sich in sehr geringer Menge (aus 1 kg Kamala 0,1 g) im Schwefelkohlenstoffauszug befindet, nach Perkin in Toluol schwerer löslich als Rottlerin ist und die Formel $C_{33}H_{36}O_9$ besitzt. Der Smp. 192 bis 193° liegt allerdings verdächtig nahe an dem des Rottlerin.

Weiter sind zwei Harze, ein rotes und ein gelbes und eine kleine Menge Zucker gefunden worden.

f) Farbstoffe aus Pilzen usw.

Ergochrysin und Ergoflavin. Bei der Extraktion der Alkaloide aus dem Mutterkorn hinterbleiben gelbbraun gefärbte Rückstände, aus denen sich gelbe Farbstoffe isolieren lassen. So ist ein Farbstoff Scelerocrystallin² von der Zusammensetzung $C_7H_7O_3$ bzw. $C_{10}H_{10}O_4$ beschrieben, der in ein Hydrat Sceleroxanthin übergeht. Weiter ist das Ergochrysin³, gelbe Nadeln der Formel $C_{21}H_{22}O_9$, genannt worden, das ebenfalls in ein Hydrat der Zusammensetzung $C_{21}H_{24}O_{10}$ übergeht. Endlich wird die Secalonsäure⁴, ein gelber Farbstoff von der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_6$ und dem Smp. 248° erwähnt, die auch ein Hydrat gibt. Diese Stoffe scheinen identisch zu sein, dagegen nicht mit ihnen ein Farbstoff⁵ $C_{15}H_{14}O_7$ vom Smp. 350°, der den Flavonen nahestehen soll. Der erstere vielfach erhaltene Farbstoff, das Ergochrysin, wurde wiederum⁶ aus einem nicht näher bezeichneten Mutterkornrückstand erhalten, er bildet goldgelbe Nadeln vom Smp. 266°, seine Formel ist $C_{28}H_{28}O_{12}$ wie durch Molekulargewichtsbestimmung erwiesen wurde. Ergochrysin ist gegen Alkali empfindlich, es wird dadurch in amorphe Produkte übergeführt. Es liefert ein Dekaacetat, die trockene Destillation ein Phenol $C_9H_{10}O_3$ (Monacetat Smp. 65°), die Alkalischmelze 1-3-5-Kresotinsäure, Resorcin und 2-4-2'-4'-Tetraoxydiphenyl. Die Oxydation mit Salpetersäure ergab ein Nitroderivat $C_{16}H_{15}O_9N$.

Der zweite Farbstoff, das Ergoflavin⁷ ist mit dem Farbstoff vom Smp. 350° identisch und wurde aus einem anderen Mutterkorn-Rückstand erhalten. Die oben genannte Formel $C_{15}H_{14}O_7$ wird bestätigt, dagegen statt eines Tetraacetates (Freeborn) ein Pentaacetat vom Smp. 244° erhalten. Danach sind 5 von 7 Sauerstoffatomen nachgewiesen, ein Ergebnis, welches auch durch die Zerewitinoff-Bestimmung bestätigt wird. Ergoflavin ähnelt dem Vitexin. Die Behandlung mit Kalilauge bei Siedetemperatur führt zu einer Säure, der Ergoflavonsäure von der Zusammensetzung $C_{15}H_{16}O_8$, die über 340° schmilzt und unter Wasseraufnahme (Lacton?) wieder in Ergoflavin übergeht.

Von roten Farbstoffen werden zwei, das Sklererythrin und Sklerojodin⁸, genannt.

Gemmatein⁹. Der Farbstoff befindet sich als Glucosid in dem Pilz

¹ Ein Isorottlerin vom Smp. 198—199° (Perkin) und der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_5$ dürfte nach den Untersuchungen von Herrmann verunreinigtes Rottlerin sein. — ² Dragendorff, Podwysotszki: Arch. f. exper. Path. **6**, 174 (1877). — ³ Jacobi: Arch. f. exper. Path. **39**, 104 (1897). — ⁴ Kraft: Arch. Pharmaz. **244**, 336 (1906). — ⁵ Freeborn: Pharm. J. **1912**, 568. — ⁶ W. Bergmann: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1489 (1932). — ⁷ W. Bergmann: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1487 (1932). — ⁸ Literatur bei Zellner: Chemie der höheren Pilze. Leipzig: Wilh. Engelmann 1907; vgl. auch Tschirch: Schweiz. Apoth.ztg **60**, 1 (1922). — ⁹ Kotake, Naito: Z. physiol. Chem. **90**, 254 (1914).

Lycoperdon gemmatum Batsch. Er besteht aus schwarzbraunen Krystallnadeln von der Zusammensetzung $C_{17}H_{12}O_7$, als Zucker wurde Glucose festgestellt. Beim Schmelzen mit Kali entsteht p-Oxybenzoesäure. Wasserstoffsperoxyd liefert Homogentisinsäureanhydrid.

Zur Darstellung dient der Ätherauszug des getrockneten Pilzpulvers.

Monascin¹, Monascorubrin und Monascoflavin² (α - und β -Oryzaerubin).

Der rote Reis, der in Ostasien durch Züchtung eines Pilzes aus der Gruppe *Telebolae* mit Namen *Agkhak* oder *Monascus purpureus* Wentii auf Reis hergestellt wird, enthält einen roten Farbstoff³, welcher zum Rotfärben von Getränken und Eßwaren in China Verwendung findet. Nach den Untersuchungen von Karrer¹ sind es zwei Farbstoffe (wie auch schon von Hibino vermutet), ein tiefbraunroter, dessen Reindarstellung nicht geglückt ist und ein tiefgelber, Blättchen vom Smp. 135—140°, der den Namen Monascin erhalten hat. Die Molekulargewichtsbestimmungen und Analysen stimmen am besten auf $C_{24}H_{30}O_6$, die Verbindung ist aber sehr empfindlich. Sie ist methoxylfrei, die alkalische Lösung zersetzt sich schnell, die Acetylierung ist nicht geglückt. Als Oxydationsprodukte scheinen niedere Fettsäuren aufzutreten. Der Farbstoff scheint größtenteils aliphatische Struktur zu besitzen.

Nishikawa² hat aus dem Mycelgeflecht des Pilzes einen Farbstoff isoliert, Monascorubrin $C_{22}H_{24}O_5$, rote Prismen oder Nadeln vom Smp. 136° und daraus ein Dihydroderivat, beide Verbindungen sind linksdrehend. Mit Wasserstoffsperoxyd entsteht ein gelber Farbstoff Monascoflavin $C_{17}H_{22}O_4$, rhombische Blättchen vom Smp. 145°, der auch aus altem Pilzmycel erhalten werden kann, daraus ein Dihydroderivat. Beide Verbindungen sind stark rechtsdrehend. Die Kalischmelze des Monascorubrin ergab Fettsäuren, darunter Capronsäure. Monascorubrin enthält eine Doppelbindung, eine gerade Kette von 6 Kohlenstoffatomen und vermutlich einen Benzolkern.

Die Darstellung geschieht nach Karrer durch Ätherextraktion.

Farbstoff aus *Polysaccum pisocarpium*⁴. Diesem Pilzfarbstoff wurde die Formel $C_{14}H_8O_6$ oder $C_{10}H_6O_2$ zuerteilt und für ihn die Konstitution eines Tetraoxyanthrachinon oder Dioxynaphthochinon vorgeschlagen. Kögl⁵ hält die Annahme eines Anthrachinonderivates für unwahrscheinlich. Der Farbstoff ist nur amorph und aschehaltig gewonnen worden. Ein weiterer Farbstoff aus *Polysaccum crassipes*⁶ dürfte mit dem vorgenannten vielleicht identisch sein.

Die Isolierung geschieht in beiden Fällen aus einem Alkoholextrakt.

Ein Farbstoff aus *Bacterium brunneum*⁷ soll die Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O_3$ haben.

¹ Salomon, Karrer: *Helvet. chim. Acta* **15**, 18 (1931). — ² Nishikawa: *Bull. agricult. chem. Soc. Jap.* **8**, 78 (1932). — ³ Ältere Literatur: Geerligs: *Chem. ztg* **19**, 1311 (1895). — Went: *Ann. Sci. Nat., Bot. Serie* (8) **1**, 1 (1895). — Wehmer: *Zbl. Bakter. Parasitenkde* **II**, **3**, 105 (1897). — Boorsma: *Chem. Zbl.* **1896 I**, 1130. — Hibino: *Proc. Akad. Amsterd.* **1925**, Nr 2, 182; dort noch ältere Literatur. — ⁴ Fritsch: *Arch. Pharmaz.* **227**, 193 (1889). — ⁵ Kögl in Klein: *Handbuch der Pflanzenanalyse*, **III**, **2**, S. 1429. — ⁶ Zellner: *Sitzgsb. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. IIb* **127**, 411 (1918). — ⁷ Thorpe: *Chem. News* **72**, 82 (1885).

Rhizopogonsäure¹. Der Farbstoff ist aus *Rhizopogon rubescenz* Corda, der wilden Trüffel aus Südfrankreich isoliert worden. Die Verbindung hat die Zusammensetzung $(C_{14}H_{18}O_2)_x$ oder $(C_{20}H_{26}O_3)_x$ rote Nadeln vom Smp. 127°, ist eine Säure, die sich in Alkali mit violetter Farbe löst und ein krystallisiertes Kaliumsalz bildet, dem die Formel $C_{28}H_{35}O_4K$ zukommen könnte.

Zur Gewinnung wird der Pilz in Alkohol maceriert und der Rückstand mit Äther ausgezogen.

Weitere Pilz- und Bakterienfarbstoffe², für welche bisher noch keine chemische Formel aufgestellt wurde, sind hier nicht aufgenommen.

3. Stickstoffhaltige Verbindungen.

Diese Farbstoffe lassen sich in die Gruppen einteilen: Abkömmlinge des Pyrimidin, des Pyrrol, des Pyridin und des Pyrazin. Angefügt sind einige Farbstoffe unbekannter Konstitution. Unter den Farbstoffen befinden sich die wichtigen Farbstoffe des Blutes, der Galle, des grünen Blattes und die Lyochrome (Flavine).

a) Abkömmlinge des Pyrimidin.

Pterine (Lepidopterine).

Dieser Name ist von Wieland und Schöpf³ für die Farbstoffe der Schmetterlingsflügel vorgeschlagen worden. Obwohl die Konstitution der beiden am besten untersuchten Farbstoffe nämlich des Citronenfalter und des Kohlweißling noch nicht völlig aufgeklärt werden konnte, so steht doch die Zugehörigkeit zur Puringruppe einigermaßen fest. Weiterhin hat sich ergeben, daß die Farbstoffe, welche die Gelbfärbung des Hinterleibes der Wespen bedingen, mit diesen beiden Farbstoffen identisch sind. Daneben hat sich aus Wespen ein neues Pterin isolieren lassen. Die Forschung ist durch die Schwierigkeit der Materialsammlung in Ansehung des geringen Gehaltes der Tiere an Farbstoff erschwert.

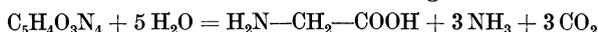
Xanthopterin⁴. Der Farbstoff der Flügel des Citronenfalter *Gonepteryx rhamni* bildet, aus dem sog. β -Bariumsalz freigemacht, hellgelbe Flocken, die bei 400° noch nicht geschmolzen sind und auf $C_{19}H_{19}O_7N_{15}$ stimmende Werte geben. Krystallisierte Präparate hergestellt unter Bedingungen, welche ursprünglich bei Verwendung des α -Bariumsalzes ausgearbeitet waren, liefern Analysen, aus welchen hervorgeht, daß vielleicht Xanthopterinhydrat vorliegen. Auch besteht die Möglichkeit, daß eine $>C=NH$ -Gruppe durch hydrolytische Abspaltung in $>C=O$

¹ Oudermans: *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **2**, 155 (1884). — ² Zusammenstellung von Kögl in Klein: *Handbuch der Pflanzenanalyse*, III, 2, S. 1140. — ³ Wieland, Schöpf: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **58**, 2178 (1925); ältere Literatur in Abderhalden: *Biochemisches Handlexikon*, Bd. 11, S. 355; vornehmlich Hopkins: *Chem. News* **60**, 57 (1889); *Nature (Lond.)* **40**, 335 (1889); **45**, 197, 581 (1891/92); ferner *Proc. roy. Soc. Lond.* **57**, 5 (1894/95); dort sind die Farbstoffe der Schmetterlingsflügel erstmals als Purinderivate erkannt. — ⁴ Wieland, Schöpf: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **58**, 2178 (1925). — Schöpf, Becker: *Liebigs Ann.* **507**, 266 (1933); vgl. auch Wieland, Metzger, Schöpf, Bülow: *Liebigs Ann.* **507**, 226 (1933). — Xanthopterin hat die Absorptionsbanden 391–360–267–243 $m\mu$ und ist an Vitamin B_2 -frei ernährten Ratten wirkungslos. Kuhn, György, Wagner-Jauregg: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **66**, 317 (1933), und zwar S. 319.

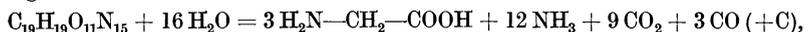
übergegangen ist. Die in der ersten Arbeit von Wieland und Schöpf aufgestellte Summen- und Konstitutionsformel ist überholt. Das dort beschriebene α -Bariumsalz war durch Fällen des in Ammoniak gelösten Rohfarbstoffes mit halbgesättigtem Barytwasser in der Kälte erhalten worden; das β -Bariumsalz entsteht aus amorphem Rohxanthopterin durch Lösen in halbgesättigtem Barytwasser. Man erhält so feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln, das Salz unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung von dem α -Bariumsalz. Der Farbstoff gibt die Murexidreaktion, er enthält keine N-Methylgruppen im Molekül und kuppelt mit Diazoniumsalzen wie Xanthin; beim Kochen mit Alkali wird aus Xanthopterin langsam Ammoniak abgespalten. Da in den Flügeln der Männchen von *Gonypteryx rhamni* und in den Wespen Xanthopterin und der Farbstoff des Kohlweißling Leukopterin gemeinsam vorkommen, so ist ihre chemische Verwandtschaft in Frage zu ziehen. Für Leukopterin steht die Zugehörigkeit zur Puringruppe nach Wieland fest, ferner ist eine C_{19} -Formel fast sichergestellt. Dann würde das Bariumsalz des Xanthopterin sich von einem Monohydrat ableiten und etwa der Formel $C_{19}H_{15}O_8N_{15} \left(\frac{Ba}{2}\right)_6$ entsprechen.

Zur Gewinnung des Farbstoffes wurden die lufttrockenen Flügel von 500 *Gonepteryx rhamni* (Männchen) im Gewichte von 7,4 g mit Äther ausgezogen. Die Ätherlösung enthält eine Spur eines weiteren gelben Farbstoffes unbekannter Konstitution. Die Flügel werden nun mit Ammoniak ausgezogen; durch Eindunsten wird der Farbstoff gewonnen. Ein Schmetterling liefert $\frac{2}{3}$ mg vorgereinigten Rohfarbstoff. Der Farbstoff kann ebenfalls aus den Hinterleibsintegumenten der Wespen (*Vespa crabro*, *germanica* und *vulgaris*) neben Leukopterin und einem dritten Pterin gewonnen werden.

Leukopterin¹. Der Farbstoff entstammt den Flügeln der Kohlweißlinge, *Pieris brassicae* und *napi*; er wurde früher für Harnsäure gehalten. Leukopterin bildet farblose Krystalle, hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{19}H_{19}O_{11}N_{15}$ und ist daher mit Harnsäure nicht identisch. Er gibt die Murexidreaktion und ist eine vierbasische Säure. Die ursprünglich angenommene Formel ist hinfällig geworden. Die beiden charakteristischen Oxydationsprodukte der Harnsäure Alloxan und Allantoin werden nicht angetroffen. Mit Chlorphosphor entsteht ein Reaktionsprodukt $C_{19}H_{16}O_8N_{15}Cl_3$, in dem 3 Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt sind. Ebenso kann ein Triacetylderivat gebildet werden, bei dessen Bildung 1 Mol Wasser abgespalten wird. Während Harnsäure beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 170° wie folgt zerfällt:



kann für das Leukopterin nur eine unvollständige Spaltungsgleichung aufgestellt werden:

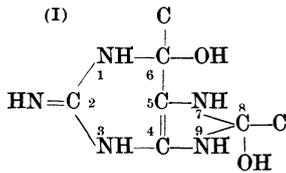


d. h. 18 Kohlenstoffatome werden erfaßt. Das Ergebnis deutet darauf hin, daß 3 Purinringe am Aufbau beteiligt sind; Einleiten von Chlor in

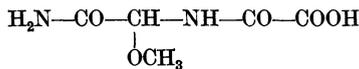
¹ Schöpf, Wieland: Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2067 (1926). — Wieland, Metzger, Schöpf, Bülow: Liebigs Ann. **507**, 226 (1933). — Schöpf, Becker: Liebigs Ann. **507**, 266 (1933).

eine methylalkoholische Suspension gibt in Analogie zur Harnsäure das Trichlorhydrat eines Hexamethyläther $C_{19}H_{19}O_{11}N_{15}(OCH_3)_6$, der basischen Charakter hat, während Leukopterin der Basennatur erlangt. Die Einwirkung von Chlorwasser liefert eine Verbindung $C_{19}H_{19}O_{11}N_{15}(OH)_6$ entsprechend dem Harnsäureglykol, die Einwirkung von Chlor in Eisessiglösung ein Oxydationsprodukt $C_{19}H_{25}O_{16}N_{15}$, ein Diglykol, weil nur 2 Pyrimidinringe in Reaktion treten. Bei der Spaltung des Diglykol mit Barytwasser wurde Guanidin gefunden, daneben 3 Mol Oxalsäure.

Damit erklärt sich die im Verhältnis große Menge Ammoniak bei der Zersetzung mit Salzsäure, welche eben aus der Iminogruppe stammt, während die Oxalsäure sich in Gestalt von Kohlenoxyd wiederfindet. Eine weitere Überlegung führt dazu, daß an der Entstehung der Oxalsäure Kohlenstoffatome des Puringerüsts beteiligt sind, so daß sich für einen Rest etwa eine Teilformel (I) ergibt, die schon besagt, daß die Purinringe an C_3 und wohl auch an C_6 untereinander verknüpft sind.

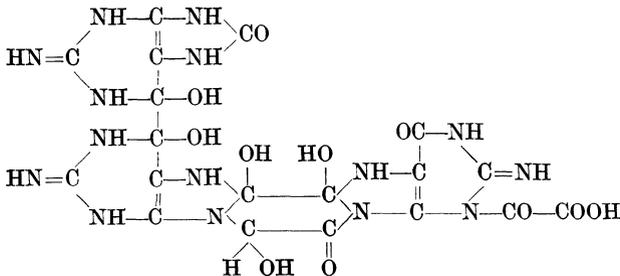


Die Umwandlung mit Nitrit und Schwefelsäure liefert Desimino-leukopterin $C_{19}H_{14}O_{13}N_{12}$, wobei $1/5$ des Stickstoff und 1 Mol Wasser abgespalten wird, so daß bei der Oxydation des Desiminoleukopterin mit Chlor kein Guanidin mehr entstehen kann. Für die Haftstelle der Oxalsäurereste ist der stufenweise Abbau der Glykolderivate wichtig. So wurden im Hexamethyläther 3 Methoxygruppen durch Hydroxylgruppen ersetzt und die unbeständige Verbindung $C_{19}H_{19}O_{11}N_{15}(OH)_3(OCH_3)_3$ erhalten, welche bei weiterer Zersetzung 3 Mol Kohlendioxyd und 1 Mol Guanidin abspaltet. Aus den Reaktionslösungen ließ sich ein Ester $C_4H_4O_3N_2(OCH_3)_2$ gewinnen, dem eine Säure $C_4H_5O_4N_2(OCH_3)$ zugrunde liegt, der die Formel:

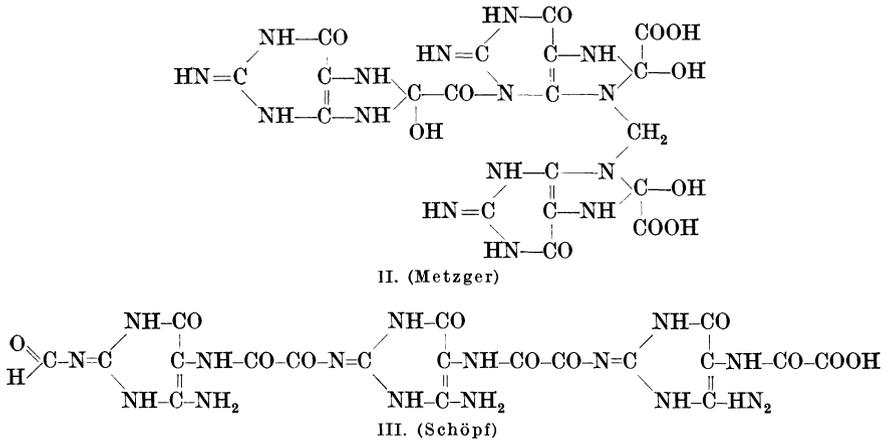


einer durch den Rest des Methoxy-acetamides substituierten Oxaminsäure zugeschrieben wird.

Danach ist die Auswahl an Konstitutionsformeln für das Leukopterin nicht mehr groß. Es lassen sich z. B. folgende drei in Wahl stellen:



I. (Wieland)



Durch konz. Schwefelsäure wird Leukopterin zu einer isomeren Verbindung umgelagert, die ihm sehr ähnlich ist bis auf die Tatsache, daß dieses isomere Produkt sich wie eine 6-basische Säure verhält.

Die Gewinnung erfolgt aus den mit Äther ausgezogenen Flügeln von *Pieris napi* mit Ammoniak und Eindampfen der ammoniakalischen Lösung im Vakuum, wobei sich das Ammoniumsalz abscheidet. Aus 1164 g Flügeln, entsprechend 215000 Faltern werden 39,1 g Rohleukopterin erhalten, also auf den Falter berechnet 0,190 mg.

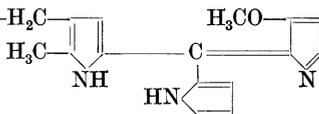
In den weißen Flügelteilen des Aurorafalter *E. cardamines* und in den Flügeln der gelben Männchen und weißen Weibchen des Citronenfalter *Gonepteryx rhamni* sowie in den Wespen [*Vespa crabro* (Hornisse), *Vespa germanica* und *vulgaris*] wurden ebenfalls Farbstoffe gefunden, welche die wesentlichen Eigenschaften des Leukopterin zeigen. Sie haben die Zusammensetzung desselben, zeigen die Murexidreaktion, unterscheiden sich aber dadurch, daß die Natriumsalze verschiedenen Natriumgehalt haben. Schöpf und Becker halten sie deshalb für Gemische von (zwei?) Isomeren der Zusammensetzung $C_{19}H_{19}O_{11}N_{15}$, die als freie Verbindungen und als Natriumsalze Mischkrystalle bilden und von denen das eine schwächer sauer ist. Das mit dem niedrigsten Natriumgehalt wird als Leukopterin a, das mit dem höchsten Natriumgehalt als Leukopterin b bezeichnet. Ferner scheint der orangegelbe Fleck in der Mitte der Flügel des Citronenfalter einem neuen Pterin zuzugehören, der in den dunkelgelben dunkelorange-gelben *Colias*-Arten frei von anderen Pterinen vorliegt. Die gelben Männchen von *Gonepteryx rhamni* enthalten danach Leukopterin, Xanthopterin und eine Spur des neuen Pterin. Die weißen Weibchen von *Gonepteryx rhamni* enthalten Leukopterin und ein schwach basisches Pterin, das in der Mitte zwischen Leukopterin und Xanthopterin steht. Die Aurorafalter enthalten Leukopterin, die Wespen Xanthopterin, Leukopterin und ein drittes schwach basisches Pterin, das zwischen Leukopterin und Xanthopterin steht.

Farbstoff aus *Melanargia galatea*¹. Aus den Flügeln dieses Falter soll ein gelber Farbstoff vom Smp. 235° von den Eigenschaften

¹ D. L. Thomson: *Biochemic. J.* **20**, 73, 1026 (1926).

Die vollständige Hydrierung mit Pd-Kohle in Eisessig bei 60° liefert ein Produkt, das 14 Atome Wasserstoff aufgenommen hat. Die Oxydation dieser Verbindung in saurer Lösung ergab Pyrrolidin $C_{10}H_{21}N$, Oxaminsäure und Bernsteinsäure, ferner einen Stoff vom Charakter des Prolin, der keine Methoxygruppe enthält. Man kann daher auf das Vorliegen eines unsubstituierten Pyrrolringes schließen. Die folgende Formel erscheint daher wahrscheinlich:

Zur Gewinnung geht man von einer Agarlösung aus, die mit Maggis gekörnter Fleischbrühe, Peptonum siccum sine sale, Traubenzucker und Magnesiumsulfat versetzt wird. Man erhält 0,4 g Farbstoff aus 2 qm Kulturfläche.



Es sind noch eine ganze Anzahl Bakterienfarbstoffe in der Literatur beschrieben, über deren Summenformeln noch keine Angaben vorliegen. Eine Zusammenstellung gibt Kögl¹.

Blutfarbstoff.

Der Farbstoff des Blutes ist im Hämoglobin enthalten, das sich nach der heute vorherrschenden Anschauung aus dem Eiweiß Globin (95%) und dem Farbstoff Hämochromogen (5%) zusammensetzt. Man hat berechnet, daß der Blutfarbstoff innerhalb von 2¹/₂ Monaten vollständig in Gallenfarbstoff abgewandelt und als solcher ausgeschieden wird, so daß innerhalb dieser Zeit eine völlige Regeneration des Blutfarbstoffes stattfindet. Die Gründe hierfür sind nicht bekannt.

Bei der Spaltung des Hämoglobins, die z. B. durch Eingießen² von Blut in heißen mit Kochsalz gesättigten Eisessig ausgeführt werden kann, entsteht das Hämin $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$, also ein Kunstprodukt. Beraubt man Hämin oder Hämochromogen seines Eisens, so entstehen sog. Porphyrine und zwar je nach der Art der Säure, welche man zur Abspaltung des Eisens anwendet, in der Zusammensetzung mehr oder weniger verschiedene. Sie sind wieder in Eisenkomplexsalze, das sind die Hämine zurückverwandeltbar³.

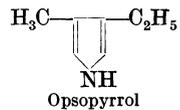
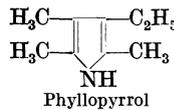
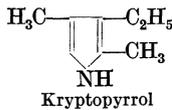
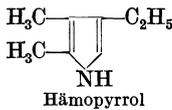
Die Ermittlung der Konstitution des Blutfarbstoffes ist daher von der Ermittlung der Konstitution der Porphyrine abhängig. Man kennt zahlreiche natürliche Porphyrine⁴, sie kommen im Pflanzen- und Tierreich, sogar zum Teil im menschlichen Organismus unter pathologischen Umständen vor. Über ihre physiologische Bedeutung ist nicht viel bekannt, sie scheinen Sensibilisatoren⁴ zu sein.

Die beste reduktive Abbaumethode des Blutfarbstoffes, welche zu kleineren Bruchstücken führt, stammt von Nencki⁵, die weitere Aufarbeitung und Trennung des ursprünglich als einheitlich angesehenen

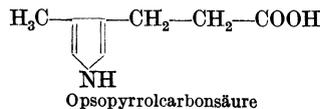
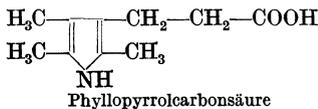
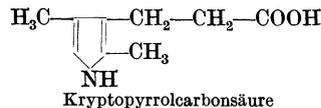
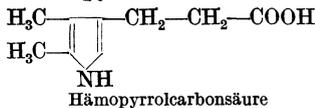
¹ Kögl in Klein: Handbuch der Pflanzenanalyse, III, 2, S. 1436. — ² Teichmann: Z. pract. Med., N. F. 3, 375 (1853); ältere Arbeiten: Siehe die Zusammenstellung bei H. Fischer: Über Porphyrine und ihre Synthesen. Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 2611 (1927). — H. Fischer: Naturwiss. 18, 1026 (1930); Z. angew. Chem. 44, 617 (1931). — ³ Zalewski: Z. physiol. Chem. 43, 11 (1904). — ⁴ Literatur bei H. Fischer: Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 2611 (1933), und zwar S. 2612. — Schreus: Klin. Wschr. 13, 121 (1934). — ⁵ Ältere Literatur bei Hahn: Z. Biol. 64, 141 (1914).

Gemisches von Verbindungen knüpft sich an die Namen von Piloty¹, Willstätter² und H. Fischer³. Als Methoden für die Trennung der einzelnen Verbindungen wurde von diesen Forschern verwandt: fraktionierte Salzbildung der Pikrate und fraktionierte Krystallisation der Pikrate, unterschiedliches Verhalten beim Ankuppeln mit Diazobenzol-sulfosäure und auf die verschiedene Basizität der Spaltverbindungen z. B. Salzsäure gegenüber gegründet, endlich Destillation von Estern, soweit die Spaltprodukte Säuren sind. Die so in reiner Form erhaltenen Spaltprodukte sind:

1. Hämopyrrolbasen:

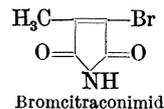
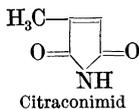
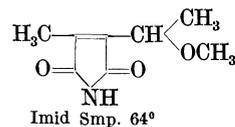
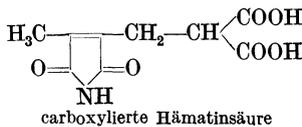
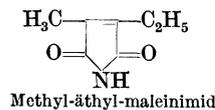
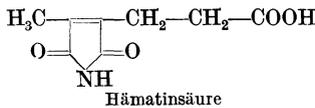


2. Hämopyrrolsäuren:



Die Hämopyrrolcarbonsäuren tragen also an Stelle der Äthylgruppe der Hämopyrrolbasen einen Propionsäurerest.

Bei der oxydativen Spaltung des Hämin und der Porphyrine sowie der Oxydation des ursprünglichen Gemisches der Hämopyrrolverbindungen, die zuerst von Küster⁴ angegeben wurde, hat man folgende Pyrrolverbindungen gefunden:



¹ Vgl. z. B. Piloty: Liebig's Ann. **366** (1910). — Piloty, Dormann: Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 2592 (1910). — ² R. Willstätter und A. Stoll: Untersuchungen über Chlorophyll, Kapitel 22. — ³ H. Fischer, Eismayer: Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1820 (1914). — H. Fischer, Bartholomäus: Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 467, 1315 (1912). — H. Fischer, Röse: Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 791 (1914); Z. physiol. Chem. **87**, 39 (1913). — ⁴ Küster: Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2948 (1902); **40**, 2017 (1907).

Hämaminsäure¹ konnte synthetisiert werden, Methyl-äthyl-maleinimid entsteht aus ihm durch Kohlendioxydabspaltung, ebenso läßt sich die carboxylierte Hämaminsäure zu Hämaminsäure decarboxylieren², die Konstitution des Imides vom Smp. 64° ist bestimmt³, Citraconimid⁴ und Bromcitraconimid⁵ beschließen die Reihe.

Aus den Befunden bei der Oxydation war die Konstitution der reduktiven Bestandteile festgelegt, der endgültige Beweis gelang durch Synthese sämtlicher Spaltstücke⁶. Die Synthesen⁷ bauen sich auf die Acetessigestersynthese von Knorr auf, welche zum Dimethyl-dicarb-äthoxypyrrrol (I) führt.

Aus dem Abbau des Hämin zu diesen Spaltstücken geht hervor, daß Pyrrolverbindungen die Bausteine des Häminmolekül sein müssen und damit auch der Porphyrine. Hämin kennzeichnet sich weiter als eine Dicarbonsäure, die Molekulargewichtsbestimmung⁸ deutet auf 4 Pyrrolkerne, das gleiche gilt für die Porphyrine. Darauf weist auch die Tatsache hin, daß alle bekannten Porphyrine der Analyse nach 4 Stickstoffatome aufweisen.

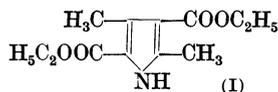


Tabelle der Porphyrine.

Ätioporphyrin	$C_{32}H_{38}N_4$ (Stammsubstanz)
Deuteroporphyrin	$C_{30}H_{30}O_4N_4$
Protoporphyrin	$C_{34}H_{32}O_4N_4$ = Ooporphyrin = Kämmerers Porphyrin
Hämatorporphyrin	$C_{34}H_{36}O_6N_4$
Mesoporphyrin	$C_{34}H_{38}O_4N_4$
Koproporphyrin	$C_{36}H_{38}O_8N_4$
Konchoporphyrin	$C_{37}H_{38}O_{10}N_4$
Uroporphyrin	$C_{46}H_{38}O_{16}N_4$

Synthetisch lassen sich, wie später gezeigt wird, beliebig viele Porphyrine darstellen; in der obigen Tabelle sind die physiologisch wichtigen zusammengestellt. Zu den einzelnen Gliedern der Tabelle ist zu sagen:

Mesoporphyrin⁹ entsteht aus Hämin mit Eisessig und Jodwasserstoff.

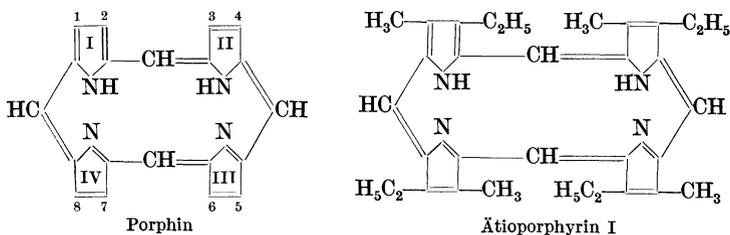
¹ Küster, Weller: Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 532 (1914). — ² Zur Konstitution vgl. H. Fischer: Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 2611 (1927), und zwar S. 2615. — ³ Küster: Z. physiol. Chem. 163, 270 (1927); 168, 295 (1927). — H. Fischer, Hummel: Z. physiol. Chem. 185, 33 (1929). — ⁴ H. Fischer, Lindner: Z. physiol. Chem. 161, 18 (1926). — ⁵ H. Fischer, Kotter: Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 1862 (1927). — ⁶ Hämopyrrol: Piloty, Blömer: Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 3749 (1912); Kryptopyrrol: Knorr, Hess: Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 2758 (1911). — H. Fischer, Schubert: Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 1202 (1923); 57, 610 (1924); Phyllopyrrol: Willstätter, Asahina: Liebigs Ann. 385, 188 (1911). — H. Fischer, Bartholomäus: Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 466 (1912); Opsopyrrol: H. Fischer, Halbig: Liebigs Ann. 450, 151 (1926). — H. Fischer, Friedrich: Liebigs Ann. 461, 244 (1928); Hämopyrrolcarbonsäure: H. Fischer, Treibs: Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 377 (1927); Kryptopyrrolcarbonsäure: H. Fischer, Weiß: Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 602 (1924); Phyllopyrrolcarbonsäure: H. Fischer, Nenitzescu: Liebigs Ann. 439, 175 (1924); Opsopyrrolcarbonsäure: H. Fischer, Treibs: Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 377 (1927). — H. Fischer, Lamatsch: Liebigs Ann. 240 (1928); vgl. auch H. Fischer: Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 2611 (1927), und zwar S. 2619. — ⁷ Einzelheiten noch H. Fischer: Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 2611 (1927), und zwar S. 2619 und 2620 (Tabelle). — ⁸ H. Fischer, Hahn: Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 2308 (1913). — ⁹ Nencki, Zaleski: Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 997 (1901).

Hämatoporphyrin¹ entsteht aus Hämin mittels Eisessig und Bromwasserstoff.

Protoporphyrin² erhält man durch Eingießen von Blut in konz. Salzsäure, besser durch Einwirkung von Ameisensäure und Eisen auf Hämin³, es ist identisch mit Kämmerers Porphyrin, das man durch Bakterieneinwirkung auf Blutfarbstoff⁴ erhält und mit Ooporphyrin⁵, dem Pigment der gefleckten Eierschalen der im Freien brütenden Vögel.

Uroporphyrin⁶ sowie auch Koproporphyrin⁷ sind Ausscheidungsprodukte, welche unter pathologischen Umständen im menschlichen Organismus auftreten, Uroporphyrin findet sich außerdem noch als Kupfersalz (Turacin) in den Schwungfedern der Helmvögel⁸, ferner in den Muschelschalen von *Pteria vulgaris*⁹; Konchoporphyrin¹⁰ wurde aus den Muschelschalen von *Pteria radiator* erhalten, endlich wird Deuteroporphyrin¹¹ aus dem entsprechenden Hämin gewonnen, das bei der Fäulnis des Blutes bei alkalischer Reaktion entsteht. Ätioporphyrin¹² ist die carboxylfreie Stammsubstanz der ganzen Reihe. Aus den Eigenschaften der Porphyrine, ihren analytisch festgelegten Formeln und aus dem Einblick, den die Chemie der Spaltstücke gibt, ließen sich Konstitutionsformeln im Sinne einer Arbeitshypothese ableiten, von denen die im Jahre 1912 von Küster¹³ aufgestellte Formel des Hämin schon ein im wesentlichen richtiges Bild gab. Heute stehen die Porphyrinformeln und die Häminformel durch die später zu besprechenden Synthesen fest. Zugleich sind diese Untersuchungen die Grundlage für die neuere Entwicklung der Chemie des Chlorophyll gewesen.

Als Grundverbindung kann ein hypothetisches Porphin angenommen werden.

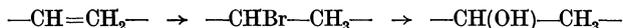


Man sieht ohne weiteres, daß vom Porphin sich 4 verschiedene Ätioporphyrine ableiten, die durch verschiedene Anordnung der Substituenten entstehen, das obige ist von H. Fischer als Ätioporphyrin I bezeichnet

¹ Nencki, Sieber: Arch. f. exper. Path. **24**, 430 (1888). — ² Laidlaw: J. Physiol. **31**, 465 (1904). — ³ H. Fischer, Pützer: Z. physiol. Chem. **154**, 39 (1926). — ⁴ Kämmerer: Dtsch. Arch. klin. Med. **145**, 257 (1924). — ⁵ H. Fischer, Kögl: Z. physiol. Chem. **131**, 241 (1923); **138**, 262 (1924). — H. Fischer, Lindner: Z. physiol. Chem. **142**, 140 (1925). — ⁶ Baumstark: Arch. Physiol. **9**, 568 (1874). — H. Fischer: Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 2611 (1927), und zwar S. 2626. — ⁷ H. Fischer: Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 2611 (1927), und zwar S. 2627. — ⁸ H. Fischer, Hilger: Z. physiol. Chem. **138**, 49 (1924). — ⁹ H. Fischer, Haarer: Z. physiol. Chem. **204**, 101 (1932). — ¹⁰ H. Fischer, Jordan: Z. physiol. Chem. **190**, 75 (1930). — ¹¹ H. Fischer, Lindner: Z. physiol. Chem. **161**, 18 (1926). — ¹² Willstätter, M. Fischer: Z. physiol. Chem. **87**, 423 (1913). — ¹³ Küster: Z. physiol. Chem. **82**, 463 (1913).

sich bei der Oxydation, welche bei dieser Verbindung zu 2 Mol Methyl-äthyl-maleinimid und 2 Mol Hämatinsäure führt. Der Angriff der Oxydation an den Vinylgruppen ist nicht mehr möglich.

Protoporphyrin kennzeichnet sich lediglich als seines Eisen beraubtes Hämin, es läßt sich wieder in Hämin überführen. Hämatoporphyrin, das mit Bromwasserstoff entsteht, ist der folgenden Reduktion an den Vinylgruppen unterlegen:

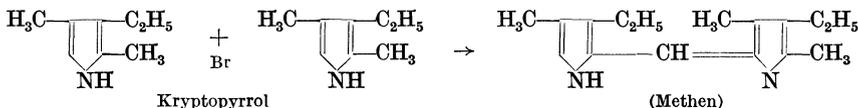


Dies zeigt sich bei der Oxydation, wo der basische Anteil von den Oxäthylgruppen aus eine Zerstörung erfährt. Verestert man die Oxäthylgruppen, so erhält man beim Abbau das Imid vom Smp. 64°.

Deuteroporphyrin unterscheidet sich von Hämin — abgesehen von der Eisenabspaltung — durch das Fehlen der beiden Vinylgruppen. Die Oxydation liefert Citraconimid, die Bromierung Dibrom-deuteroporphyrin, dessen Oxydation das Bromcitraconimid.

Uroporphyrin gibt bei der Oxydation carboxylierte Hämatinsäure, Koproporphyrin, Hämatinsäure und bei der Reduktion Hämopyrrol-carbonsäure, die basischen Anteile fehlen. Daraus ist der Schluß zu ziehen, daß Koproporphyrin 1-3-5-7-Tetramethyl-2-4-6-8-tetrapropionsäure-porphyrin ist, also alle Äthylgruppen im Ätioporphyrin I durch Propionsäurereste ersetzt sind, während Uroporphyrin wahrscheinlich Bernsteinsäurereste enthält. Die Decarboxylierung führt zu Ätioporphyrin I. In dem Konchoporphyrin liegt, wie schon erwähnt, ein Koproporphyrin vor, das eine Carboxylgruppe mehr enthält.

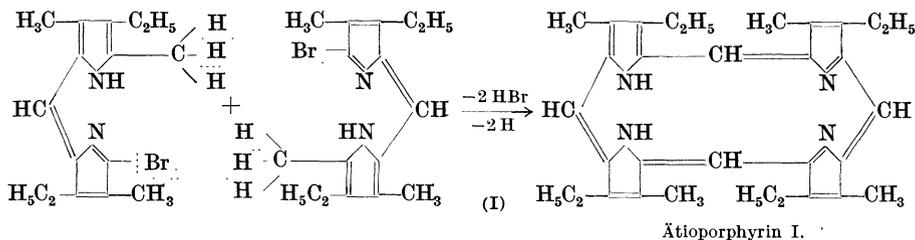
Gestützt sind diese Vorstellungen durch Synthesen, welche die Porphyrine umfassen und sich auch auf Hämin selbst erstrecken. Die Einwirkung von Brom¹ auf Kryptopyrrol führt zu einem Dipyrrylmethen:



Die Einwirkung von Brom führt aber bei freier α -Stellung zum Eintritt von Brom in diese Stellung. Das Brom ist locker gebunden. Ein solches Methen gibt bei der Behandlung mit Säuren² (z. B. Ameisensäure) ein Ätioporphyrin (I, S. 187).

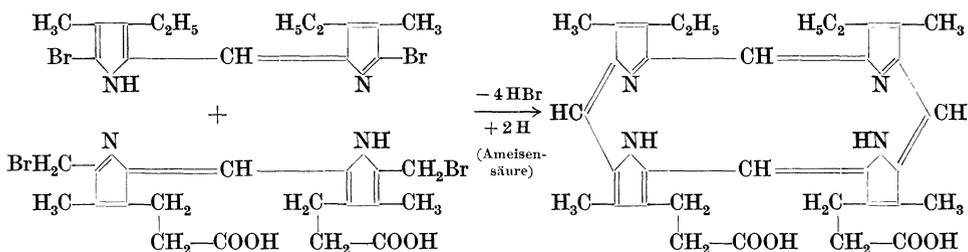
Wie die Formel zeigt, muß bei der Synthese eine Dehydrierung³ eintreten. Die Porphyrinsynthese aus einfachen kernbromierten Methenen durch Kondensation zweier Moleküle läßt sich auch auf verschiedenartige Methene übertragen, wobei ferner in einem der beiden Methene

¹ H. Fischer: Sitzgsber. bayer. Akad. Wiss., Math.-physik. Kl. 1915, 401. — H. Fischer, Scheyer: Liebigs Ann. 434, 237 (1923). — H. Fischer, Halbig: Liebigs Ann. 447, 123 (1926). — H. Fischer, Ernst: Liebigs Ann. 447, 139 (1926). — ² H. Fischer, Klarer: Liebigs Ann. 448, 178 (1926). Anschaulich geschildert bei H. Fischer: Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 2611 (1927), und zwar S. 2637. „Es herrschte eine fieberhafte Erregung im Laboratorium, bei welchem Doktoranden wohl zuerst Porphyrinbildung eintreten würde.“ — ³ Diskussion des Reaktionsmechanismus: H. Fischer: Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 2611 (1927), und zwar S. 2628.

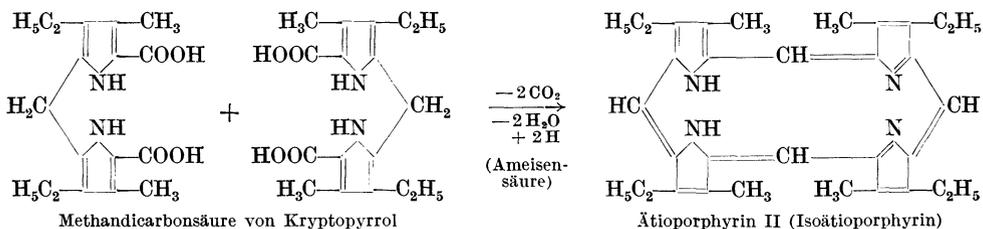


statt Brom eine freie α -Methingruppe stehen kann. Diese Synthese kommt für Porphyrin-monopropionsäuren in Anwendung.

Bei der Bromierung entstehen z. B. aus Kryptopyrrol auch zweifach bromierte Dipyrrylmethene, die besonders wichtig für die folgende Synthese sind:



Ferner kann die Synthese auch aus Carbonsäuren¹ erfolgen:



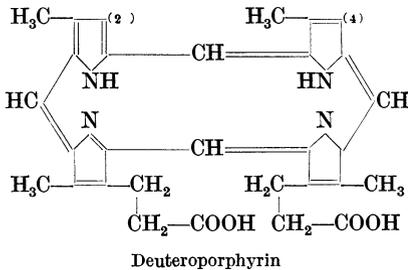
Endlich kann man aus Opsopyrrol² mit Hilfe von Formaldehyd und Ameisensäure oder Chlormethyläther ein Gemisch zweier isomerer Ätioporphyrine erhalten, wobei anzunehmen ist, daß in der Reaktion Umlagerung erfolgt. Nach diesen Methoden sind eine ganze Anzahl Porphyrine³ synthetisiert worden.

¹ H. Fischer, Halbig: Liebigs Ann. 448, 193 (1926). — H. Fischer, Wallach: Liebigs Ann. 450, 164 (1926). — H. Fischer, Andersag: Liebigs Ann. 450, 201 (1926). — ² H. Fischer, Sturm, Friedrich: Liebigs Ann. 461, 244 (1928). —

³ Synthesen von Porphyrinen: H. Fischer, Andersag: Liebigs Ann. 458, 117 (1927). — H. Fischer, Treibs: Liebigs Ann. 450, 132 (1926); Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 377 (1927). — H. Fischer, Heisel: Liebigs Ann. 457, 83 (1927). — H. Fischer, Lindner: Z. physiol. Chem. 161, 1 (1926). — H. Fischer, Halbig, Wallach: Liebigs Ann. 452, 268 (1927). — H. Fischer, Stangler: Liebigs Ann. 459, 53 (1927); 462, 251 (1928). — H. Fischer, Friedrich, Lamatsch, Morgenroth: Liebigs Ann. 466, 147 (1928). — H. Fischer, Kirstahler: Liebigs Ann.

Verwirrend und erschwerend für die Synthese ist der Umstand, daß, wie oben an der Ätioporphyrinformel gezeigt, vier Stellungsisomere bei zwei verschiedenen β -Substituenten möglich sind; genau so liegt der Fall z. B. bei den Koproporphyrinen mit vier Propionsäureresten und vier Methylgruppen. So konnten zwei natürliche Koproporphyrine bei gleicher pathologischer Stoffwechselerkrankung (Porphyriefall) nachgewiesen werden.

Die Feststellung der Reihenfolge der Substituenten im Hämin ist durch Synthese entsprechender Mesoporphyrine¹ festgestellt worden. Es sind hier 15 Isomere möglich, deren Ableitung so geschieht, daß man in den vier Ätioporphyrinen an Stelle zweier Äthylreste zwei Propionsäurereste setzt. Natürliches Mesoporphyrin wurde so als identisch mit dem 1-3-5-8-Tetramethyl-2-4-diäthyl-6-7-dipropionsäure-porphin gefunden, leitet sich also vom Ätioporphyrin III ab. Damit ist der Weg zur Synthese des Hämin² frei gewesen, er führt über die Synthese des Deuteroporphyrin, des 1-3-5-8-Tetramethyl-6-7-dipropionsäureporphin. In dieses wird Eisen eingeführt und das entstandene Deuterohämin durch Einfügung von 2-Acetylgruppen³ in Stellung 2 und 4 in das Diacetyldeuterohämin verwandelt, das Eisen abgespalten und das gebildete Diacetyldeuteroporphyrin zu Hämatoporphyrin reduziert und letzterem durch Wasserabspaltung 2 Mol Wasser entzogen. Es entstand so das die zwei Vinylgruppen tragende Protoporphyrin, welches durch Ein-



führung von Eisen in ein mit natürlichem Hämin identisches Eisensalz verwandelt wurde.

Diese Synthese bedeutet eine Totalsynthese⁴ und da die zugehörigen Pyrrolbausteine aus Acetessigester aufgebaut werden, so ist die Frage gerechtfertigt, ob der Organismus, dem Acetessigester, wie der pathologische Stoffwechsel der Zuckerkranken beweist, zur Ver-

fügung steht, nicht auch auf diesem Wege den Blutfarbstoff aufbaut.

466, 178 (1928). — H. Fischer, Lamatsch: *Liebigs Ann.* **462**, 240 (1928). — H. Fischer, Bäumlner: *Liebigs Ann.* **468**, 58 (1929). — H. Fischer, Weichmann, Zeile: *Liebigs Ann.* **475**, 241 (1929). — H. Fischer, Kirrmann: *Liebigs Ann.* **475**, 266 (1929). — H. Fischer, Platz, Morgenroth: *Z. physiol. Chem.* **182**, 265 (1929). — H. Fischer, Jordan: *Z. physiol. Chem.* **191**, 36 (1930). — H. Fischer, Riedl: *Liebigs Ann.* **482**, 232 (1930). — H. Fischer, Siebert: *Liebigs Ann.* **483**, 1 (1930). — H. Fischer, Goldschmidt, Nübler: *Liebigs Ann.* **486**, 1 (1931); **491**, 162 (1931). — H. Fischer, Hierneis: *Z. physiol. Chem.* **196**, 155 (1931). — H. Fischer, Kirstahler, v. Zychlinski: *Liebigs Ann.* **500**, 1 (1932). — H. Fischer, Riedl: *Z. physiol. Chem.* **207**, 193 (1932). — H. Fischer, Bertl: *Z. physiol. Chem.* **229**, 37 (1934). — H. Fischer, Haarer: *Z. physiol. Chem.* **229**, 55 (1934). — H. Fischer, von Holt: *Z. physiol. Chem.* **227**, 124 (1934); **229**, 93, 124 (1934).

¹ H. Fischer, Stangler: *Liebigs Ann.* **459**, 53 (1927). Im ganzen sind 12 Mesoporphyrine synthetisiert worden. — ² H. Fischer, Zeile: *Liebigs Ann.* **468**, 98 (1929). — ³ Die Einfügung von Acetylgruppen gelingt im Eisensalz leichter als in den Porphyrinen. — ⁴ Es ist Abstand genommen worden, Einzelheiten dieser und anderer Synthesen zu bringen. Dafür ist die Literatur sorgsam zusammengestellt. Die Porphyrine sind Verbindungen, welche durch ein charakteristisches

Gallenfarbstoff.

Bilirubin, das biologische Abbauprodukt des Blutfarbstoffes, ist der wahrscheinlich an Eiweiß gebundene Farbstoff der Galle, der auch im Urin gefunden wird. Man erhält ihn am besten aus Rindergallensteinen. Die Verwandlung des Blutfarbstoffes in den Gallenfarbstoff findet in der Leber unter Abspaltung des Eisens statt. Der Farbstoff zeichnet sich im Gegensatz zum Hämin durch keinerlei spektroskopische Erscheinungen aus, dagegen ist das Farbenspiel bei der Gmelinschen Reaktion einer Oxydation mit salpetriger Säure typisch, deren Mechanismus enträtselt ist.

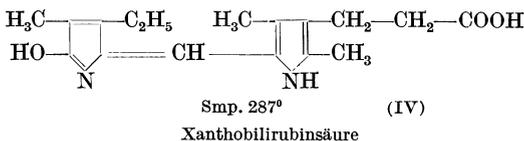
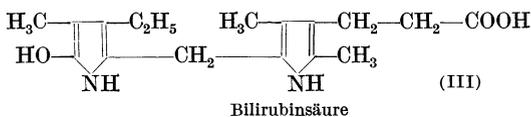
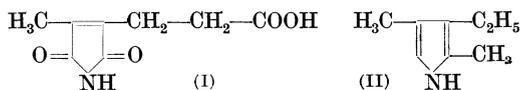
Bilirubin¹ hat die Formel $C_{33}H_{36}O_6N_4$, besitzt also ein Kohlenstoffatom weniger als Hämin. Allerdings stimmen die Analysen besser auf C_{32} , und es wäre im Rohbilirubin die Annahme von kohlenstoffärmerem Material denkbar. Bilirubin gibt bei der energischen Oxydation² nur Hämatinsäure (I), basische Imide fehlen, bei der Reduktion³ Kryptopyrrol (II):

Die Reduktion verläuft in Stufen; katalytisch führt sie zu Mesobilirubin⁴ $C_{33}H_{40}O_6N_4$,

mit Natriumamalgam über ein farbloses Zwischenprodukt Dihydromesobilirubin⁵ $C_{33}H_{42}O_6N_4$ zu Mesobilirubinogen $C_{33}H_{44}O_6N_4$, welches früher den Namen Hemibilirubin führte und identisch mit dem im Harn vorkommenden Urobilinogen ist, aus welchem durch Luftoxydation das Urobilin des Harnes entsteht.

Mesobilirubin wie Mesobilirubinogen⁶ geben bei der Oxydation neben Hämatinsäure Methyläthylmaleinimid.

Energische Reduktion lieferte aus Bilirubin neben wenig Kryptopyrrol und Kryptopyrrolcarbon-säure als Hauptprodukt

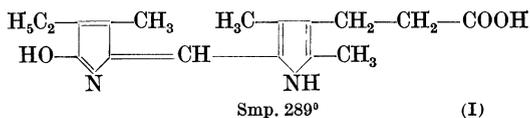


Spektrum ausgezeichnet sind. — Über ein Hämin und Porphyrin der Spirographiswürmer: Warburg, Negelein, Haas: *Biochem. Z.* **227**, 17 (1930). — Warburg, Negelin: *Biochem. Z.* **244**, 10, 239 (1932). — Cytochrom besteht aus einem Komplex von 3 Hämochromogenderivaten (a, b und c) mit weiter Verbreitung in Tier- und Pflanzenreich. Die Komponente c ist ein Derivat des Ätioporphyrin III. Keilin: *Proc. roy. Soc. Lond. B* **98**, 312 (1925). — Hill, Keilin: *Proc. roy. Soc. Lond. B* **107**, 286 (1930). — Zeile: *Z. physiol. Chem.* **207**, 35 (1932). — Zeile, Piutti: *Z. physiol. Chem.* **218**, 52 (1933). — Zeile, Reuter: *Z. physiol. Chem.* **221**, 101 (1933).

¹ Zusammenstellung der gesamten Literatur: Abderhalden: *Biochemisches Handlexikon*, VI, 277; IX, 388, 407; X, 383, 919; XIV, 776. — ² Küster: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **30**, 1831 (1897); *Z. physiol. Chem.* **59**, 63 (1909). — ³ H. Fischer, Röse: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **45**, 3274 (1912). — ⁴ H. Fischer: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **47**, 2330 (1914); *Z. Biol.* **65**, 163 (1914). — ⁵ H. Fischer, Baumgarten: *Z. physiol. Chem.* **216**, 260 (1933). — ⁶ H. Fischer: *Z. physiol. Chem.* **73**, 204 (1911). — H. Fischer, Meyer-Betz: *Z. physiol. Chem.* **75**, 232 (1911). — H. Fischer, Meyer: *Z. physiol. Chem.* **75**, 339 (1911).

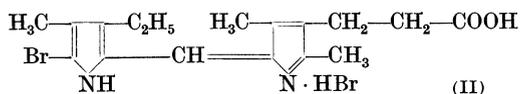
die Bilirubinsäure¹ (III, S. 189), deren Dehydrierungsprodukt die Xanthobilirubinsäure² ist (IV, S. 189).

Es hat sich aber später erwiesen, daß die aus Bilirubin und Abkömmlingen erhaltene Xanthobilirubinsäure (sog. analytische Xanthobilirubinsäure³) ein Gemisch aus der obigen Säure und einer als Iso-



xanthobilirubinsäure⁴ bezeichneten Säure ist (I).

Die Konstitution der Bilirubinsäure⁵ ergibt sich aus der Aufspaltung mit Kaliummethylat, die zu Trimethylpyrrol-propionsäure führt, während Erhitzen mit Natriummethylat die Xanthobilirubinsäure liefert. Erhitzen von Bilirubin mit Natriummethylat lieferte ebenfalls Xanthobilirubin-



säure und Trimethylpyrrolpropionsäure (die Iso-xanthobilirubinsäure war damals noch nicht aufgefunden).

Nachdem auf analytischem Wege die beiden Formeln⁶ bewiesen wurden, ist durch die Synthese die Konstitution völlig sichergestellt worden. Aus 4-3'-5'-Trimethyl-3-äthyl-5-brom-4'-propionsäurepyromethenbromid⁷ (II) wurde durch Austausch des labilen Bromatom mit Kaliumacetat die Xanthobilirubinsäure⁸ erhalten. Mit Natriumamalgam wurde daraus synthetische Bilirubinsäure⁹ gewonnen.

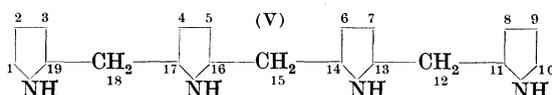
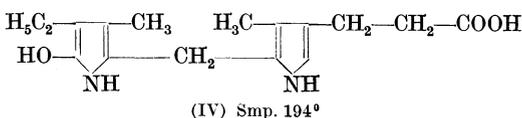
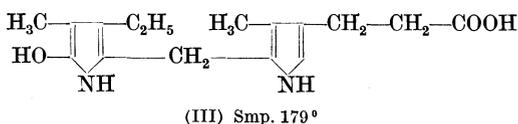
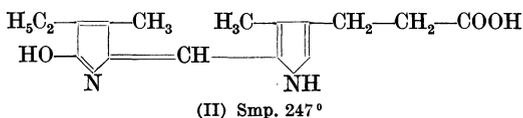
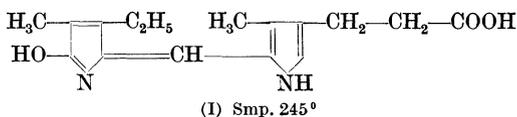
Aus Bilirubinsäure wie auch aus Mesobilirubinogen ließ sich ein Mesoporphyrin¹⁰ durch Synthese erhalten, was mit der angenommenen Struktur eines Dipyrrylmethanderivates in Übereinstimmung steht.

¹ H. Fischer, Röse: Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 1579 (1912) (dort noch nicht die richtige Konstitution); Z. physiol. Chem. **82**, 391 (1902). — Piloty, Thannhäuser: Liebigs Ann. **390**, 191 (1912). — ² H. Fischer, Röse: Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 439 (1913). — Piloty: Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 1000 (1913). — ³ Siedel, H. Fischer: Z. physiol. Chem. **214**, 145 (1933). — ⁴ Synthese: H. Fischer, Hartmann: Z. physiol. Chem. **226**, 116 (1934). — ⁵ H. Fischer, Bartholomäus: Z. physiol. Chem. **83**, 50 (1913); **87** 255 (1913). — H. Fischer, Röse: Z. physiol. Chem. **89**, 255 (1913); Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 791 (1914); Z. physiol. Chem. **91**, 184 (1914). — H. Fischer, Eismayer: Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 2019 (1914). — Piloty, Stock, Dormann: Liebigs Ann. **406**, 342 (1914). — ⁶ H. Fischer, Heß: Z. physiol. Chem. **194**, 193 (1931). — ⁷ H. Fischer, Berg: Liebigs Ann. **482**, 189 (1930). Vorarbeiten dazu: H. Fischer, Fröwis: Z. physiol. Chem. **195**, 49 (1930). — H. Fischer, Yoshioka, Hartmann: Z. physiol. Chem. **212**, 146 (1932). — ⁸ H. Fischer, Adler: Z. physiol. Chem. **197**, 237 (1931); Aufbau von Verbindungen vom Typus der Xanthobilirubinsäure: H. Fischer, Loy: Z. physiol. Chem. **128**, 59 (1923); ältere Arbeiten: Küster: Z. physiol. Chem. **94**, 136 (1915); Arch. Pharmaz. **253**, 457 (1915); Z. physiol. Chem. **99**, 86 (1919); **121**, 80, 94, 110 (1922). — Küster, Maag: Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 55 (1923). — H. Fischer: Barrenscheen: Z. physiol. Chem. **115**, 94 (1921). — H. Fischer, Niemann: Z. physiol. Chem. **127**, 317 (1923). — H. Fischer, Schubert: Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 2379 (1923). — H. Fischer, Müller: Z. physiol. Chem. **132**, 72 (1923); **135**, 108 (1924). — H. Fischer, Niemann: Z. physiol. Chem. **137**, 293 (1924); **146**, 196 (1925). — ⁹ H. Fischer, Röse: Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 441 (1913). — H. Fischer, Adler: Z. physiol. Chem. **197**, 237 (1931). — ¹⁰ H. Fischer, Lindner: Z. physiol. Chem. **161**, 1 (1926).

Die Resorcinschmelze¹ des Mesobilirubin ergibt Neoxanthobilirubinsäure (I) neben der isomeren Isonoxanthobilirubinsäure² (II):

die durch katalytische Reduktion in Neobilirubinsäure (III) und Isonobilirubinsäure (IV) übergehen:

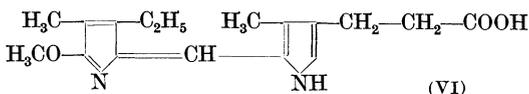
Die Synthese³ ist nach Aufklärung der Isomerieverhältnisse gelungen. Dar- aus ergibt sich der Schluß, daß 17 Kohlenstoffatome durch Bilirubinsäure, 16 Kohlenstoffatome durch Neoxanthobilirubin säure bzw. das Isoderivat gestellt werden. Damit sind 33 Kohlenstoff- atome, wie durch die Formel verlangt, nachgewiesen. Der Abbau des synthetischen und natür- lichen Mesobilirubin und die Untersuchung der Spaltprodukte führt nun zu der schon durch obige Formeln ersichtlichen Fest- stellung, daß das Bilirubin und seine Abkömmlinge sich von einer Grundver- bindung (V):



ableiten.

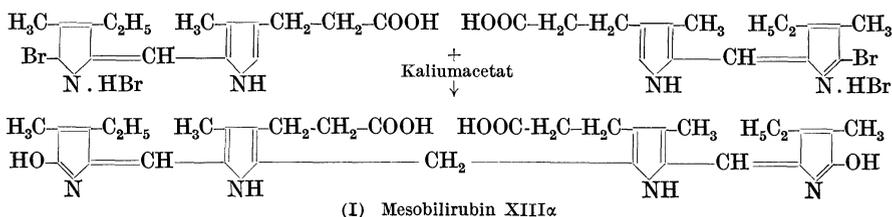
Tatsächlich gelingt es auch Mesobilirubine, wie schon erwähnt (die Isomeren unterscheiden sich durch die Anordnung der Seitenketten, insgesamt sind 52 Mesobilirubine⁴ und ebensoviel Bilirubine möglich) zu synthetisieren, z. B.

aus einem Brompyrromethenbromid ein symmetrisches Mesobilirubin⁵

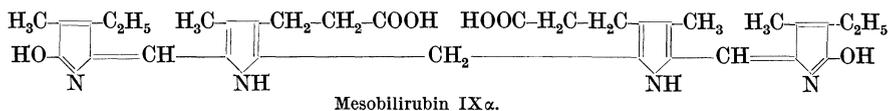


(I, S. 192) oder aus Neoxanthobilirubinsäuremethyläther (VI) mit Natriumäthylat oder aus Neoxanthobilirubinsäure selbst mit Formaldehyd.

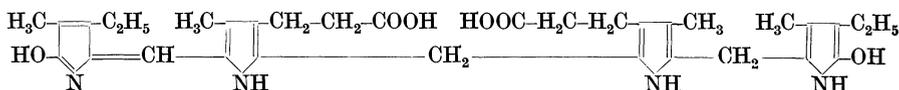
¹ H. Fischer, Heß: Z. physiol. Chem. **194**, 193 (1930). — Siedel, H. Fischer: Z. physiol. Chem. **214**, 145 (1933). — Die spaltende Resorcinschmelze besteht im Eintragen der betreffenden Verbindung in siedendes Resorcin. — ² Synthese: H. Fischer, Hartmann: Z. physiol. Chem. **226**, 116 (1934). — ³ H. Fischer, Adler: Z. physiol. Chem. **200**, 212 (1931). — Siedel, H. Fischer: Z. physiol. Chem. **214**, 145 (1933). — ⁴ 15 Hämine sind möglich [H. Fischer, Stangler: Liebigs Ann. **459**, 62 (1927)], aus jedem durch Spaltung 4 Bilirubine bzw. 4 Mesobilirubine, bei Vorhandensein einer Symmetrieebene 3 Isomere, bei zwei Symmetrieebenen 2 Isomere; XIII bedeutet die Beziehung zum Hämin, der griechische Buchstabe Ringöffnung z. B. an der α -Methinbrücke des Hämins. — ⁵ Siedel, H. Fischer: Z. physiol. Chem. **214**, 145 (1933); dort auch Nomenklatur-



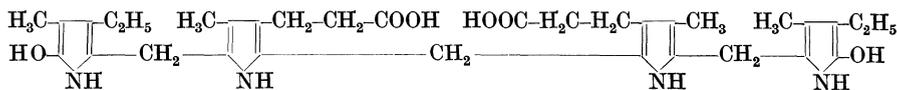
Das aus dem Gallenfarbstoff erhaltene Mesobilirubin hat danach die Formel:



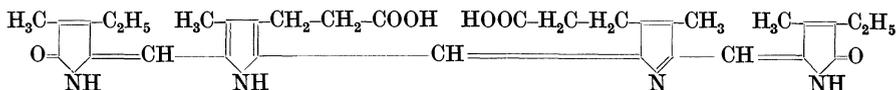
Die Synthese steht noch aus. Dem um zwei Wasserstoffatome reicheren Dihydromesobilirubin¹ dürfte die Formel



zukommen. Für Mesobilirubinogen (Urobilinogen) als der Leukoverbindung des Mesobilirubin käme dann die Formel



in Betracht. Für Urobilin, das durch Luftoxydation von Mesobilirubinogen entsteht und das bisher noch nicht in eine Beziehung zu Mesobilirubin gebracht werden konnte, wird entweder eine mit Mesobilirubin isomere Formel die richtige Deutung oder etwa die folgende² anzunehmen sein:



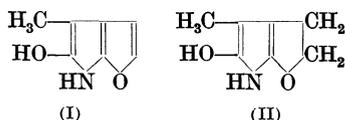
Bezüglich der Konstitution des Bilirubin ergibt sich daraus das Folgende: Zweifellos werden bei der katalytischen Reduktion des Bilirubin Doppelbindungen gelöst und die Annahme zweier Vinylgruppen an Stelle zweier Äthylgruppen ist gerechtfertigt schon aus der Ableitung des Gallenfarbstoffes vom Blutfarbstoff, wenn nicht bei der Nitritoxydation des Bili-

fragen; schon in früheren Arbeiten sind Mesobilirubinsynthesen enthalten, z. B. H. Fischer, Adler: Z. physiol. Chem. **200**, 227 (1931); das erste sogenannte K-Mesobilirubin [H. Fischer, Heß: Z. physiol. Chem. **194**, 193 (1930)] war ein Gemisch. — Weitere synthetische Versuche: H. Fischer, Aschenbrenner: Z. physiol. Chem. **229**, 71 (1934).

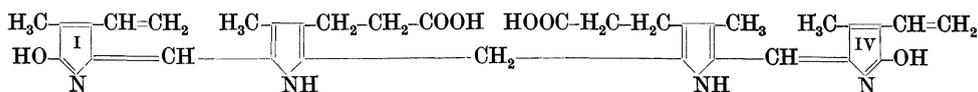
¹ H. Fischer, Baumgarten: Z. physiol. Chem. **216**, 260 (1933). — ² H. Fischer, Adler: Z. physiol. Chem. **206**, 187 (1932); vgl. auch H. Fischer, Kürzinger: Z. physiol. Chem. **196**, 213 (1931).

rubin die Verbindung (I) entstehe, deren Konstitution durch die Bildung von II bei der katalytischen Oxydation von I erwiesen sein dürfte:

Außerdem ist die spielend leichte Reduktionsfähigkeit des Bilirubin mit Natriumamalgam auffallend, während Hämin mit seinen Vinylgruppen auf diese Reduktionsmittel nicht anspricht. Endlich ist zu beachten, daß der Übergang von

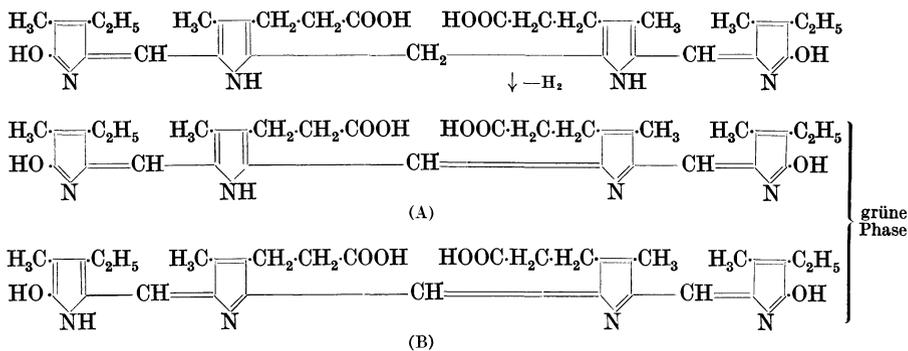


Hämin zu Bilirubin durch Aboxydation der α -Methinbrücke unter Bildung von zwei Oxygruppen an den Kernen I und IV erfolgt. Daher ist bei der Ableitung aus der Häminformel die gleiche Reihenfolge der β -Substituenten wie im Hämin schon wahrscheinlich und heute auch durch die Auffindung der Isosäurereihe bei dem Abbau der Bilirubinderivate gestützt. So kann die folgende Formel aufgestellt werden, wobei aber noch



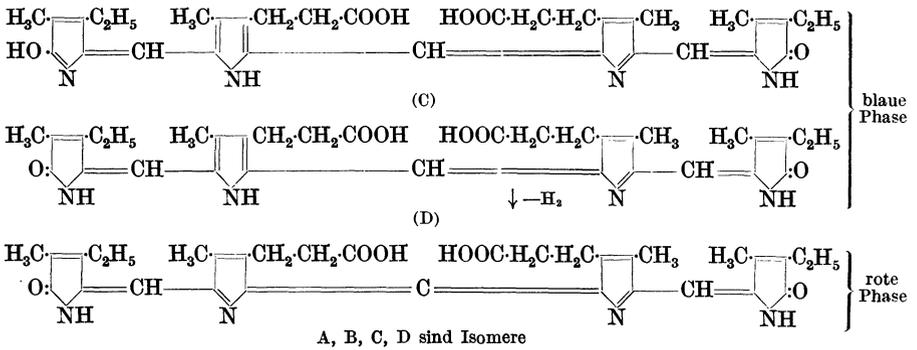
dahingestellt ist, ob nicht dem Pyrrolkern IV durch dehydrierende Ringbildung zwischen β -Oxy- und β -Vinylgruppe ein Furanring angegliedert ist. Für die Anordnung der Seitenketten mit entscheidend und für die letztere Frage bedeutungsvoll ist die oben geschilderte Bildung der Verbindung I bei der Oxydation mit Nitrit. Die synthetischen Versuche¹ über Bilirubin sind noch nicht abgeschlossen.

Die eingangs erwähnte Gmelinsche Reaktion, welche über den chinoiden Zustand des Molekül Auskunft gibt, ist ebenfalls einer eingehenden Untersuchung² gewürdigt worden. Sie besteht in der Dehydrierung eines Systems von vier Pyrrolkernen, wobei verschiedene Oxydationsstufen auftreten. Beispielsweise läßt sich für das Mesobilirubin IX α der Farbübergang von grün über blau nach rot wie nachstehend angegeben darstellen.

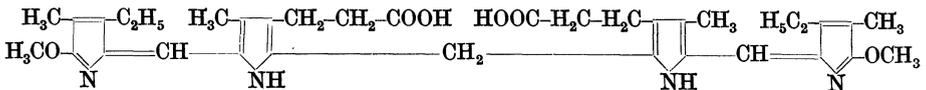


¹ H. Fischer, Adler: Z. physiol. Chem. **200**, 209 (1931); **210**, 139 (1932). —

² H. Fischer, Adler: Z. physiol. Chem. **206**, 187 (1932). — Siedel, H. Fischer: Z. physiol. Chem. **214**, 145 (1933).

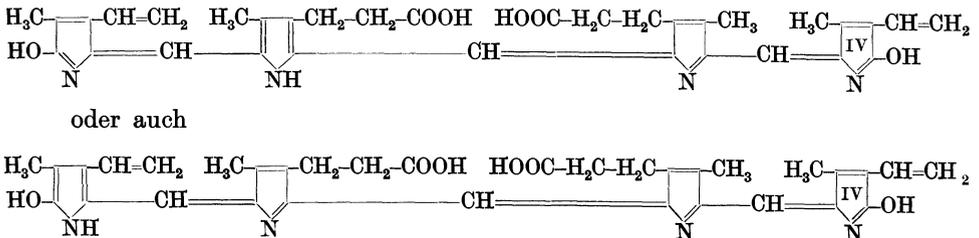


Daß diese Vorstellung richtig ist, geht aus dem Verhalten eines Mesobilirubin-dimethyläther der Konstitution:



aufgebaut z. B. aus Neoxanthobilirubinsäuremethylester mit Formaldehyd, hervor, bei welchem eine Umwandlung in eine chinoide Form nicht eintreten kann und bei welchem auch tatsächlich die Gmelinsche Reaktion in der Grünphase stehen bleibt. Mesobilirubin läßt sich mit Eisenchlorid zu einem Eisendoppelsalz eines Dehydro-mesobilirubin¹ umsetzen, das den Namen Ferrobilirubin erhalten hat; daraus entsteht mit Soda das eisenfreie blaue Glaukobilin, dessen Struktur durch Synthese aus Neoxanthobilirubinsäure aufgeklärt ist. Glaukobilin geht bei 215° in Mesobilirubin über. In seinem Molekül muß schon die chinoide Struktur vorliegen, es dürfte also der blauen Phase (C oder D der Formelreihe) entsprechen, enthält also eine oder zwei Ketogruppen.

Das Uteroverdin², der Farbstoff der grünen Säume der Hundeplocenta, wird von Lemberg für Dehydrobilirubin gehalten, aber neuerdings von H. Fischer³ folgendermaßen formuliert:



wobei noch die Angliederung eines Furanringes an Pyrrolkern IV diskutierbar ist.

¹ H. Fischer, Baumgarten, Heß: Z. physiol. Chem. 206, 201 (1932). —
² Lemberg, Bancroft, Keilin: Nature (Lond.) 128, 967 (1931). — Lemberg, Bancroft: Proc. roy. Soc. Lond. B 110, 362 (1932). — Lemberg: Liebigs Ann. 499, 25 (1932). — ³ Siedel, H. Fischer: Z. physiol. Chem. 214, 145 (1933); vgl. Lemberg: Liebigs Ann. 505, 151 (1933).

Sehr nahe scheint auch diesen Verbindungen das Oocyan¹, der blaugrüne Farbstoff mancher Vogeleierschalen zu stehen, mit dem sich schon viele Forscher beschäftigt haben. Aus dem Ester des Farbstoffes der Möveneierschalen läßt sich die Formel $C_{36}H_{42}O_4N_4$ ableiten.

Den Gallenfarbstoffen verwandt scheinen nach unabgeschlossenen Arbeiten von Lemberg² auch die Chromoproteide der Rotalgen zu sein. Sie führen den Namen Phycoerythrin und Phycocyan und ihre vielleicht eiweißfreien Spaltstücke sind Phycoerythrobilin und Phycocyanobilin; für letzteres wird die Formel $C_{34}H_{44}O_8N_4$ vorgeschlagen. Phycoerythrobilin scheint bei der Oxydation in Phycocyanobilin überzugehen, beide Farbstoffe sollen in Mesobilirubin überführbar sein.

Es sei ferner hingewiesen auf das Sterkobilin³ aus menschlichem Kot, das mit Urobilin identisch sein soll. Urobilin ist krystallisiert⁴ erhalten worden, ihm wird die Formel $C_{33}H_{42}O_6N_4$ (vgl. S. 192) zuerteilt.

Chlorophyll⁵.

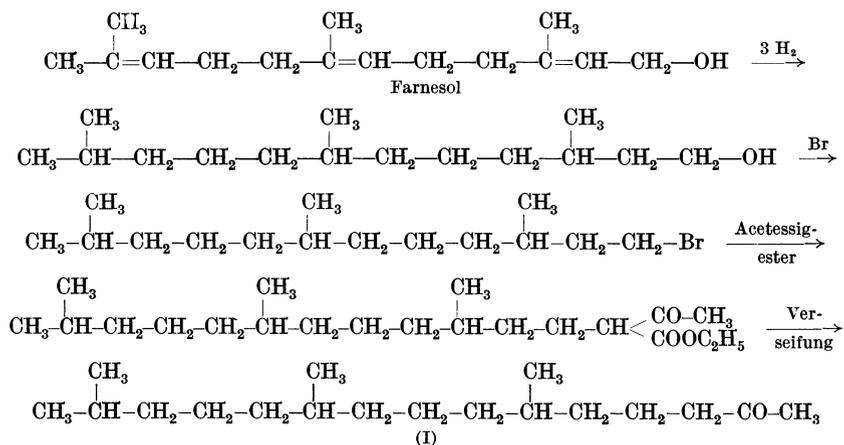
Der Name Chlorophyll für den grünen Farbstoff des Blattes rührt von Pelletier und Caventou her und die Konstitution des Farbstoffes hat viele Forscher, z. B. schon Berzelius⁶ beschäftigt. Stokes⁷ hat spektroskopisch das Chlorophyll als Gemisch erkannt und ein Verfahren der Entmischung — nämlich der Verteilung zwischen Alkohol und Schwefelkohlenstoff — zur Trennung angewandt, das von Sorby⁸ und später von Kraus⁹ aufs Neue benutzt und ausgebildet wurde. Verdeil¹⁰ hat eine Verwandtschaft zwischen Blut- und Blattfarbstoff vermutet, eine Hypothese, welche von Hoppe-Seyler¹¹, von Schunck¹² und Marchlewski¹³ weiter verfolgt wurde. Damit sind einige Tatsachen aus der Fülle der Arbeiten über den Blattfarbstoff berichtet.

Seit den Versuchen von Hoppe-Seyler¹⁴ und Gautier¹⁵ war die Isolierung von Chlorophyll nicht mehr angestrebt worden mit Rücksicht auf die Veränderlichkeit, die chemische Indifferenz und die

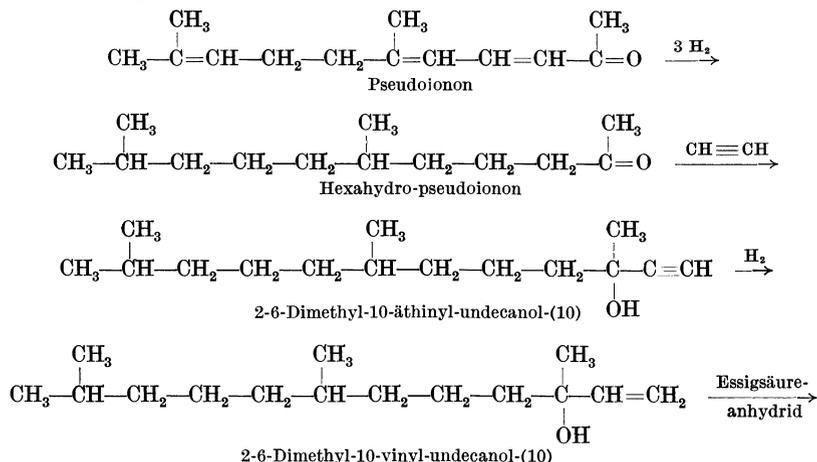
¹ H. Fischer, Kögl: Z. physiol. Chem. **131**, 241 (1923); dort die ältere Literatur. — H. Fischer, Lindner: Z. physiol. Chem. **145**, 202 (1925). — Lemberg: Liebigs Ann. **488**, 74 (1931). — ² Lemberg: Liebigs Ann. **461**, 46 (1928) (dort auch die ältere Literatur, die Nomenklatur und Angaben über ähnliche Farbstoffe); Liebigs Ann. **477**, 195 (1930); **505**, 151 (1933); vgl. auch Boresch: Algenfarbstoffe in Klein: Handbuch der Pflanzenanalyse, III, 2, S. 138f. — ³ Watson: Z. physiol. Chem. **204**, 57 (1932); **208**, 101 (1932); **221**, 145 (1933). — ⁴ Heilmeyer, Krebs: Z. physiol. Chem. **228**, 33 (1934). — ⁵ Ältere Literatur s. R. Willstätter u. A. Stoll: Untersuchungen über Chlorophyll. Berlin: Julius Springer 1913. — R. Willstätter u. A. Stoll: Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin: Julius Springer 1918. — Willstätter: Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 2831 (1914), zusammenfassender Vortrag über seine Arbeiten. Neuere Zusammenstellungen: Armstrong: J. Soc. chem. Ind. **52**, 809 (1933). — H. Fischer: Liebigs Ann. **502**, 175 (1933). — H. Fischer: J. chem. Soc. Lond. **1934**, 245. — ⁶ Berzelius: Liebigs Ann. **27**, 296 (1838). — ⁷ Stokes: Proc. roy. Soc. Lond. **13**, 144 (1864); vgl. auch Tswett: Die Chromophylle in der Pflanzen- und Tierwelt. Warschau 1910. — ⁸ Sorby: Proc. roy. Soc. Lond. **15**, 433 (1867); **21**, 442 (1873). — ⁹ Kraus: Zur Kenntnis der Chlorophyllfarbstoffe und ihrer Verwandten. Stuttgart 1872. — ¹⁰ Verdeil: C. r. Acad. Sci. Paris **33**, 689 (1851). — ¹¹ Hoppe-Seyler: Z. physiol. Chem. **4**, 193 (1880). — ¹² Schunck: Proc. roy. Soc. Lond. **39**, 348 (1885); **44**, 448 (1888). — ¹³ Marchlewski: Chemie der Chlorophylle. Braunschweig 1909. — ¹⁴ Hoppe-Seyler: Z. physiol. Chem. **3**, 339 (1879). — ¹⁵ Gautier: C. r. Acad. Sci. Paris **89**, 861 (1879).

Phytylester entsprechende Äthylester verstanden. Nimmt man nämlich die Behandlung in einer alkoholischen Lösung vor, so beobachtet man nicht die Bildung des Chlorophyllid, sondern eine Umesterung, indem sich der Ester des als Lösungsmittel verwandten Alkohol bildet z. B. Methylchlorophyllid a $C_{34}H_{53}O_3N_4MgCOOCH_3$.

Die Aufklärung der Konstitution des Phytol ist von Willstätter¹ begonnen und von F. G. Fischer² zu Ende geführt worden. Der Ozonabbau des Phytol liefert ein Keton $C_{18}H_{36}O$ und Glycolaldehyd. Das Keton wurde aus Farnesol aufgebaut und erwies sich als 2-6-10-Trimethyl-14-pentadecanon (I). Die Synthese gelang wie folgt:



Die Synthese des Phytol wurde mit Pseudoionon als Ausgangsmaterial bewerkstelligt:



¹ Willstätter, Hocheder: Liebigs Ann. 354, 205 (1907). — Willstätter, Mayer, Hüni: Liebigs Ann. 378, 73 (1910). — Willstätter, Schuppli, Mayer: Liebigs Ann. 418, 121 (1918). — ² F. G. Fischer: Liebigs Ann. 464, 69 (1928). — F. G. Fischer, Löwenberg: Liebigs Ann. 475, 183 (1929).

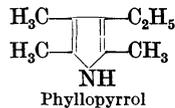
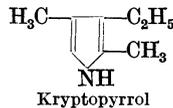
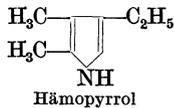
basische Natur. Das Magnesium ist wieder unter Rückbildung von Chlorophyll einführbar¹. Die Verseifung mit stärkerer Säure spaltet noch Phytol ab und es entstehen Phaeophorbide z. B. Phaeophorbid a² $C_{34}H_{35}O_3N_4COOH$. In alkoholischer Lösung beobachtet man wieder Umesterung, z. B. mit Methylalkohol die Entstehung von Methylphaeophorbid a $C_{34}H_{35}O_3N_4COOCH_3$.

Eine zweite Carboxylgruppe ist mit Methylalkohol verestert. Die Formeln des Chlorophyllid a und des Phaeophorbid a lassen sich daher wie folgt weiter auflösen: Chlorophyllid a $C_{32}H_{30}ON_4Mg(COOH)(COOCH_3)$ und Phaeophorbid a $C_{32}H_{32}ON_4(COOH)(COOCH_3)$.

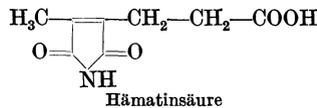
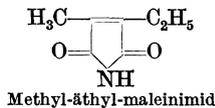
Unterwirft man nämlich Phaeophytin oder Phaeophorbid einer alkalischen Hydrolyse, so erhält man bei der a-Reihe Phytochlorin e (kurz als Chlorin e bezeichnet) und bei der b-Reihe Phytorhodin g (Rhodin g)³. Neben der Abspaltung von Phytol und Methylalkohol ist aber infolge tiefgreifender Umformung des Moleküls noch eine weitere Carboxylgruppe in Erscheinung getreten, denn Chlorin e bildet z. B. einen Trimethylester der Formel⁴ $C_{31}H_{33}N_4(COOCH_3)_3$. Der Name Chlorin rührt daher, weil die Verbindung in indifferenten Lösung olivgrüne Farbe zeigt, während Rhodin in solcher Lösung eine rote Farbe besitzt.

Chlorophyll ist danach ein Diester mit Phytol und Methylalkohol, welcher an Magnesium gebunden ist.

Reduktion⁵ von Chlorin e oder Äthylchlorophyllid liefert



Oxydationsprodukte⁶ sind



Bei der energischen Einwirkung von Alkali auf z. B. Chlorin e werden Porphyrine⁷ erhalten, welche mit derselben Vorsilbe bezeichnet werden wie die magnesiumhaltigen entsprechenden Phylline. Der Abbau vollzieht sich stufenweise, so entsteht zuerst Verdoporphyrin⁸, dann Rhodoporphyrin, bei höherer Temperatur Pyrroporphyrin und Phylloporphyrin.

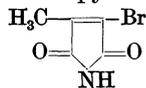
¹ Willstätter, Forsén: Liebigs Ann. **396**, 180 (1913). — ² Chlorophyllid a aus Phaeophorbid a: H. Fischer, Spielberger: Liebigs Ann. **510**, 156 (1934). —

³ R. Willstätter u. A. Stoll: Untersuchungen über Chlorophyll, S. 15. —

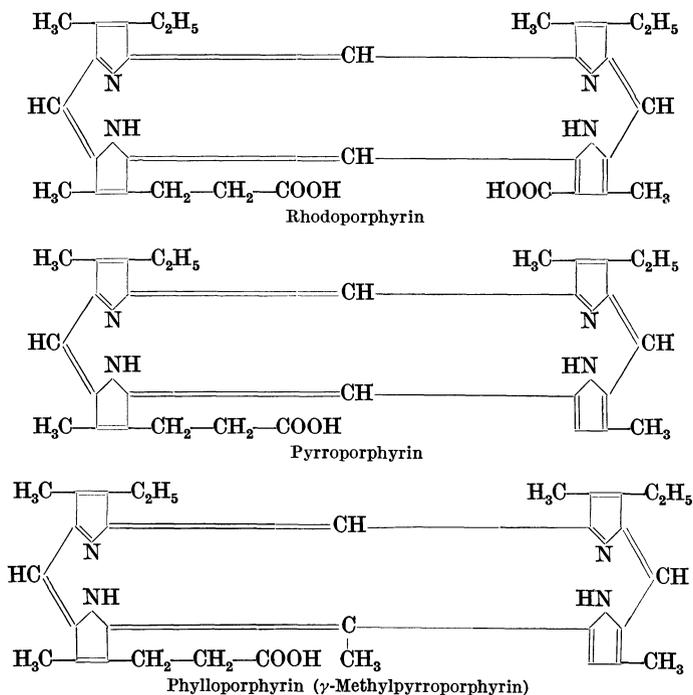
⁴ Treibs, Wiedemann: Liebigs Ann. **466**, 264 (1928). — ⁵ Nencki, Marchlewski: Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 1687 (1901). — Willstätter, Asahina: Liebigs Ann. **385**, 188 (1911). — H. Fischer, Merka, Plötz: Liebigs Ann. **478**, 283 (1930). — ⁶ Marchlewski: Bull. Acad. Sci. Cracovie **1902**, 1. — Willstätter, Asahina: Liebigs Ann. **373**, 227 (1910). — Treibs, Wiedemann: Liebigs Ann. **466**, 264 (1928). — ⁷ Schunck: Proc. roy. Soc. Lond. **50**, 302 (1891). — Schunck, Marchlewski: Proc. roy. Soc. Lond. **57**, 314 (1895); Liebigs Ann. **284**, 81 (1894). — Willstätter, Fritsche: Liebigs Ann. **371**, 33 (1909). — H. Fischer, Treibs: Liebigs Ann. **466**, 188 (1928). — Treibs, Wiedemann: Liebigs Ann. **466**, 264 (1928). — ⁸ Treibs, Wiedemann: Liebigs Ann. **471**, 146 (1929); vgl. auch Conant, Hyde, Moyer, Dietz: J. amer. chem. Soc. **53**, 359 (1921); **55**, 795 (1933). — H. Fischer, Klebs: Liebigs Ann. **490**, 44, 88 (1931).

Verdoporphyrin ist eine Dicarbonsäure, ebenso Rhodoporphyrin; Pyrroporphyrin und Phylloporphyrin sind Monocarbonsäuren. Zur Bestimmung der Konstitution konnten die beim Abbau des Hämin gemachten Erfahrungen zu Hilfe genommen werden. Da die Oxydation¹ von Brompyrro-

porphyrin und Bromphylloporphyrin Bromcitraconimid:



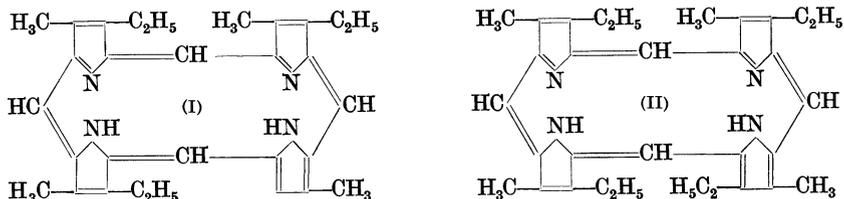
lieferte, so war der Beweis erbracht, daß in einem Pyrrolring eine freie β -Stellung ist, während Rhodoporphyrin an dieser Stelle eine Carboxylgruppe trägt. Die Konstitution von Rhodoporphyrin, Phylloporphyrin und Pyrroporphyrin ist in jeder Weise durch Abbau und Synthese² erwiesen:



Die Synthese des Phylloporphyrin ist durch nachfolgendes Bild³ (A) gekennzeichnet:

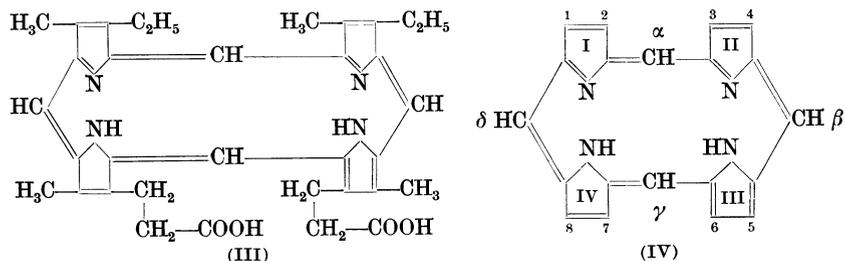
¹ H. Fischer, Treibs: Liebigs Ann. 466, 188 (1928). — ² H. Fischer, Hummel, Treibs: Liebigs Ann. 471, 237 (1929). — H. Fischer, Schormüller: Liebigs Ann. 473, 211 (1929). — H. Fischer, Berg, Schormüller: Liebigs Ann. 480, 109 (1930). — H. Fischer, Helberger: Liebigs Ann. 480, 235 (1930). — H. Fischer, Schormüller: Liebigs Ann. 482, 232 (1930). — H. Fischer, Siedel, Le Thierry d'Ennequin: Liebigs Ann. 500, 137 (1933). — ³ Fischer, Helberger: Liebigs Ann. 480, 235 (1930). Über die Schwierigkeiten der Beweisführung unterrichtet die Überlegung, daß von Tetramethyl-triäthylporphin-monopropionsäuren 8 Isomere existieren, welche synthetisiert wurden. Nimmt man eine Äthylgruppe heraus, so entsteht die Form des Pyrroporphyrin, von dem 24 Isomere existieren, da jeweilig aus den 8 obigen Isomeren je eine Äthylgruppe herausgenommen werden kann.

Man kann in Pyrroporphyrin die Propionsäuregruppe decarboxylieren und gelangt zu dem entsprechenden Ätioporphyrin (I), welches sich von Ätioporphyrin „III“ [Formel II] dem Abbauprodukt des Blutfarbstoffes nur durch das Fehlen einer β -ständigen Äthylgruppe unterscheidet:



Es gelang¹ ferner, ein Wasserstoffatom im Pyrroporphyrin an der richtigen Stelle (6) durch eine Propionsäuregruppe zu ersetzen und zum Mesoporphyrin aus der Häminreihe zu kommen (III).

Damit war der Zusammenhang² zwischen Blut- und Blattfarbstoff hergestellt. Mit diesen Feststellungen war so viel erreicht, daß von den 55 Kohlenstoffatomen des Chlorophyll a 20 durch die Konstitutionsaufklärung des Phytol, 1 durch den Nachweis von Methylalkohol und



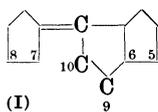
32 durch die Konstitutionsermittlung des Phylloporphyrin festliegen, zusammen 53 Atome, so daß noch Unklarheit über 2 Kohlenstoffatome und die dazu gehörigen Seitenketten-Wasserstoff- und Sauerstoffatome herrschte. Außerdem war zu erweisen, daß die im Phylloporphyrin vorliegende Porphinkonstitution im Chlorophyll und seinen nächsten Derivaten vorhanden war. Als Ort der Bindung der Seitenkette wurde die γ -Methingruppe vermutet (IV).

Ein Fortschritt in dieser Richtung wurde erzielt mit der Untersuchung des Phylloerythrin, das im Magen-Darmkanal der Wiederkäuer aus Chlorophyll entsteht, und welches von Loebisch und Fischler³, sowie von Marchlewski⁴ aus Rindergalle erhalten worden war (andere

¹ H. Fischer, Riedl: Liebigs Ann. 486, 178 (1931). — ² Vgl. auch H. Fischer, Ebersberger: Liebigs Ann. 509, 19 (1934). — ³ Loebisch, Fischler: Monatsh. Chem. 24, 335 (1903). — H. Fischer: Z. physiol. Chem. 96, 292 (1915). — ⁴ Marchlewski: Z. physiol. Chem. 43, 464 (1904/05).

synonyme Namen sind Choleohämatin, und Bilipurpurin). H. Fischer¹ konnte diese schwer zugängliche Substanz aus Phaeophytin, Chlorophyllid und Phaeophorbid u. a. mit wässriger Salzsäure erhalten und ihre Konstitution aufklären. Durch die Beziehung zum Phylloporphyrin wird der nahe Zusammenhang zwischen Chlorophyll und Porphyrinen noch deutlicher, zumal sich auch die Überführung von Chlorophyllderivaten in Porphyrine mit bakteriologischen Mitteln hatte bewirken lassen², während der Abbau zu Phylloporphyrin, Pyrroporphyrin und Rhodoporphyrin bisher unter solchen Bedingungen vollzogen worden war, daß immerhin die Möglichkeit sekundärer Synthesen nicht auszuschließen war. Als eine weitere milde Methode³ kommt die Einwirkung von Jodwasserstoff in Eisessig in Frage, die z. B. bei Phaeophorbid Phaeophorphyrine, bei Chlorin e Chloroporphyrine liefert.

Die auf der Tabelle (S. 203) verzeichneten Abbauprodukte sind wichtig für die Konstitutionsaufklärung des Chlorophyll. Die Zahlen an den Buchstaben beziehen sich auf den Sauerstoffgehalt. Es ist jeweils nur die Teilformel mit der γ -Methinbrücke abgedruckt, weil nur diese Veränderungen hier interessieren. Durch eine Anzahl Pfeile ist versucht, ein Bild von den überaus verwickelten Beziehungen der Verbindungen untereinander zu geben, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Einwirkung bestimmter Reagenzien oft ganz verschieden von der Erfahrung bei anderen Verbindungsklassen verläuft. Bei den Summenformeln ist mit Ausnahme von Formel (XI) die Estergruppe nicht mitgezählt, um das Bild klarer zu gestalten.



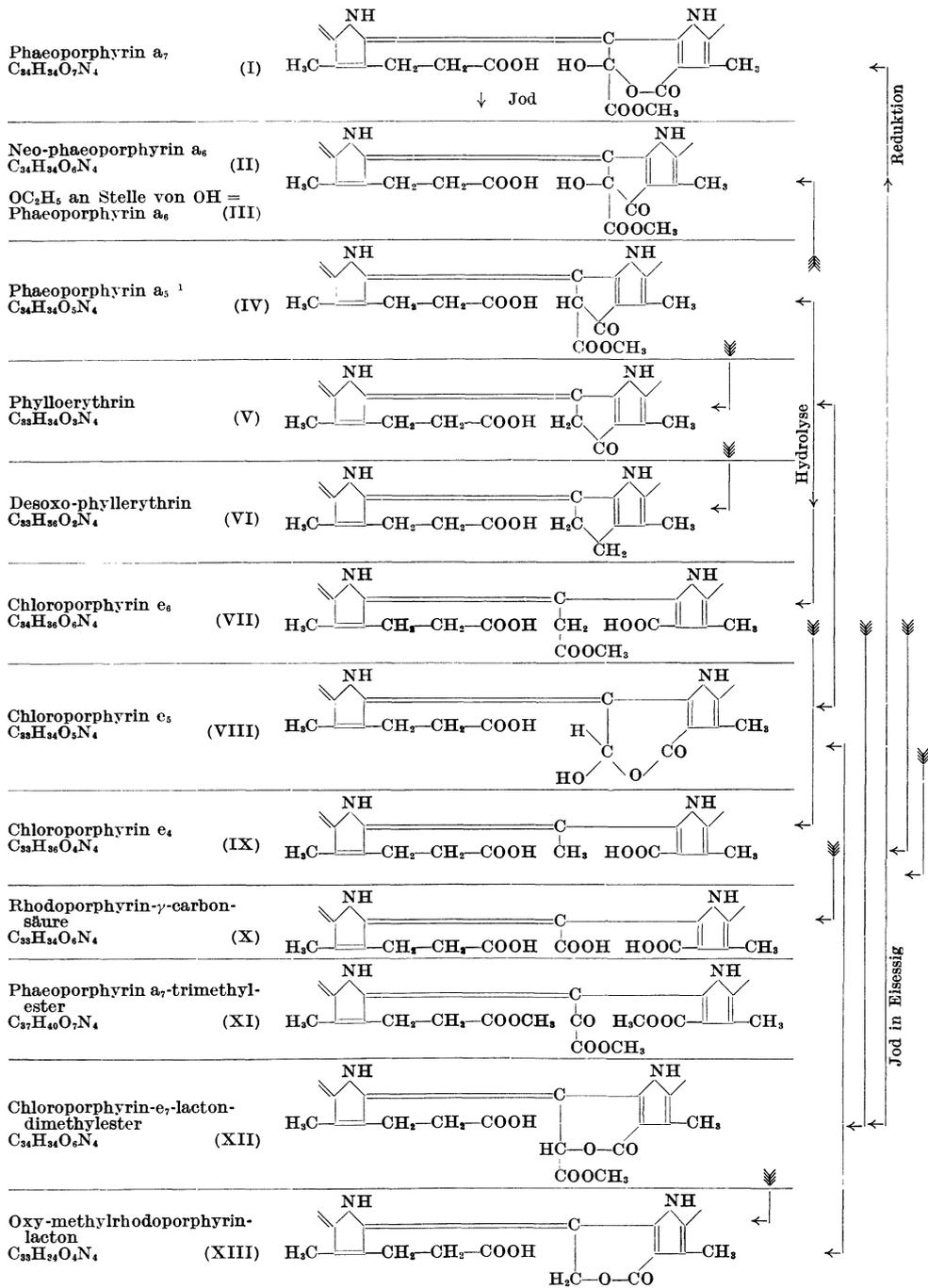
Zur Nomenklatur sei noch nebenstehende Bezifferung gegeben (I).

Alle diese Umsetzungen, wie sie durch die Pfeile gekennzeichnet sind — Oxydations- und Reduktionsreaktionen — zeigen den Zusammenhang in der angenommenen Struktur der Seitenketten. Auch die funktionellen Eigenschaften der einzelnen Gruppen sind z. B. durch Ketonreagenzien sichergestellt.

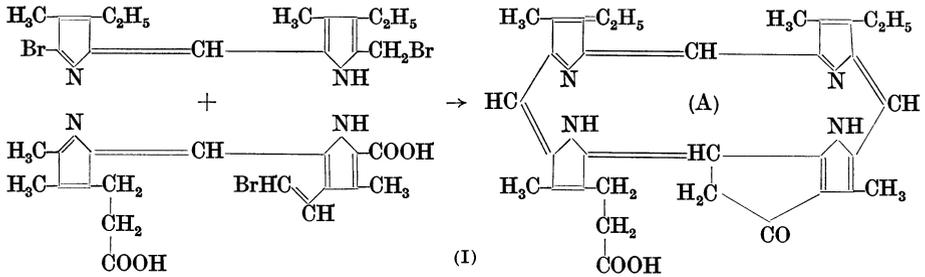
Phylloerythrin selbst ist in Rhodoporphyrin- γ -carbonsäure überföhrbar, besitzt eine Ketogruppe und läßt sich zu Desoxophyllerythrin reduzieren. Dadurch wurde die Formel (V) wahrscheinlich⁴, schließlich ist auch die Synthese⁵ (I, S. 204) gelungen.

Die Hydrierung des isocyclischen Ringes erfolgt dabei durch Nebenreaktionen, das gebildete Desoxophyllerythrin⁶ (VI) geht durch Oxy-

¹ H. Fischer, Filser, Hagert, Moldenhauer: *Liebigs Ann.* **490**, 1 (1931); vgl. auch H. Fischer, Merka, Plötz: *Liebigs Ann.* **478**, 283 (1930). — H. Fischer, Bäumlcr: *Liebigs Ann.* **480**, 197 (1930). — H. Fischer, Süß: *Liebigs Ann.* **482**, 225 (1930). — H. Fischer, Moldenhauer, Süß: *Liebigs Ann.* **486**, 107 (1931). — ² H. Fischer, Hendschel: *Z. physiol. Chem.* **198**, 33 (1931); **222**, 250 (1933). — ³ H. Fischer, Bäumlcr: *Liebigs Ann.* **474**, 65 (1929); **480**, 197 (1930). — H. Fischer, Moldenhauer, Süß, Hagert, Filser: *Liebigs Ann.* **478**, 54 (1930). — H. Fischer, Moldenhauer: *Liebigs Ann.* **481**, 132 (1930). — H. Fischer, Moldenhauer, Süß: *Liebigs Ann.* **485**, 1 (1931); **486**, 107 (1931). — H. Fischer, Hagert, Moldenhauer: *Liebigs Ann.* **490**, 1 (1931). — ⁴ H. Fischer, Moldenhauer, Süß: *Liebigs Ann.* **486**, 1 (1931). — ⁵ H. Fischer, Riedmair: *Liebigs Ann.* **490**, 91 (1931); **497**, 181 (1932); **499**, 288 (1932). — H. Fischer, Heckmaier, Riedmair: *Liebigs Ann.* **494**, 86 (1932). — H. Fischer, Speitmann, Meth: *Liebigs Ann.* **508**, 154 (1934). — ⁶ Desoxophyllerythrin und das zugehörige Ätioporphyrin kommen in Bitumen und Erdöl vor: Treibs: *Liebigs Ann.* **509**, 103 (1934); **510**, 42 (1934).



¹ Wichtigste Verbindung vgl. H. Fischer, Süß: Liebigs Ann. 482, 225 (1930); 485, 1 (1931); 486, 107 (1931). — Oxydationsprodukte: H. Fischer, Heckmaier: Liebigs Ann. 508, 250 (1934).



dation in Phylloerythrin (A) über. Damit war der isocyclische Ring im Phylloerythrin nachgewiesen.

Methylphaeophorbid a geht unter Verlust der Carbomethoxygruppe in Methylpyrrophaeophorbid a¹ über, letzteres ist isomer mit Phylloerythrin und läßt sich durch Jodwasserstoff in letzteres verwandeln. Auch durch diese milde Reaktion ist der gleiche isocyclische Ring für Phylloerythrin und Chlorophyll wahrscheinlich gemacht.

Es haben sich weiter folgende Beziehungen ergeben: Chlorin e gibt einen Trimethylester, der isomer mit dem Triester von Chloroporphyrin e₆ (VII) ist². Methylphaeophorbid ist isomer mit Phaeophorphyrin-a₅-dimethylester (IV). Chlorin e-trimethylester läßt sich in Pyrophaeophorbid umwandeln, das Produkt der Decarboxylierung von Phaeophorbid. Diese Umwandlung entspricht der Umwandlung von Chloroporphyrin e₆ (VII) in Phaeophorphyrin a₅ (IV) nur mit dem Unterschied, daß die Carbomethoxygruppe in Stellung 10 hier intakt bleibt, während sie in dem ersteren Falle abgespalten wird. Dies muß an einer besonderen konstitutionellen Eigentümlichkeit des Phaeophorbid liegen.

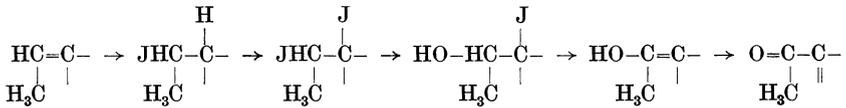
Es muß daher eine Verschiedenheit im Aufbau der Porphyrine einerseits und der Phorbide und Chlorine andererseits bestehen. Die Natur dieser Isomerie scheint aufgeklärt durch die Ergebnisse bei der Reduktion mit farblosem Jodwasserstoff in Eisessiglösung in der Kälte³. Es werden auf diese Weise Oxoporphyrine erhalten. Diese „Oxoreaktion“ ist eine allgemeine Reaktion der Phorbide und Chlorine, Porphyrine geben sie nicht; es muß daher bei den Verbindungen, welche die Reaktion eingehen, eine besondere Konstitution vorliegen. Als Ursache wird

ein Isoporphenring angesehen. Für die Konstitution dieser Verbindungen kommen Gruppen wie (II) in Frage. Da die synthetisch dargestellten Formylporphyrine⁴ in ihren Eigenschaften von den Oxoporphyrinen abweichen,

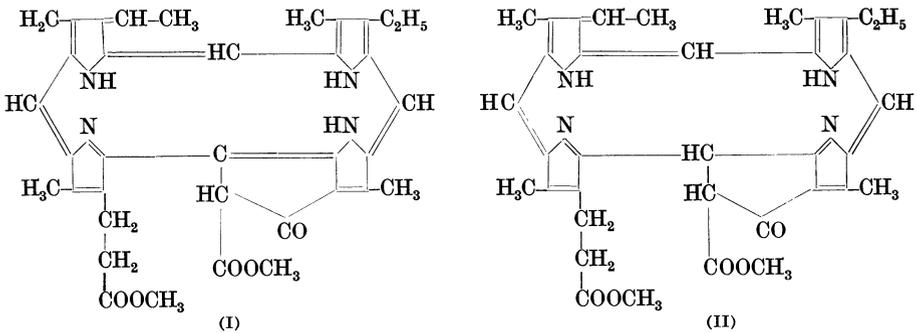
wurde das Vorliegen von Acetylresten erwogen. Die bisher bekannten Reaktionen lassen sich mit dem Vorhandensein einer Acetylseitenkette in Einklang bringen. Auch weitere Stützpunkte für die Annahme sind vorhanden. Der Verlauf der Oxoreaktion könnte durch folgende Formel-

¹ Conant, Hyde: J. amer. chem. Soc. **51**, 3668 (1929), und zwar S. 3673. — H. Fischer, Filser, Hagert, Moldenhauer: Liebigs Ann. **490**, 31 (1931). — ² H. Fischer, Siebel: Liebigs Ann. **494**, 73 (1932). — Stern, Klebs: Liebigs Ann. **505**, 295 (1933). — ³ H. Fischer, Riedmair: Liebigs Ann. **505**, 87 (1933). — H. Fischer, Riedmair, Hasenkamp: Liebigs Ann. **508**, 224 (1934); H. Fischer, Hasenkamp: Liebigs Ann. **513**, 107 (1934). — ⁴ H. Fischer, Schwarz: Liebigs Ann. **512**, 239 (1934).

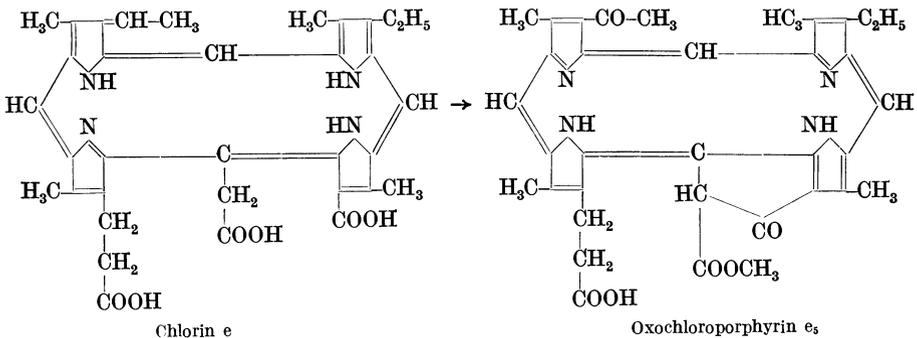
reihe ausgedrückt werden, wobei die Auffassung gerechtfertigt ist, daß der Acetylrest nur aus einem Äthylidenrest entstanden sein kann.



Zunächst lagert sich Jodwasserstoff an die Doppelbindung der Methin-Gruppe an. Dann erfolgt Substitution des tertiären Wasserstoffatom durch Jod, Austausch durch die Hydroxylgruppe, Abspaltung von Jodwasserstoff und Umlagerung zur Acetylgruppe unter gleichzeitiger Isomerisation zum Dihydroporphyrin. Weitere Untersuchungen bezweckten durch Abspaltung der Carbonylgruppe die von ihr eingenommene Stellung im Molekül zu erfahren. Die Ergebnisse deuten auf Stellung 2 in Kern I. Damit ist für das Chlorophyll selbst eine Äthyliden-Gruppe in dieser Stellung anzunehmen, wobei noch darauf hinzuweisen ist, daß Chlorophyll und seine nächsten Abkömmlinge katalytisch hydrierbar sind¹. Für Methylphaeophorbid a² stehen danach zwei Formeln (I u. II) zur Wahl, von denen Formel I bevorzugt wird.

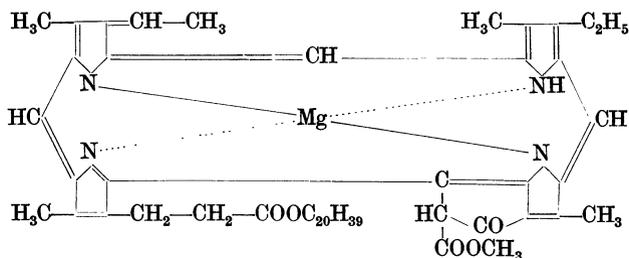


Dann würde sich die Konstitution von Chlorin e mit dem Übergang in Oxochloroporphyrin e₅ wie folgt darstellen:



¹ Stoll, Wiedemann: *Naturwiss.* **20**, 791 (1932). — H. Fischer, Lakatos: *Liebigs Ann.* **506**, 123 (1933). — H. Fischer, Lakatos, Schnell: *Liebigs Ann.* **509**, 201 (1934). — ² Synthese des Chlorophyllid a aus Methylphaeophorbid a (Einführung von Magnesium): H. Fischer, Spielberger: *Liebigs Ann.* **510**, 156 (1934).

Von Bedeutung war weiter die Beobachtung, daß der isocyclische Ring durch eine Behandlung mit Methylalkohol und Diazomethan aufgespalten werden kann, so gibt Phaeophorbid a Chlorin-e-trimethylester¹. Methodisch wichtig erscheint auch die calorimetrische Analyse², welche für die Ermittlung der Formel oft sichere Ergebnisse liefert als die Bestimmung von Kohlenstoff und besonders Wasserstoff. Aus diesen über viele Jahre sich erstreckenden Untersuchungen hat H. Fischer nach mehrfacher Abänderung schließlich (23. 8. 1934) die folgende Formel³ für Chlorophyll a³ aufgestellt:



Eine frühere ähnliche Formel von H. Fischer wurde von Stoll⁴ bis auf kleine Einzelheiten⁵ als der beste Ausdruck für die Eigenschaften des Chlorophyll bezeichnet. Es ist ein Isoporphyrinsystem mit eingebautem isocyclischen, fünfgliedrigen Ring angenommen. Das Magnesium ist an zwei Pyrrolstickstoffatome gebunden und mit den anderen beiden Pyrrolstickstoffatomen komplex abgesättigt.

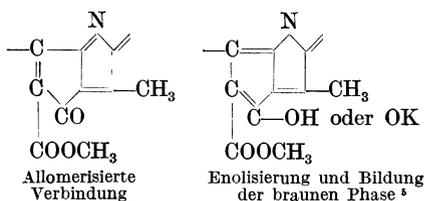
Die Anwesenheit asymmetrischer Kohlenstoffatome bedingt optische Aktivität, welche auch nachgewiesen ist⁶. Für Chlorophyll a beträgt $[\alpha]_{720}^{25} = -260^{\circ} (\pm 25^{\circ})$. Die Racemisierung tritt schnell ein.

In diesen Untersuchungen spielt noch die sog. Phasenprobe und die Allomerisation eine Rolle. Das natürliche Gemisch der Chlorophylle a und b gibt beim Schütteln mit konzentrierter methylalkoholischer Kalilauge vorübergehend einen Farbumschlag nach Braun, die reine Komponente a nach Gelb, die reine Komponente b nach Rot, die sog. Phasenprobe⁷. Man beobachtet nun, daß beim Stehen von Chlorophyll in alkoholischer Lösung, wie auch bei Chlorophyllid in alkoholischer Lösung Veränderungen vor sich gehen. Ersteres gibt die Phasenprobe nicht mehr,

¹ H. Fischer, Riedmair: *Liebigs Ann.* **506**, 107 (1933). — H. Fischer, Gottschaldt: *Liebigs Ann.* **498**, 198 (1934). — ² Stern, Klebs: *Liebigs Ann.* **505**, 295 (1933). — ³ H. Fischer, Siebel: *Liebigs Ann.* **499**, 90 (1932). — H. Fischer: *Liebigs Ann.* **502**, 175 (1933). — H. Fischer, Riedmair, Hasenkamp: *Liebigs Ann.* **508**, 224 (1934). — H. Fischer, Hasenkamp: *Liebigs Ann.* **513**, (1934). — ⁴ Stoll, Wiedemann: *Helvet. chim. Acta* **17**, 163 (1934); ältere Arbeiten von Stoll, Wiedemann: *Naturwiss.* **20**, 706, 791 (1933); *Helvet. chim. Acta* **15**, 1128, 1250 (1932); **16**, 183, 307, 739 (1933); ferner noch **17**, 456 (1934). — ⁵ Weitere Einwendungen gegen die Fischersche Formel: *Armstrong: J. Soc. chem. Ind.* **52**, 809 (1933); Formeln von Conant: Conant, Dietz, Bailey, Kamerling: *J. amer. chem. Soc.* **53**, 2382 (1931). — Conant, Dietz: *Nature (Lond.)* **131**, 131 (1933). — ⁶ Stoll, Wiedemann: *Helvet. chim. Acta* **16**, 307 (1933). — ⁷ Willstätter u. Stoll: Untersuchungen über Chlorophyll, S. 144, 145. — Willstätter, Utzinger: *Liebigs Ann.* **382**, 129, 135 (1911). — Willstätter, Stoll: *Liebigs Ann.* **387**, 317 (1912), und zwar S. 357.

es ist allomerisiert, letzteres hat nach dem Verdampfen des Alkohol seine Krystallisationsfähigkeit verloren und gibt ebenfalls keine Phasenprobe mehr. Bei der alkalischen Verseifung und Fraktionierung mit Salzsäure erhält man viel schwächer basische Chlorine und Rhodine. Conant¹ fand, daß bei der Allomerisation ein Molekül Sauerstoff verbraucht wird. Die Allomerisation kann auch durch Benzochinon² hervorgerufen werden. Fischer³ glaubt, daß bei der Allomerisation eine Doppelbindung zwischen dem γ -Kohlenstoffatom und dem Kohlenstoffatom 10 entsteht. Die braune Phase stellt sich dann so dar, daß die Carbonylgruppe in Stellung 9 sich enolisiert, wobei das Wasserstoffatom in Stellung 10 wandert. So ist die Möglichkeit für die Bildung eines Alkalisalzes gegeben. Allomerisiertes Chlorophyll hat kein Wasserstoffatom mehr in Stellung 10, daher ist keine Enolisierung und keine Bildung eines Alkalisalzes möglich.

Das Phytol haftet am Propionsäurerest des Pyrrolkern IV, wie in der Formel angezeigt. Der Beweis⁴ stützt sich auf die Tatsache, daß Phaeophorbid a in Pyridin erhitzt freies Phylloerythrin und Phaeoporphyrin a, gibt. Die Methoxygruppe muß daher ursprünglich



an der Carboxylgruppe des isocyclischen Ringes gestanden haben und für den Phytolrest bleibt nur die Stellung an dem Propionsäurerest übrig.

Die Konstitution des Chlorophyll b steht noch nicht völlig fest. Der alkalische Abbau⁶ hat ein entsprechendes Ergebnis wie bei Chlorophyll a gezeigt. Die Übertragung der Oxoreaktion⁷ ist gelungen. In der zuletzt von Fischer⁸ aufgestellten Formel war eine Oxymethylengruppe angenommen, neuerdings⁹ wird auch hier eine Äthylidengruppe in Erwägung gezogen; der isocyclische Ring ist in gleicher Anordnung wie bei Chlorophyll a, weil durch Methanolyse Rhodin-g-trimethylester entsteht.

Die Bearbeitung des ganzen Gebietes ist durch die ungemein leichte Veränderlichkeit des Chlorophyll und seiner Derivate erschwert; so ist z. B. beim Arbeiten mit allen magnesiumfreien Chlorophyllderivaten Glas als Arbeitsgerät nicht immer brauchbar, weil in Berührung mit Alkali und gleichzeitig Schwermetallen leicht Komplexsalz gebildet wird, das die Präparate verunreinigt. Es ist aussichtslos, ohne Nach-

¹ Conant, Kamerling, Steele: J. amer. chem. Soc. **53**, 1615 (1931). —

² H. Fischer, Süß, Klebs: Liebigs Ann. **490**, 38 (1931). — ³ H. Fischer, Riedmaier: Liebigs Ann. **506**, 107 (1933). — ⁴ H. Fischer: Liebigs Ann. **502**, 175 (1933), und zwar S. 197. — Vgl. aber Stoll, Wiedemann: Helvet. chim. Acta **17**, 163 (1933), und zwar S. 167. — ⁵ Vgl. hierzu noch H. Fischer, Hasenkamp: Liebigs Ann. **513**, 107 (1934) und zwar S. 115. — ⁶ Vgl. Treibs, Wiedemann: Liebigs Ann. **471**, 146 (1929); ferner Conant, Dietz, Werner: J. amer. chem. Soc. **53**, 4436 (1931). — Warburg, Negelein: Biochem. Z. **244**, 9 (1932); neuere Arbeiten über Chlorophyll b: H. Fischer, Broich, Breitner, Nüssler: Liebigs Ann. **498**, 228 (1932). — H. Fischer, Breitner, Hendschel, Nüssler: Liebigs Ann. **503**, 1 (1933). — H. Fischer, Hendschel, Nüssler: Liebigs Ann. **506**, 83 (1933). — ⁷ H. Fischer, Riedmaier, Hasenkamp: Liebigs Ann. **508**, 224 (1934), und zwar S. 226. — ⁸ H. Fischer, Breitner: Liebigs Ann. **510**, 183 (1934); **511**, 183 (1934); vgl. auch Stoll, Wiedemann: Helvet. chim. Acta **17**, 456 (1934). — ⁹ H. Fischer, Hasenkamp: Liebigs Ann. **513**, 107 (1934), und zwar S. 114.

arbeitung bekannter Methoden und dadurch erlangte Übung Aufgaben aus dem Chlorophyllgebiet bearbeiten zu wollen. Aus diesem Grunde ist hier von Einzelheiten bei der Schilderung des Abbaues usw. ganz abgesehen worden¹.

Die Rolle, welche die beiden Chlorophyllkomponenten bei der Assimilation chemisch spielen, ist noch ungeklärt, obwohl auch hier neuere Arbeiten² vorliegen. Erschwert wird die Lösung des photochemischen Problems durch die Tatsache, daß der photochemische Effekt der Assimilation außerhalb der Pflanze nicht reproduzierbar ist. Im Hinblick darauf ist es interessant, daß die Chlorophyllkomponenten mit Zinkstaub³ in Pyridinlösung unter Zusatz von Eisessig ihre grüne Farbe verlieren und ein braunes Filtrat geben, das offenbar Leukochlorophylle enthält und bei Zutritt von Sauerstoff wieder tiefgrüne Farbe mit roter Fluorescenz annimmt. Die Untersuchung zeigt, daß im wesentlichen wieder Chlorophyll zurückgebildet wird. Danach könnte für die Assimilation das System Chlorophylle \rightleftharpoons Leukochlorophylle in Betracht kommen, in denen die braunen Leukochlorophylle den Wasserstoff für die Reduktion liefern.

In Pflanzen, welche im Dunkeln gezogen worden sind, findet sich in geringer Menge ein grüner Farbstoff⁴ Protochlorophyll (Pringsheim 1874, Monteverde und Lubimenko 1894), der sich spektroskopisch von Chlorophyll unterscheidet und bei Belichtung offenbar in dieses übergeht. Als Ausgangsmaterial dienen die grünen Häute des Kürbissamen. Der Farbstoff enthält Magnesium, Phytol ist nicht nachgewiesen. Mit Säuren entsteht ein magnesiumfreier roter Farbstoff, ein Protophaeophytin, aus dem mit methylalkoholischer Salzsäure ein Trimethylester $C_{36}H_{42}O_6N_4$ erhalten wird.

Von dem Chlorophyll nahestehenden Farbstoffen seien erwähnt:

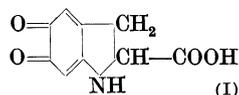
Phyllobombicin⁵, $C_{34}H_{36}O_6N_4$, das aus dem Kot der Seidenraupe *Bombyx mori* erhalten wurde; der Abbau führt zu Rhodoporphyrin.

Bakteriochlorophyll⁶ (Bakteriochlorin) ist der Farbstoff der Purpurbakterien *Beggiatoa purpurea*, die zur Photosynthese befähigt sind. Er hat die gleiche Formel wie Chlorophyll b $C_{55}H_{72}O_6N_4Mg$, scheint aber als Hydrat vorzuliegen und wahrscheinlich in der Bakterie als Gemisch mit einem Chlorophyll a, weil man beim Abbau 2 Phaeophorbide gefunden hat. Der Quotient zwischen a und b scheint aber ein anderer zu sein, als beim Blattchlorophyll. Der Farbstoff gibt keine Phasenprobe, dagegen wohl die beiden Phaeophorbide. Er enthält 2 Carboxylgruppen, eine ist mit Methylalkohol verestert, die andere mit Phytol oder einem anderen hochmolekularen Alkohol. Weitere Abbauprodukte sind Rhodin und ein Phaeophytin. Zum Unterschied von Blattchlorophyll werden erst bei weitgehendem Abbau Pyrro- und Phylloporphyrin erhalten.

¹ Über die Methodik und Systematik vgl. Treibs in Klein: Handbuch der Pflanzenanalyse, III, 2, S. 1351f. — ² Conant, Dietz, Kamerling: Science (N. Y.) **73**, 268 (1931). — Stoll: Naturwiss. **20**, 955 (1932). — Willstätter: Naturwiss. **21**, 252 (1933). — ³ Kuhn, Winterstein: Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1741 (1933). — ⁴ Noack, Kießling: Z. physiol. Chem. **182**, 13 (1929); **193** 97 (1930); Z. angew. Chem. **44**, 93 (1931). — ⁵ H. Fischer, Hendschel: Z. physiol. Chem. **198**, 33 (1931); **206**, 255 (1932). — ⁶ Noack, Schneider: Naturwiss. **21**, 835 (1933). — Schneider: Z. physiol. Chem. **226**, 221 (1934).

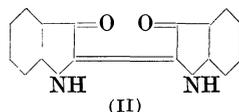
Der Farbstoff der Schwefelpurpurbakterien¹, *Beggiatoa thio-cystis* (Gaffron) ist ein spektroskopisch mit Oxyphaeoporphyrin identisches Porphyrin.

5-6-Chinon- der 2-3-Dihydro-indol-2-carbonsäure² (I),



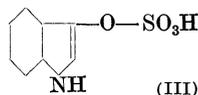
Ein roter Farbstoff $C_9H_7O_4N$, soll in der Oberhaut eines Wurmes *Halla parthenopaea* Costa enthalten sein. Er liefert bei der Destillation mit Natronkalk ein Pyrrolin, bei der Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd Pyrroltricarbonsäure, mit p-Bromphenylhydrazin ein Hydrazon, unter der Einwirkung von schwefliger Säure 5-6-Dimethoxyindol und die 2-Carbonsäure.

Indigo³ (II). Der Indigo $C_{16}H_{10}O_2N_2$ findet sich als Glucosid Indican $C_{14}H_{17}O_6N$, Nadeln vom Smp. 180°, in verschiedenen Arten von Indigofera, einer Papilionatae, so in *Indigofera tinctoria*, *pseudotinctoria*, *anil*, *disperma* und *argentea*. Die



ursprüngliche Heimat der Pflanze ist Ostasien vom 20.—30. Grade, sie gedeiht aber auch in China, Japan, auf den Phillipinen, in Zentralamerika, Brasilien und Java. *Isatis tinctoria*, der Färber-Waid aus der Familie der Cruciferae wurde früher in Europa angebaut, er liefert aber geringere Mengen Indican wie *Indigofera*; ferner ist in *Polygonum tinctorium*, im Färberknöterich, Indican enthalten, er wurde in China und im Kaukasus angebaut. Auch ein Oleander *Nerium tinctorium* enthält Indican, wie viele andere Pflanzen z. B. auch *Lonchocarpus cyanescens*⁴, die Gara von Sierra Leone und dem westlichen Sudan. Die wichtigste Marke ist der Bengalindigo, Javaindigo ist der feinste. Betreffs des Zerfalls des Indican und der chemischen Eigenschaften des Indigo vgl. Bd. I, S. 212f.

Als Beimengung findet sich im natürlichen Indigo Indirubin (Indopurpurin, Indigrot) $C_{16}H_{10}O_2N_2$ in einer Menge von 2—4% (ostindische Indigosorten) und von 15% bisweilen in javanischen.

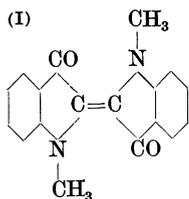


Im Harn der Säugetiere findet sich Harnindican⁵, es ist das Kaliumsalz der Indoxylschwefelsäure (III). Offenbar verdankt es seine Entstehung⁶ der Reaktion, daß das durch Darmfäulnis abgespaltene Indol hydroxyliert und an Schwefelsäure gebunden wird.

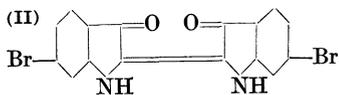
¹ H. Fischer, Riedmair, Hasenkamp: Liebigs Ann. 508, 224 (1934), und zwar S. 236. — ² Mazza, Stolfi: Arch. Sci. biol. 16, 183 (1931). — Friedheim: Biochem. Z. 259, 257 (1933). — ³ Geschichte des Indigo: v. Georgievics: Der Indigo vom praktischen und theoretischen Standpunkt. Leipzig u. Wien: Franz Deuticke 1892; Einzelheiten über Kultur und Gewinnung: Rawson: J. Soc. chem. Ind. 18, 467 (1899). — van Lookeren-Campagne: Plantagenindigo. Wageningen 1901. — Schultz: Farbstofftabellen, 7. Aufl., Bd. I, S. 642, Nr. 1384. — Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 6, S. 244; Nachweis und Darstellung von Indican, Rosenthaler in Klein: Handbuch der Pflanzenanalyse, III, 2, S. 1060. Verbreitung und Vorkommen der Glucoside: Hadders in Klein: Handbuch der Pflanzenanalyse, III, 2, S. 1062. — ⁴ A. G. Perkin: J. Soc. chem. Ind. 26, 389 (1907). — ⁵ Literatur: V. Meyer-P. Jacobson: Lehrbuch der organischen Chemie, II, 3, 247. — Stanford hält es für unwahrscheinlich, daß das Indican des menschlichen Harnes die obige Zusammensetzung habe [Z. physiol. Chem. 87, 188, 198 (1913)]. — ⁶ Literatur: V. Meyer-P. Jacobson: Lehrbuch der organischen Chemie, II, 3, S. 248.

Von dem im Menschenharn isolierten Indiggrün¹ wird angenommen, daß es der Struktur (I) entspricht.

Antiker Purpur², $C_{16}H_8O_2N_2Br_2$. Die an den Küsten des Mittelmeeres heimische Schnecke *Murex brandaris* liefert ein Drüsensekret, das bei der Belichtung 6-6'-Dibromindigo (II) ergibt, welcher der wesentliche Bestandteil des antiken Purpurs (Friedländer) ist. Denselben Farbstoff liefert *Murex trunculus*, doch ist bei dieser Schnecke noch die Anwesenheit einer gewissen Menge eines sich ähnlich verhaltenden mehr blauvioletten Produktes festgestellt worden. Die Vermutung, daß es sich um N-Methylderivate³ des Dibromindigo handelt, konnte nicht bewiesen werden. *Purpura haemostoma*⁴ von



der phönizischen Küste liefert offenbar den gleichen Farbstoff, ebenso die Schnecke *Purpura aperta* (Blainv.) von der mexikanischen Westküste, wenn auch hier absolut sichere Identifikation nicht möglich war. Eine europäische Purpurschnecke *Purpura lapillus*⁵, die an den Felsküsten des atlantischen Ozeans (Bretagne, Wales, Norwegen) stellenweise häufig vorkommt, scheint auch den gleichen Farbstoff zu liefern.

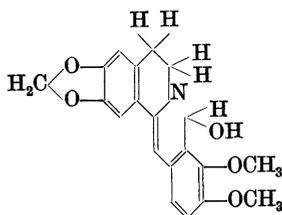


In keinem Falle konnte aber bisher festgestellt werden, welches Vorprodukt die Drüse der Schnecke enthält.

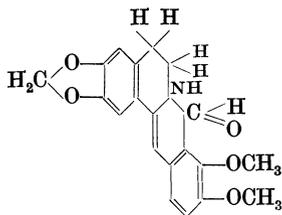
Die Färbungen zeigen ein rotstichiges Violett von unschönem Ton. Aus 12000 Schnecken *Murex brandaris* wurde 1,4 g Farbstoff erhalten.

c) Abkömmlinge des Pyridin.

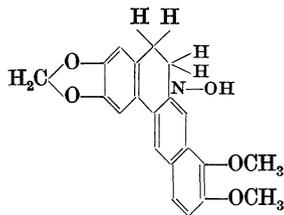
Berberin⁶:



Carbinolform



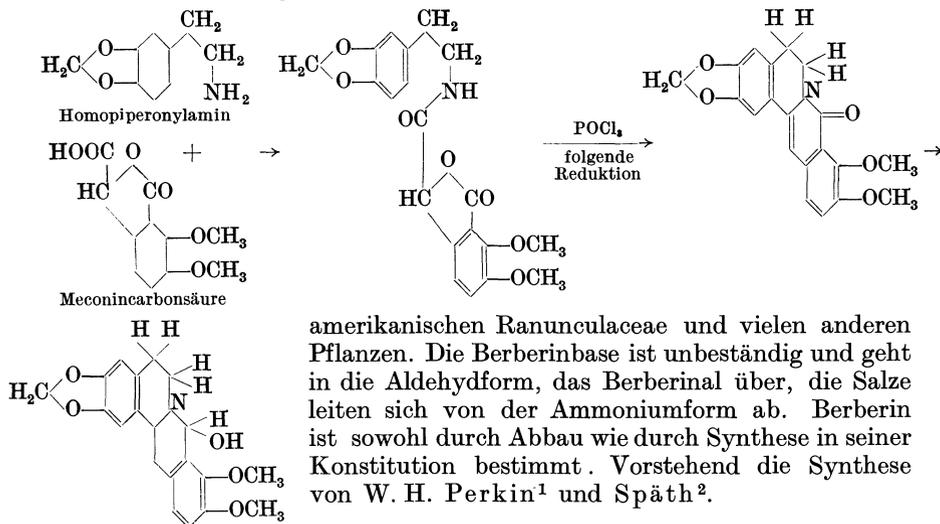
Aldehydform



Ammoniumform

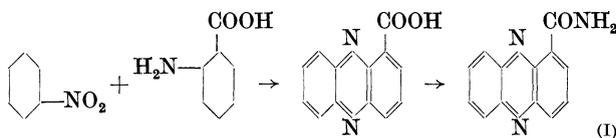
¹ Benedicenti: Z. physiol. Chem. **53**, 181 (1907). — Rastelli: Arch. internat. Pharmacodynam. Therap. **40**, 482 (1931). — ² A. Dedekind: Ein Beitrag zur Purpurkunde. Weitere Literatur: Schultz: Farbstofftabellen, 7. Aufl., Bd. 1, S. 641, Nr. 1383; hauptsächlich: Friedländer: Monatsh. Ch. **28**, 991 (1907); Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 765 (1909); **55**, 1655 (1922); Verh. Ges. dtsh. Naturforsch. **1908**. — ³ Ettinger, Friedländer: Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 2074, 2081 (1912). — ⁴ Lacaze-Duthiers: Archives de Zool. (3) **4** (1896). — ⁵ Ältere Untersuchungen: Letellier: C. r. Acad. Sci. Paris **109**, 82 (1891); **111**, 307 (1891). — Schunk: J. chem. Soc. Lond. **35**, 589 (1879). — Friedländer: Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 1655 (1922). — ⁶ Literatur: Schultz: Farbstofftabellen, 7. Aufl., Bd. 1, S. 633, Nr. 1873. — Winterstein-Trier: Alkaloide, 2. Aufl., S. 575. Berlin: Gebr. Bornträger 1931. Gewinnung: Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 2, S. 290. Vorkommen: Rupe: Naturfarbstoffe, I, S. 240.

$C_{20}H_{19}O_5N$, gelbe Nadeln vom Smp. 144° findet sich in den Wurzeln von *Berberis vulgaris*, dem Sauerdorn, in *Hydrastis canadensis*, einer

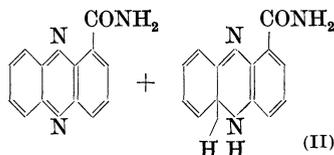


d) *Abkömmlinge des Pyrazin.*

Chlororaphin³. Bei der Züchtung von *Bacillus chlororaphis* G und S auf einem Nährboden, der außer anorganischen Salzen nur Glycerin und Asparagin enthält, entsteht ein Farbstoff Chlororaphin, $C_{26}H_{20}O_2N_6$, grüne Krystalle Smp. $229-230^{\circ}$ (unter Stickstoff). Der Farbstoff oxydiert sich an der Luft zu Oxychlororaphin, hellgelbe Nadeln, Smp. 241° , das die Formel $C_{13}H_9ON_3$ besitzt; beim Kochen mit Kalilauge wird 1 Mol Ammoniak abgespalten, es bildet sich eine Carbonsäure $C_{13}H_8O_2N_2$, die bei der Destillation mit Natronkalk Phenazin liefert. Oxychlororaphin ist demnach Phenazin- α -carbonsäureamid (I):

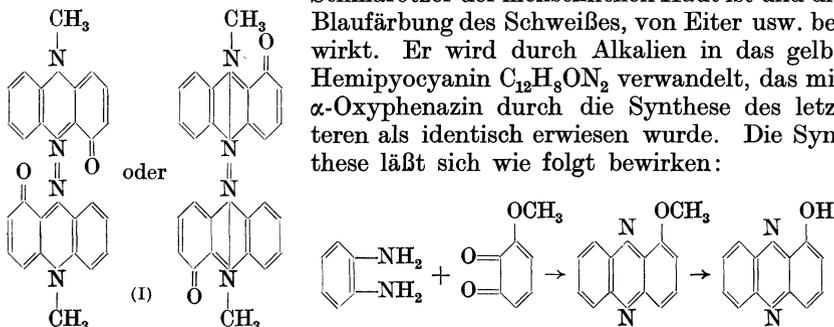


dessen Synthese über die Carbonsäure aus Nitrobenzol und Anthranilsäure gelang. Bei der Reduktion geht es in eine grüne chinhydronartige Verbindung über, die mit dem Farbstoff identisch ist (II). Das in der Literatur genannte Xanthoraphin ist identisch mit Oxychlororaphin.

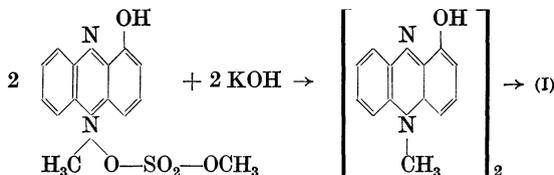


¹ W. H. Perkin, Rây, Robinson: *J. chem. Soc. Lond.* **127**, 740 (1925); vgl. auch Pictet, Gams: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **44**, 2480 (1911) und W. H. Perkin jun., Rankin: *J. chem. Soc. Lond.* **125**, 1686 (1924). — ² Späth, Quientsky: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **58**, 2267 (1925). — ³ Kögl, Postowsky: *Liebigs Ann.* **480**, 280 (1930), dort Inhaltsangabe der Arbeit von Lasseur u. Girardet. — Kögl, Tönnis: *Liebigs Ann.* **497**, 265 (1932), dort Diskussion der Chinhydronformel im Hinblick auf mögliche Radikalstruktur.

Pyocyanin¹ (I). Der Farbstoff C₂₆H₂₀O₂N₄, blaue Nadeln vom Smp. 133°, ist ein Produkt des Bacillus pyocyaneus, der ein häufiger Schmarotzer der menschlichen Haut ist und die Blaufärbung des Schweißes, von Eiter usw. bewirkt. Er wird durch Alkalien in das gelbe Hemipyocyanin C₁₂H₈ON₂ verwandelt, das mit α-Oxyphenazin durch die Synthese des letzteren als identisch erwiesen wurde. Die Synthese läßt sich wie folgt bewirken:



Erhitzt man α-Oxyphenazin mit Dimethylsulfat und behandelt mit Alkalien so erhält man Pyocyanin:



Gegen die Formel ² (I) wurde eingewandt, daß Pyocyanin in wässriger Lösung als ein Semichinoid vorliegen könne. Durch Molekulargewichtsbestimmungen in Eisessig³ wurde jedoch das für obige Formel notwendige Molekulargewicht erwiesen.

Auffallend ist die leichte Abspaltbarkeit der Methylgruppen durch Jodwasserstoff und Alkalisauerstoff. Eine Chinhydronformel, welche Wrede ablehnt, würde den Eigenschaften besser gerecht.

Die Züchtung des Bacillus geschieht auf Ragitbouillon Merck bei p_H = 7,8—8 oder besser mit einer Pepton-NaCl-Gelatine-Nährlösung⁴.

Lyochrome⁵.

Mit diesem Gruppennamen⁶ bezeichnet man wasserlösliche, stickstoffhaltige Farbstoffe von gelber Farbe und grüner Fluoreszenz, welche in engster Beziehung zu dem Vitamin B₂ stehen. Die einzelnen Farbstoffe werden Flavine⁷ genannt. Die Identität eines Flavin, des Lactoflavin, mit dem Vitamin B₂ scheint festzustehen, ungeklärt ist die Frage,

¹ Wrede, Strack: Z. physiol. Chem. **140**, 1 (1924); **142**, 103 (1925); **177**, 177 (1928); **181**, 58 (1928); Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2051 (1929). — ² Friedheim, Michaelis: J. biol. Chem. **91**, 355 (1931). — Elema: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**, 807 (1931). — Michaelis: J. biol. Chem. **92**, 211 (1931). — ³ Hagemeyer: Diss. Greifswald 1933. — ⁴ Elema, Sanders: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**, 796 (1931). — ⁵ Über den Vergleich der Lyochrome und der Lipochrome s. S. 2. — ⁶ Ellinger, Koschara: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 315 (1933). — ⁷ Kuhn, György, Wagner-Jauregg: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 317 (1933); vgl. zur Nomenklatur Warburg, Christian: Biochem. Z. **266**, 377 (1933) mit dem ablehnenden Standpunkt für die obige Bezeichnung.

ob außer Lactoflavin noch weitere Vertreter existieren, weil die isolierten Verbindungen dem Lactoflavin sehr ähnlich sind.

Zuerst hat Blyth ¹ den Farbstoff der Kuhmolke in unreinem Zustand isoliert. Später haben Bleyer und Kallmann ² einen stickstoffhaltigen Farbstoff aus Milch, das Lactochrom, beschrieben, weiter Banga und Szent-Györgyi ³ ein goldgelbes Atmungs-Cofermentpräparat aus Schweineherz-Kochsaft, das sie Cytoflav nannten. Endlich haben Warburg und Christian ⁴ aus Hefe ein gelbes Oxydationsferment isoliert.

Das gelbe Ferment besteht danach aus einem kolloiden Träger und aus der Wirkungsgruppe, einem reversiblen gelben Farbstoff, der von dem kolloiden Träger mit Hilfe von Methanol abgelöst werden kann. Die chemische Natur des kolloiden Trägers ist unbekannt. Von der Wirkungsgruppe ist durch Bestrahlen in alkalischer Lösung ein Derivat ⁵ $C_{13}H_{12}O_2N_4$ (anfänglich war diese Formel nicht ganz sichergestellt) dargestellt worden, das durch Erwärmen mit Barytwasser in Harnstoff und eine Verbindung ⁶ $C_9H_{10}O_2N_2$ gespalten wird. Das gelbe Ferment ist ein sauerstoffübertragendes Ferment, aber auch ein solches der sauerstofflosen Atmung. Die Sauerstoffübertragung wird nicht durch Kohlendioxyd und Blausäure gehemmt. Soweit gehen die Arbeiten von Warburg und Christian.

Ellinger und Koschara wie Kuhn, György und Wagner-Jauregg sind zu dem gleichen gelben Farbstoff, wie man ihn aus dem Oxydationsferment erhält, gekommen.

Mit der fast gleichzeitig erfolgten Herstellung krystallisierter Präparate ⁷ durch Ellinger und Koschara einerseits und Kuhn, György und Wagner-Jauregg andererseits ist die Forschung in schneller Entwicklung, die Konstitution des Lactoflavin ist fast völlig aufgeklärt. Die bis jetzt isolierten Lyochrome Lactoflavin, Ovoclavin, Lactoflavin d sind sich sehr ähnlich, ebenso gilt dies für ein Hepaflavin genanntes Präparat aus Leber (s. später) und vielleicht auch für Uroflavin, während es noch nicht feststeht, ob Lactoflavin a—c Individuen sind und ob Toxoflavin zu der Klasse der Lyochrome gehört.

Die Lyochrome finden sich weitverbreitet in Pflanzen und in Tieren. Mit Rücksicht auf die Identität von Lactoflavin mit Vitamin B₂ können

¹ Blyth: J. chem. Soc. Lond. **35**, 530 (1879). — ² Bleyer, Kallmann: Biochem. Z. **155**, 54 (1925). — ³ Banga, Szent-Györgyi: Biochem. Z. **246**, 203 (1932). — ⁴ Warburg, Christian: Naturwiss. **20**, 688, 980 (1932); Biochem. Z. **254**, 438 (1932); **257**, 492 (1933); **258**, 496 (1933); **260**, 499 (1933); **263**, 228 (1933); **266**, 377 (1933) (zusammenfassende Darstellung); vgl. auch Franz. Pat. 765687 (Schering-Kahlbaum A.G.). — ⁵ Diese Beobachtung deckt sich mit den späteren Angaben von Kuhn, György und Wagner-Jauregg über den Abbau des Lactoflavin durch alkalische Photolyse (s. später). — ⁶ Kuhn u. Rudy [Ber. deutsch. chem. Ges. **67**, 892 (1934), und zwar S. 895] haben die Verbindung $C_9H_{10}O_2N_2$ von Warburg und Christian nicht erhalten können. Sie glauben, daß die Verbindung ein Gemisch einer von Kuhn und Mitarbeitern isolierten Carbonsäure (s. später) und einem Nebenprodukt (Alloxazin) sei. — ⁷ Ellinger, Koschara: Ber. deutsch. chem. Ges. **66**, 315, 808, 1411 (1933). — Kuhn, György, Wagner-Jauregg: Ber. deutsch. chem. Ges. **66**, 317, 576, 1034 (1933). — Kuhn, Wagner-Jauregg: Ber. deutsch. chem. Ges. **66**, 1577 (1933). — Kuhn, Rudy, Wagner-Jauregg: Ber. deutsch. chem. Ges. **66**, 1950 (1933); vgl. auch György, Kuhn, Wagner-Jauregg: Naturwiss. **21**, 560 (1933); Klin. Wschr. **12**, 1241 (1933); die Literatur der einzelnen Flavine ist bei den Farbstoffen selbst aufgeführt.

die früheren Angaben über Vitamin B₂-Gehalt¹ herangezogen werden. Es scheint, daß die Lyochrome dadurch ausgezeichnet sind, daß sie von den auf Vitamin B₂ angewiesenen Tieren nicht synthetisch aufgebaut werden können. Die in höheren Tieren gefundenen Flavine entstammen der Pflanzennahrung. Sie können aber anscheinend von Hefen und Bakterien synthetisiert² werden. Die folgenden Tabellen geben Auskunft über das Vorkommen³ in verschiedenen Bakterien, in Säften, Obst³, Gemüse und tierischen Organismen.

Tabelle 1⁴.

	Flavin pro kg Trockensub- stanz in mg
Essigbakterien	15
Bierhefe	30
Bäckerhefe	36
Milchsäurebakterien	115
Buttersäurebakterien	136

Bei den Werten der Tabellen 1 und 2 ist zu berücksichtigen, daß die Kochsäfte oder Auszüge, welche die Flavine enthalten, bestrahlt wurden und dadurch die Flavine in die chloroformlöslichen Lumiflavine verwandelt wurden. Die Chloroformauszüge wurden dann colorimetrisch bestimmt. Eine Fehlerquelle könnte darin liegen, daß

die Flavine auch bei Belichtung in alkalischer Lösung Derivate geben könnten, welche nicht chloroformlöslich sind. Die Tabelle 3 (S. 215) ist auf

Tabelle 2⁵.

	Flavin pro kg Trockensub- stanz in mg		Flavin pro kg Trockensub- stanz in mg
1 l Weißwein	0,125	1 l helles Bier	0,29
1 l Apfelsinensaft	0,089	1 kg Tannenhonig	1,06
1 kg Hagebutten (frisch) . . .	0,069	1 kg Hefe (trocken)	18,0
1 kg Aprikosen (getrocknet) . .	0,57	1 l Molke (Kuhmilch)	0,45
1 kg Tomatenmark	0,71	1 kg Eialbumin (trocken)	14,1
1 kg Karotten (frisch)	0,20	1 kg Rindsleber (frisch)	15,9
1 kg Spinat ⁶ (frisch)	0,57	1 l Menschenharn ⁷	0,075
1 kg Kartoffeln	0,075		

Schätzungen durch unmittelbare Fluorescenzmessung gestützt, hier können andere fluoreszierende Stoffe Flavine vortäuschen, allerdings sind die lipoidlöslichen Stoffe entfernt worden.

Die Flavine kommen teils in freier Form vor z. B. in der Kuhmilch und den Netzhäuten der Fische⁸, teils als gelbes Oxydationsferment von

¹ Aykroyd, Roscoe: *Biochemic. J.* **23**, 483 (1929). — Aykroyd: *Biochemic. J.* **24**, 1479 (1930). — Chick, Copping: *Biochemic. J.* **24**, 1764 (1930). — Roscoe: *Biochemic. J.* **24**, 1754 (1930); **25**, 1205, 2050 (1931). — György, Kuhn, Wagner-Jauregg: *Z. physiol. Chem.* **223**, 21, 27, 236, 241 (1934). — ² Warburg, Christian: *Biochem. Z.* **266**, 377 (1933). — van Veen, Mertens: *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **53**, 257, 398 (1934). — ³ Z. B. in Hagebutten: Kuhn, Grundmann: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **67**, 341 (1934) oder aus Löwenzahnblüten: Karrer, Schöpp: *Helvet. chim. Acta* **17**, 771 (1934); Isolierung aus Grünmalz: Karrer, Schöpp: *Helvet. chim. Acta* **17**, 1013 (1934). — Vgl. hierzu Stern: *Nature (Lond.)* **133**, 178 (1934). — ⁴ Warburg, Christian: *Biochem. Z.* **266**, 377 (1933). — ⁵ Kaltschmitt nach Wagner-Jauregg: *Angewandte Chem.* **47**, 318 (1934). — Kuhn, Wagner-Jauregg, Kaltschmitt: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **67**, 1452 (1934). — ⁶ Nachweis und Bestimmung: H. v. Euler, Adler, Schlötzer: *Z. physiol. Chem.* **226**, 88 (1934). — ⁷ Wagner-Jauregg, Wollschitt: *Naturwiss.* **22**, 107 (1934). Das Urochrom, dem der normale Harn seine Farbe verdankt, gehört sicherlich nicht zur Gruppe der Flavine. — ⁸ v. Euler, Adler: *Z. physiol. Chem.* **228**, 1 (1934).

Tabelle 3¹.

	Gesamtflavin- gehalt in γ pro g Frischgewicht
Leber, Niere, Nebenniere, Corpus luteum (Rind)	5 —10
Gehirn, Ovarium (Stroma) von Rind	1 —5
Milz, Lunge, Hypophyse, Vorderlappen (Rind)	0,5—1
Placenta (Mensch)	0,5—1
Auge, Netzhaut (Rind oder Schaf oder Huhn)	1 —5
Auge (Fische)	10 —20
Blut (Rind)	0,025

Warburg, das Flavin ist dabei an Protein² gebunden, von dem es abgespalten werden kann; ebenso ist in der Leber ein Flavoprotein³, das vielleicht mit dem gelben Ferment identisch ist.

Die Gewinnungsmethoden sind Fällungsverfahren⁴ am besten mit Reinigung über Schwermetallsalze oder Adsorptionsverfahren⁵, wobei neuerdings trotz der Wasserlöslichkeit die chromatographische Analyse⁶ Verwendung hat finden können.

Die chemischen Eigenschaften der Lyochrome, ihr Farbstoffcharakter, ihre Fluorescenz, ihre Beständigkeit gegen Oxydationsmittel, der Wechsel zwischen Farbstoff- und Leukoverbindungen und ihre physiologische Bedeutung rechtfertigen das große Interesse.

Lactoflavin. Ellinger und Koschara⁷ haben aus der Kuhmilch und zwar der Molke 3 Farbstoffe Lactoflavin a, b und c isoliert, welche sich durch Krystallbild und Analyse unterscheiden; diese Farbstoffe zeigen das zuerst von Warburg und Christian⁸ an einem Präparate des gelben Oxydationsferment beobachtete Verhalten, durch Belichtung in chloroformlösliche Farbstoffe überzugehen.

Kuhn, György und Wagner-Jauregg⁹ haben ebenfalls aus Molke einen Farbstoff isoliert, der dem von ihnen vorher erhaltenen Ovolflavin aus Eiklar (s. d.) außerordentlich ähnlich war. Den Unterschied der Präparate von Ellinger-Koschara und Kuhn-György-Wagner-Jauregg führt Kuhn darauf zurück, daß erstere die Adsorption an Fullererde bei neutraler Reaktion vornahmen, während letztere saure Reaktion bevorzugten. Bei letzterer Arbeitsweise ist mit der Abspaltung von Farbstoff aus komplizierteren Vorstufen zu rechnen, so daß die Ellinger-Koscharaschen Farbstoffe den ursprünglichen entsprechen oder nahestehen könnten, vorausgesetzt, daß sie einheitlich sind.

¹ H. v. Euler, Adler: Z. physiol. Chem. **223**, 105 (1934), und zwar S. 108.

² Theorell: Naturwiss. **22**, 289, 290 (1934). — ³ Kuhn, Wagner-Jauregg: Z. physiol. Chem. **233**, 241 (1934). — ⁴ Guha: Biochemic. J. **25**, 945 (1931). — György, Kuhn, Wagner-Jauregg: Z. physiol. Chem. **223**, 21, 27, 236, 241 (1934). — ⁵ Ältere Literatur bei Wagner-Jauregg (zusammenfassendes Referat): Angew. Chem. **47**, 318 (1934); weiteres Referat: Ellinger, Koschara: Nature (Lond.) **133**, 553 (1934). — ⁶ Über die Bedeutung der chromatographischen Analyse s. S. 7. — ⁷ Ellinger, Koschara: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 808 (1933). Abbildungen der Krystalle der Lactoflavine: Ellinger, Koschara: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 808 (1933); Analysen und Eigenschaften: Ellinger, Koschara: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1411 (1933). — ⁸ Warburg, Christian: Naturwiss. **20**, 980 (1932). — ⁹ Kuhn, György, Wagner-Jauregg: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1034 (1933).

Auffallend ist die geringe Farbstärke¹ der von Ellinger und Koschara anfänglich erhaltenen Farbstoffe. Ein Lactoflavin d der genannten Forscher scheint mit dem Lactoflavin von Kuhn und Mitarbeitern identisch zu sein.

Einen Schritt vorwärts brachte die Reinigung über Silber- und Thalliumverbindungen², wodurch sich auch die Ausbeute steigerte (aus 5400 l Molke fast 1 g Farbstoff). Völlig reines Lactoflavin kristallisiert in sternförmig angeordneten Nadeln, hat den Schmelzpunkt 278^o, die Formel C₁₇H₂₀O₆N₄ und ist offenbar mit Vitamin B₂ identisch. Es ist löslich in Wasser; die neutrale Lösung zeigt intensive Fluorescenz, welche auf Zusatz von Alkali oder Mineralsäure verschwindet. Die Absorptionsbanden sind 445—372—269—225 m μ . Optische Aktivität zeigt es nur in alkalischer Lösung, $[\alpha]$ in n/20 NaOH-Lösung = —125^o. Gegen Säure, Oxydationsmittel und Brom sowie salpetrige Säure ist Lactoflavin beständig, heißes Alkali zerstört es. Mit Reduktionsmitteln (Natriumhydrosulfit, Zinkstaub, katalytisch erregtem Wasserstoff) entsteht Leuko-lactoflavin, das beim Schütteln mit Luft Lactoflavin zurückbildet. Das Reduktionsoxydationspotential ist bei p_H = 7,0 E = 0,21 Volt³. Demnach ist der Farbstoff ein sehr schwaches Oxydationsmittel, die Leukoverbindung ein starkes Reduktionsmittel. Bei der Einwirkung von Zink, Zinn und Natriumamalgam in mineralaurer Lösung tritt eine rote Zwischenstufe⁴ auf, die eine radikalartige Monohydroverbindung darstellt.

Zwei Eigenschaften eröffnen einen Einblick in die Konstitution: die Empfindlichkeit gegen Licht und die Unbeständigkeit gegen Alkalien. Es ergeben sich so im Molekül drei gut abtrennbare Molekülteile:

1. Ein solcher mit 2 Stickstoffatomen, der durch Alkalien zerstört wird.
2. Ein sauerstoffreicher, hydroxylhaltiger Molekülteil, der bei der Belichtung abgespalten wird.
3. Ein verhältnismäßiger beständiger Molekülteil mit 2 schwach basischen Stickstoffatomen, beteiligt an den farbgebenden Doppelbindungen. Die drei Molekülteile erscheinen folgendermaßen verknüpft



2 bewirkt Unlöslichkeit in Chloroform; Acetylierung der Hydroxylgruppen wie Abspaltung von 2 (durch Photolyse) hat Übergang in chloroformlösliche Derivate zur Folge. Erhitzen mit Alkalien bewirkt Zerstörung von 1 unter Harnstoffbildung, der übrig bleibende hellgelbe Farbstoff ist in Chloroform unlöslich. Daraus ist zu schließen, daß 2 an 3 und nicht an 1 haftet, so wie oben dargestellt. Lactoflavin nimmt 4 Acetylgruppen auf, Lumi-lactoflavin, die Verbindung, welche durch Photolyse entsteht

¹ Kuhn, Wagner-Jauregg: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1577 (1933); vgl. auch Koschara: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 761 (1934), und zwar S. 763 und Anm. 2 dort. — ² Kuhn, Rudy, Wagner-Jauregg: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1950 (1933). — ³ Kuhn, Wagner-Jauregg: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 361 (1934). — Kuhn, Moruzzi: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1220 (1934); vgl. auch Stern: Nature (Lond.) **132**, 784 (1933); **133**, 178 (1934). — Bierich, Lang, Rosenbohm: Naturwiss. **21**, 496 (1933). — Bierich, Lang: Z. physiol. Chem. **223**, 180 (1934); vgl. Stern: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 654 (1934). — ⁴ Kuhn, Wagner-Jauregg: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 361 (1934). — Kuhn, Moruzzi: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 888 (1934). — Holiday, Stern: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1352 (1934).

und die Formel $C_{13}H_{12}O_2N_4$ besitzt, ist nicht acetylierbar. Aus dem Vergleich beider Formeln ist zu schließen, daß auf die abgespaltenen 4 Kohlenstoffatome beim Übergang in Lumi-lactoflavin 4 acetylierbare Hydroxylgruppen anzunehmen sind.

Die Oxydation von 1 Mol Lactoflavin mit Bleitetraacetat liefert 0,775 Mol Formaldehyd, während Lumi-lactoflavin keinen flüchtigen Aldehyd abspaltet. Es folgt daraus, daß beim Lactoflavin eine primäre Hydroxylgruppe in Nachbarschaft zu einer weiteren Hydroxylgruppe vorliegt und der sauerstoffhaltige Molekülteil die Konstitution $—CH(OH)—CH(OH)—CH(OH)—CH_2(OH)$ besitzt. Bei der alkalischen Photolyse wird die Seitenkette $C_4H_9O_4$ durch ein Wasserstoffatom ersetzt:

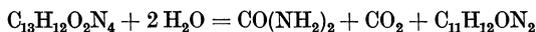


Lactoflavin bildet zwei verschiedene Leukoverbindungen, das Leuko-lactoflavin bei der Reduktion mit Natriumhydrosulfit und anderen Reduktionsmitteln¹ und das Deutero-leuko-lactoflavin beim Belichten unter Luftabschluß im Hochvakuum. Leuko-lactoflavin bildet beim Schütteln mit Luft Lactoflavin zurück, Deutero-leuko-lactoflavin beim Schütteln mit Luft einen neuen Farbstoff, das Deutero-lactoflavin, welches durch Einwirkung von Natronlauge im Dunkeln chloroformlöslich wird. Danach kann die Lichtreaktion in drei Stufen zerlegt werden:

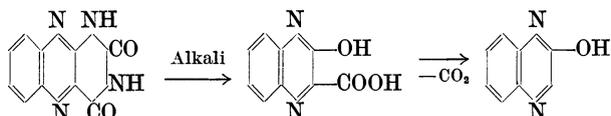
1. Bildung von Deutero-leuko-lactoflavin durch Belichten von Lactoflavin unter Ausschluß von Sauerstoff,
2. Dehydrierung des Deutero-leuko-lactoflavin zu Deutero-lactoflavin,
3. Umwandlung von Deutero-lactoflavin in Lumi-lactoflavin mit verdünntem Alkali.

Lumi-lactoflavin hat, wie oben gezeigt, die Formel $C_{13}H_{12}O_2N_4$, bildet Prismen vom Smp. 320—321° und ist optisch inaktiv.

Durch die Zerewitinoff-Bestimmung ist ein aktives Wasserstoffatom² nachgewiesen. Beim Erwärmen mit Barytwasser wird Harnstoff³ abgespalten, bei der Behandlung mit Natronlauge entstehen gelbe Spaltprodukte. Das hauptsächlichste hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_3N_2$, es geht beim Sublimieren unter Kohlendioxydabspaltung in eine Verbindung $C_{11}H_{12}ON_2$, gelbe Prismen vom Smp. 169—170° über. Die Bildung aus dem Lumi-lactoflavin entspricht somit der Gleichung:

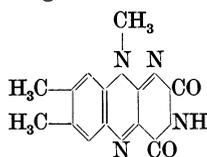


und die Abspaltung von Harnstoff läßt sich mit der Entstehung der 2-Oxychinoxalin-3-carbonsäure aus Alloxazin:

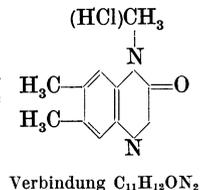
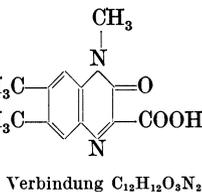
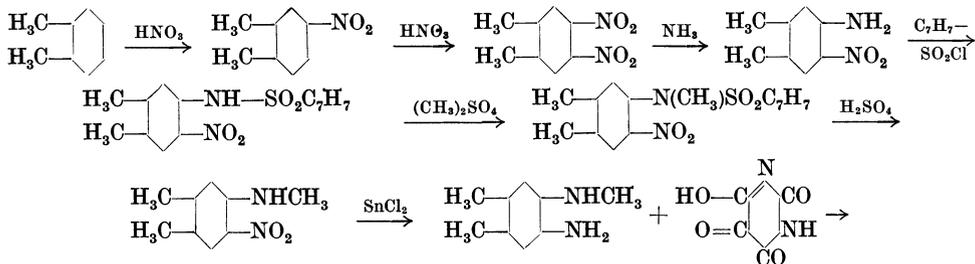


¹ Vgl. z. B. Reduktion mit Schwefelwasserstoff: Ellinger, Koschura: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1411 (1933). — ² Kuhn, Rudy: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 892, 1298 (1934); vgl. auch Stern, Holiday: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1104 (1934). — ³ Warburg, Christian: Biochem. Z. **258**, 496 (1933); **263**, 228 (1933).

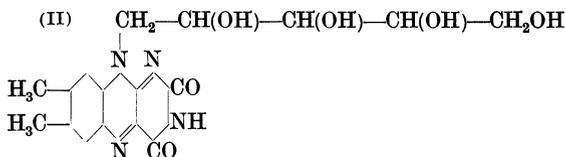
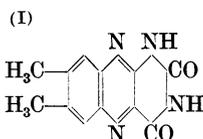
vergleichen. Es ist ferner festgestellt, daß Lumi-lactoflavin eine Alkylimidgruppe¹ enthält. Schließlich wurde z. T. durch Abbau² die nebenstehende Formel ermittelt, welche sich auch durch eine Synthese², die durch die nachfolgenden Formelbilder gekennzeichnet ist, erhärten ließ.



Schließlich wurde z. T. durch Abbau² die nebenstehende Formel ermittelt, welche sich auch durch eine Synthese², die durch die nachfolgenden Formelbilder gekennzeichnet ist, erhärten ließ.



Bei der Belichtung neutraler³ oder schwach saurer Flavinlösungen durch Tages- oder Sonnenlicht bei Luftzutritt erhält man ein weiteres Bestrahlungsprodukt, das Lumichrom⁴ C₁₂H₁₀O₂N₄, strohgelbe Krystalle vom Smp. oberhalb 300°, das methoxyl- und methylimidfrei und mit 6-7-Dimethylalloxazin (I) identisch ist. Danach kann die Konstitutionsformel⁵ (II) für das Lactoflavin gegeben werden.



¹ Kuhn, Rudy: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1298 (1934); Bestimmung von Alkylimid: Kuhn, Roth: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1458 (1934). — ² Kuhn, Reinmund, Weygand: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1460 (1934). — Kuhn, Reinmund: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1932 (1934). Vorarbeiten hierzu (Synthese eines 9-Methyl-iso-alloxanthin): Kuhn, Weygand: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1409, 1459 (1934); vgl. auch Stern, Holiday: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1442 (1934). — ³ Kuhn, Rudy, Wagner-Jauregg: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1950 (1933). — ⁴ Karrer, Salomon, Schöpp, Schlittler, Fritzsche: Helv. chim. Acta **17**, 1010 (1934). — Kuhn, Rudy: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1936 (1934). — ⁵ Karrer, Salomon, Schöpp, Schlittler: Helvet. chim. **17**, 1165 (1934); Kuhn, Wagner-Jauregg: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1770 (1934). — Kuhn, Rudy: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1826 (1934), dort Angaben bezüglich der Priorität; vgl. dazu Karrer: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 2061 (1934).

gebunden darstellt und für den Zellstoffwechsel von allgemeiner Bedeutung ist. Das Oxydationsferment wird offenbar aus dem mit der Nahrung aufgenommenen Flavin aufgebaut.

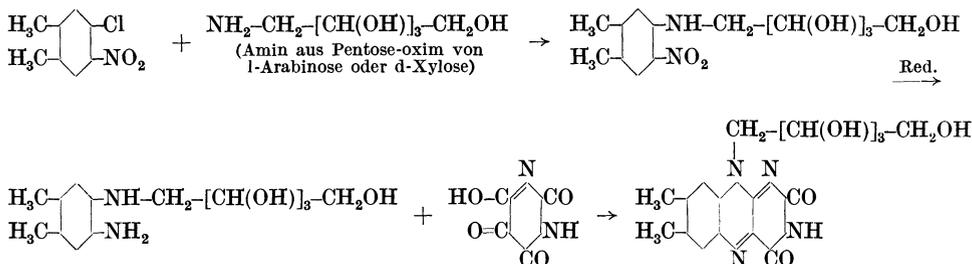
Es kann bei anderen Flavinen mit folgenden Variationsmöglichkeiten gerechnet werden:

1. Bei den am Benzolkern haftenden Methylgruppen.

2. Bei der zuckerähnlichen in ihrer Konstitution noch nicht endgültig aufgeklärten Seitenkette.

Es trifft sich günstig, daß die 6—7-Stellung der Methylgruppen sich erweisen läßt: Durch Einwirkung von 20%iger Natronlauge im Rohr werden beide Heteroringe aufgespalten und es entstehen o-Diamine der Benzolreihe. Das 1-2-Dimethyldiaminobenzol gibt nun von allen isomeren Xylylen-o-diaminen allein mit Ferrichlorid eine grünblaue Farbreaktion¹, ebenso wie sein 5-methylsubstituiertes Derivat.

Auch Synthesen² sind in Angriff genommen: z. B.



Der Farbstoff aus 1-Arabinose besitzt etwa dieselbe Wachstumswirkung wie Lactoflavin. Die beiden Methylgruppen am Benzolrest scheinen für die Wirkung notwendig zu sein.

Ovoflavin. Der Farbstoff³ ist das aus dem Eiklar isolierte Flavin, orangene Nadeln vom Smp. 265° und der Zusammensetzung C₁₇H₂₀O₆N₄, dessen Spektrum mit dem des Lactoflavin übereinstimmt. Das Tetraacetat schmilzt wie das Lactoflavin bei 242°, der Mischschmelzpunkt zeigt keine Erniedrigung. Ovoflavin dürfte nach der gegenwärtig herrschenden Ansicht nicht ganz reines Lactoflavin sein.

Die Darstellung geschieht aus frisch geschlagenem Eiklar oder aus käuflichem getrocknetem Eieralbumin mittels Methanolauszuges, Adsorption an Fullererde und Eluierung mit verdünntem Pyridin. Aus 30 kg Eieralbumin = 10000 Eiern erhält man 30 mg dreimal umkrystallisiertes Ovoflavin. Karrer⁴ isolierte aus 1000 frischen Eiern ein Ovoflavin, lange Nadeln vom Smp. 284° in einer Ausbeute von 15 mg.

Flavin aus Leber (früher Hepaflavin genannt). Der Farbstoff⁵ ist das Flavin aus Leber, z. B. Pferdeleber C₁₇H₂₀O₆N₄, braune Nadeln vom Smp. 280°, vielleicht auch nur die prothetische Gruppe des natürlichen

¹ Kuhn, Wagner-Jauregg: Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1770 (1934). —

² Kuhn, Weygand: Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1939, 2084 (1934). — Vgl. auch Kuhn, Weygand: Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1941 (1934) (dort Synthese des 6-7-Dimethyl-9-n-amyflavin). — ³ Kuhn, György, Wagner-Jauregg: Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 377, 576 (1933). — ⁴ Karrer, Schöpp: Helvet. chim. Acta **17**, 735 (1934). — ⁵ Karrer, Salomon: Helvet. chim. Acta **17**, 419 (1934); vgl. auch Stern: Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 555 (1933).

Pigmentes (s. unter Lactoflavin). Als Absorptionsbanden¹ werden angegeben 442—365—263 $m\mu$. Die alkalische Spaltungsprobe (Farbreaktion) und die optische Aktivität stimmt ebenfalls mit Lactoflavin überein, so daß Kuhn und Wagner-Jauregg² die aus Leber und Milch isolierten Flavine für identisch halten. Die Möglichkeit, daß neben Lactoflavin noch andere Flavine in der Leber vorkommen, bleibt offen; in krystallisierter Form ist bisher nur ein geringer Teil des in der Leber enthaltenen Flavin erhalten worden.

Uroflavin. Der Farbstoff³ ist von Koschara aus Harn isoliert worden. Er hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{22}O_7N_4$ (?) und bildet rotgelbe Nadeln vom Smp. 272°. Es ist zweifelhaft, ob es sich nicht vielleicht ebenso wie bei Ovroflavin um ein nicht ganz reines Lactoflavinpräparat handelt. Die Aufarbeitung aus Harn, welche nach einer einfachen Adsorption sich der chromatographischen Analyse bedient, läßt darauf schließen, daß im Harn wahrscheinlich insgesamt 4 Lyochrome⁴ vorkommen.

Toxoflavin. Aus Bongkrekbakterien sind zwei Giftstoffe⁵ isoliert worden, von denen einer, ein gelber Farbstoff $C_6H_6O_2N_4$ vom Smp. 172° schwache grüne Fluoreszenz zeigt. Bongkrek ist ein aus Kokosnüssen dargestelltes in Mitteljava verwendetes Nahrungsmittel, das aus bisher unbekanntem Ursachen Giftwirkung zeigen kann. Der Farbstoff zeigt Beständigkeit gegen Oxydationsmittel und reversible Reduzierbarkeit. Er enthält eine Methylimidgruppe und ist isomer mit Methylxanthin.

e) Farbstoffe unbekannter Konstitution.

Violaecin⁶. Der Farbstoff ist im Chromobacterium violaceum enthalten, er bildet nach Kögl und Tönnis⁷ tiefviolette grünlich schimmernde Nadeln von der Zusammensetzung $C_{35}H_{25}O_6N_5$ oder $C_{42}H_{30}O_7N_6$. Wrede und Kohlhaas⁸ haben den Farbstoff ebenfalls untersucht. Er krystallisiert nach deren Angaben in fast schwarzen Nadeln und der Zersetzungspunkt liegt oberhalb 350°. Als Summenformel wird $C_{42}H_{35}O_8N_5$ oder $C_{50}H_{42}O_8N_6$ angegeben. Von Mineralsäuren wird ein Mol addiert, daher hat nur ein Stickstoffatom basischen Charakter. Die katalytische Hydrierung mit Pd-Kohle in Eisessig zeigte die Aufnahme von 14 oder 16 Atomen Wasserstoff an. Der Farbstoff enthält keine Methoxy- oder Methylimid-

¹ Stern: Z. physiol. Chem. **212**, 207 (1932); Nature (Lond.) **132**, 784 (1933); dort hat Stern aus der Gleichheit der Absorptionsbanden auf die Identität mit dem Photospaltungsprodukt von Warburgs gelbem Oxydationsferment geschlossen; vgl. auch Bierich, Lang, Rosenbohm: Naturwiss. **21**, 496 (1933). —

² Kuhn, Wagner-Jauregg: Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1772 (1934). — ³ Koschara: Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 761 (1934); dort auch Literatur über die Farbstoffe des Harns; vgl. auch dort die Bemerkungen zu einer Arbeit von Stern, Greville: Naturwiss. **21**, 720 (1933), wie solche zu der gleichen Arbeit von Wagner-Jauregg, Wollschitt: Naturwiss. **22**, 107 (1934). Uroflavin ist als Name schon für einen pathologischen Harnfarbstoff von Reinwein [Z. exper. Med. **42**, 228 (1924)] belegt worden. Vgl. noch zu Uroflavin: Stern: Nature (Lond.) **133**, 178 (1934); ferner Koschara: Z. physiol. Chem. **229**, 103 (1934), wonach neben Uroflavin ein weiteres Flavin, das Aquoflavin im Harn enthalten ist. — ⁴ Vgl. auch György, Kuhn: Naturwiss. **21**, 405 (1933). — ⁵ van Veen, Mertens: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **53** 257, 398 (1934). — ⁶ Reilly, Pyne: Biochemic. J. **21**, 1059 (1927). — ⁷ Kögl, Tönnis in Klein: Handbuch der Pflanzenanalyse, III, 2, S. 1443. — ⁸ Wrede, Kohlhaas: Z. physiol. Chem. **233**, 113 (1934).

gruppen; Alkali löst mit grüner Farbe, die Lösung zersetzt sich bald. Die Acetylverbindung des Violacein hat die Formel $C_{35}H_{18}O_6N_5(C_2H_3O)_5$ oder $C_{42}H_{22}O_7N_6(C_2H_3O)_6$; die der Acetylverbindung zugrunde liegende Base wäre $C_{35}H_{23}O_6N_5$ oder $C_{42}H_{28}O_7N_6$, so daß Acetolyse des Farbstoffes eingetreten ist. Das gleiche kann man mit Alkali erzielen.

Bombichlorin¹ ist der färbende Bestandteil der grünen japanischen Seidenraupe. Der Farbstoff ist in Wasser löslich (vgl. auch Phyllobombicin S. 208).

Bücher.

- Aberhalden: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg.
- P. Brigl: Die chemische Erforschung der Naturfarbstoffe. Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn 1921.
- P. Brigl: Pflanzliche Farbstoffe. Berlin 1926.
- N. J. Demjanow u. W. M. Feofilaktow: Die Chemie der Pflanzenstoffe. Moskau-Leningrad 1933 (Snabtechisdat).
- Klein: Handbuch der Pflanzenanalyse, III, 2. Berlin: Julius Springer 1932.
- E. Lederer: Les Caroténoïdes des Plantes. Paris: Hermann & Cie. 1934.
- V. N. Lubimenko u. V. A. Brilland: Färbung der Pflanzen. Leningrad 1924.
- V. Meyer u. Paul Jacobson: Lehrbuch der organischen Chemie, II, 5, 1. Berlin: de Gruyter & Cie. 1929.
- L. S. Palmer: Carotinoids and related Pigments. New York 1922.
- A. G. Perkin and A. E. Everest: The natural organic colouring matters. London: Longmans Green and Co. 1918.
- H. Rupe: Die natürlichen Farbstoffe, Bd. 1, 1900; Bd. 2, 1909. Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn.
- G. Schultz: Farbstofftabellen, 7. Aufl., Bd. 1. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1931.
- V. Thomas: Les matières colorantes naturelles. Paris 1902.
- M. Tswett: Die Chromophylle in der Pflanzen- und Tierwelt. Warschau 1910.
- Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie. Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg 1928/32 (einzelne Abschnitte).
- Whealdale: The Anthocyanine pigments of plants. Cambridge: University Press.
- H. Willstaedt: Bakterien und Pilzfarbstoffe, Carotinoide. Stuttgart: Ferdinand Enke 1924.
- R. Willstätter u. A. Stoll: Untersuchungen über das Chlorophyll. Berlin: Julius Springer 1913.
- R. Willstätter u. A. Stoll: Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin: Julius Springer 1918.
- L. Zechmeister: Carotinoide. Berlin: Julius Springer 1934.

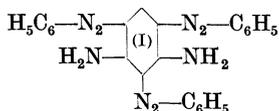
Die Literatur ist in diesem Bande bis zum 21. November 1934 [Chem. Zbl. II, Nr 23, 3473—3580 (1934)] berücksichtigt. Einzelne Abhandlungen aus leicht zugänglichen Zeitschriften sind darüber hinaus verwertet, soweit das Erscheinungsdatum der Zeitschriften vor obigem Termine liegt.

¹ Jucci, Manunta: Atti Accad. naz. Lincei (Roma) (6) 15, 473 (1932). — Jucci: Boll. Soc. Biol. sper. 7, 163 (1934).

Zusätze und Berichtigungen zum ersten Band.

Zu S. 20 Nr. 3. Eine besondere Klasse der Walkfarbstoffe sind die chromhaltigen Beizenfarbstoffe [Neolanfarbstoffe (Ciba) und Palatin-echtfarbstoffe (I. G.)], welche sehr gut egalisieren und licht- und waschechte Färbungen liefern.

Zu S. 37 Z. 15 v. o. die linksstehende Formel ist zu ersetzen durch (I) vgl. Fries, Waltnitzki: Liebigs Ann. 511 267 (1934).



Zu S. 42 Z. 3 v. o. muß es heißen: sekundäre unsymmetrische Disazofarbstoffe.

Zu S. 50 Z. 5 v. u. Anm. zu Neolanfarbstoffe: grundlegendes Patent D. R. P. 416379 (Ciba) Frdl. 14, 1500.

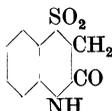
S. 58 Z. 8 v. o. „gelbe“ fällt weg.

Zu S. 59 Z. 13 v. o. „von m-Nitrobenzoylchlorid“ statt „von p-Nitrobenzoylchlorid“.

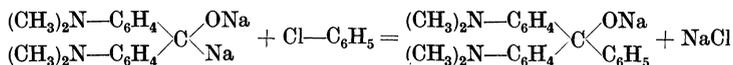
Zu S. 59 Z. 4 v. u. zu streichen und zu ersetzen durch „komplexen Kupferverbindungen von direktziehenden o-Oxyazofarbstoffen. Solche Produkte sind die Chlorantinlichtviolettmarken, Chlorantinlichtbraunmarken und Chlorantinrubin“.

Zu S. 62 Z. 19 v. u. Chlorantinlichtgrün BBL statt G und GB.

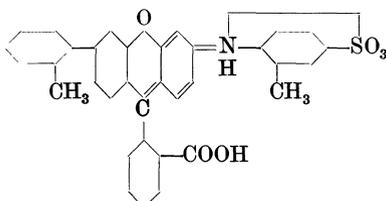
S. 66 unten nach Z. 3 v. u. ist die Sulfazonformel zu verbessern:



S. 79 vor Z. 6 v. u. ist die Gleichung zu ersetzen durch:



S. 97. Die Violamin R-Formel ist zu ersetzen durch:



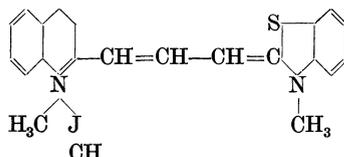
S. 97 Z. 26 v. o. „nebenstehende“ in „nachfolgende“ zu ändern.

S. 127 Z. 4 v. o. 1887 statt 1897.

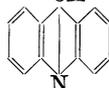
S. 145 Z. 5 v. u. die Formel zu ändern in:



S. 147 Formel III unter ändern in:



S. 150 Formel III links zu ändern in



S. 155 Anm. 2 A.P. 1284888 v. 17. 2. 1917 statt des angegebenen.

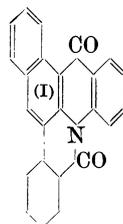
S. 182 Nach Maki: *J. Soc. chem. Ind. Jap.* **37**, 222 B (1934) ist die Entscheidung bei den beiden Formeln unter III für die rechtsstehende gefallen.

S. 226 Z. 3 v. u. ist nach „haben“ hinzuzufügen: welches die Darstellung neuer höher halogener Farbstoffe gestattet.

S. 227 Z. 4 v. u. statt 6-6'-Diaminoindigo 5-5'-Diaminoindigo.

S. 228 Anm. 2 (1914) statt (1913).

S. 228 neue Formel für Cibagelb (I): de Diesbach, de Bie, Rubli: *Helv. chim. Acta* **17**, 113 (1934).



S. 230 Anm. 2 zu ergänzen D.R.P. 570364 (Ciba).

S. 231 oben bei Schwefelsäure in der Formel „und nachfolgende Kalischmelze“.

S. 233 Z. 4 v. u. statt Cibarosa B Cibarosa BL.

S. 235 Z. 2 v. u. Diketodihydrothionaphthen zu streichen.

Z. 238 Z. 2 v. o. Mayer statt Meyer.

S. 238 Z. 2 v. u. 5-7-Dibromisatin- α -chlorid statt 5-7-Dibromisatin.

Zum Literaturverzeichnis:

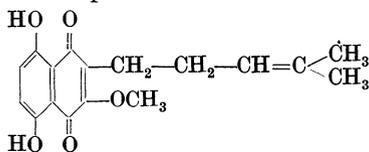
Schultz: Farbstofftabellen, herausgegeben von L. Lehmann, Erg.-Bd. 1, umfassend Literatur bis 31. 12. 1933. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1934.

I. M. Kogan: Die Chemie der Farbstoffe. Moskau-Leningrad: Goschimtechisdat 1933.

Zusätze und Berichtigungen zum zweiten Band.

S. 27 Z. 5 v. o. Phytoxanthine statt Phyloxanthine.

S. 70 Alkannin hat die Zusammensetzung $C_{17}H_{18}O_5$, derbe dunkel-farbige Krystalle vom Smp. 109⁰; ihm wird die Formel:



zuerteilt, wobei die Stellung der Methoxygruppe noch ungewiß ist.

Raudnitz, Stein: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **67**, 1955 (1934) dort in der Formel ein Druckfehler.

Sachverzeichnis.

- Absorptionsspektra 6.
 Acacetin 112, 113, 139.
 Acacia-Arten 118.
 Acacetinidin 139.
 Acaciin 112.
 3-Acetyl-4'-methoxy-5-7-dioxyflavon 113.
 Actinia equina 56.
 Actinoerythrin 58.
 Adipinsäure 65.
 Adsorptionsaffinität 7.
 Adsorptionsanalyse, chromatographische 7, 9.
 Aganda-Äloe 84.
 Agkhak 175.
 Akazie, falsche 112.
 Alcanna, falsche 70.
 Alcanna tinctoria 70.
 Alcannawurzel, echte 70, Anm. 1.
 Algechromoproteide 38.
 Algenfarbstoffe 38, Anm. 1.
 Alizarin 71, 72, 73.
 Alizarincarbonsäure 77.
 Alizarin-cellobiosid 72.
 Alizarin-diglucosid 73.
 Alizarin-2- β -gentiobiosid 72.
 Alizarin-maltosid 73.
 Alizarin- α -methyläther 73.
 Alkannin 70, 224.
 Allantoin 177.
 Allomerisation 206.
 Alloxan 177.
 Alloxazin 213, 217, 219.
 Aloe 83.
 — arborescenz 83.
 — linguaformis 83.
 — lucida 83.
 — socotrina 83.
 — spicata 83.
 — vulgaris 83.
 — von Natal 84.
 Aloe-emodin 83.
 Aloefarben 71, Anm. 5.
 Aloepflanzen 71.
 Aloin 83.
 Alpenveilchen 149.
 Alpinia officinarum 113, 119.
 Althaea rosea 149.
 Althaein 149.
- Amanita muscaria 65.
 Ambrosia artemisifolia 121.
 Ampelopsin 149.
 Ampelopsis quinquefolia Michx 149.
 β -n-Amylpyrrol 180.
 Analyse, chromatographische 196, 215.
 Anchusa tinctoria 70.
 Andropogon sorghium var. vulgaris 96.
 Anhydro-brasilsäure 152, 157.
 Anhydro-fukugetin 130.
 Anhydro-gossipol 170.
 Anotto 48.
 Antedon rosacea 56.
 Anthocyanbildung 27.
 Anthocyan, gelbes 135.
 Anthocyane 134.
 Anthocyanidine 109, 134.
 — färberische Eigenschaften 143.
 — 6-Oxyderivate 138, Anm. 2.
 Anthocyanine 134.
 Anthos 134.
 Anthoxanthidine 108, 139.
 Anthoxanthine 138.
 Anthracen 87, 89, 94.
 Anthracenfarbstoffe 71.
 Anthragallol 90.
 Anthragallol-dimethyläther A 76.
 — B 77.
 Anthrapurpurin 81.
 Antirrhininchlorid 146.
 Antirrhinum majus 146.
 Apfelsine 20.
 Apfelsinensaft 214.
 Apigenidin 139, 143.
 Apigenin 111, 113, 127, 139.
 Apiin 111.
 Aprikose 23, 214.
 Aquinia equina 58.
 Aquoflavin 221, Anm. 3.
 Ararobapulver 76.
 Arctostaphylos uva ursi 122.
 Aronstab 23.
 Arum maculatum 23.
- Aryane 129.
 Asbarg 121.
 Ascorbinsäure 219.
 Aesculetin 163.
 Astacin 5, 6, 33, 56, 58.
 Astacindioxim 57.
 Astacus gammarus 56.
 Aster chinensis 144.
 Asteria rubens 58.
 Asterinchlorid 144.
 Asterinsäure 58.
 Asteroidea-Arten 56.
 Äthylechlorophyllid 199.
 Äthyldipulvinsäure 169.
 Ätioporphyrin 183, 188, 201, 202, Anm. 3.
 Ätioporphyrin I 184, 186.
 — II 187.
 — III 185, 188, 201.
 Atmungs-Coferment 213.
 Atriplex hortensis 135, 150.
 Atrocarpus integrifolia 126.
 Atromentin 63.
 Atromentinsäure 63.
 Atromentinsäure-lacton 63.
 Attalo 48.
 Auge (Fische) 215.
 — (Rind, Schaf, Huhn) 215.
 Aurorafalter 179.
 Ausbleichung 10.
 Autumn carotins 27.
 Awobonapapier, Farbstoff des 147.
 Azafran 53.
 Azafranillo 53.
 Azafrin 5, 8, 15, 17, 53.
 Azafrinon 16, 54, 55.
 Azafrinonamid 16.
 Azafrinonmethylester 55.
 Azelainsäure 34.
- Bacillus chlororaphus** G und S 211.
 — prodigiosus 180.
 — pyocyaneus 212.
 Bäckerhefe 214.
 Bacterium brunneum 175.
 — halobium 58.
 Bakterien 23.
 Bakteriochlorin 58, 208.
 Bakteriochlorophyll 208.

- α -Bakteriopurpurin 58.
 β -Bakteriopurpurin 58.
 α -Bakterioruberin 58.
 β -Bakterioruberin 58.
 Bahiaholz 150.
 Baicalein 111.
 Baicalin 111.
 Balaeoptera musculus 58.
 Bananenschalen 19, Anm. 14, 26.
 Baphia nitida 94, 96.
 Baphiin 95.
 Baphniton 95.
 Barbaloin 74, 83.
 β -Barbaloin 84.
 Barholz 96.
 Basidiomyceten 97.
 Baumwollblüten 121, 123.
 Baumwollsamensamen 170.
 Beeren, persische 122.
 Beggiatoa purpurea 208.
 — thiocystis 209.
 Bengalindigo 209.
 Benzal-cumaranone 105.
 Benzal-o-oxyacetophenon 107.
 Benzidinderivate 60.
 Benzimido-acetonitril 106.
 Benzochinonverbindungen 61.
 α - β -Benzo- γ -pyran 100.
 Benzopyryliumsalz 100.
 Berberin 210.
 Berberinal 211.
 Berberis vulgaris 211.
 Bernsteinsäure 18, 24, 50.
 Beta vulgaris 150.
 Betanidin 150.
 Betanin 135, 150.
 Bethabarraholz 67, 165.
 Bier, helles 214.
 Bierhefe 214.
 Bignoniaceae 67, 166.
 Bignonia chika 129.
 — tecoma 68.
 Bilipurpurin 202.
 Bilirubin 189.
 Bilirubinsäure 190.
 Birkenknospen 113.
 Bitumen 204.
 Bixan 52.
 Bixa orellana 48.
 Bixin 4, 5, 8, 39, 46, 48.
 — I 50, 53.
 — II 50, 53.
 — labiles 53.
 — stabiles 53.
 β -Bixin 50, 53.
 Bixindialdehyd 25.
 Bixindialdoxim 25.
 Bixindinitril 25.
 Blastenin 85.
 Blattfarbstoff 195, 201.
 Blattgelb 8.
 Blätter, etiolierte 6.
 — grüne 26.
 Blauholz 99.
 Blauholzbaum 158.
 Blauholzextrakt 166.
 Blauholzfarbstoff 150.
 Blauwal 58.
 Blut (Rind) 215.
 Blutbuche 142.
 Blutfarbstoff 181, 192, 201.
 Bluthasel 142.
 Blutholzbaum 158.
 Blutserum 19, Anm. 14.
 Blütenfarbstoffe, blaue 99, 109.
 — gelbe 99.
 — rote 99, 109.
 Bocksdorn 34.
 Bohnenblatt 6.
 Boletol 77.
 Boletus badius Fr. 77.
 — cyanescens Bull. 77.
 — lupinus Fr.
 — luridus Sch. 77.
 — pachypus Fr. 77.
 — satanas Lenz 77.
 Bombichlorin 222.
 Bombyx mori 208.
 Bongkrekkbakterien 221.
 Boragineae 70.
 Bougainvillea 135.
 Brasan 155.
 Brasilein 150.
 Brasilholz 150.
 Brasilin 150.
 Brasilinsäure 153, 157.
 Brasilsäure 152.
 braza 150.
 Braunalgen 38.
 Brennessel 19, 30.
 Brennesselblätter 19.
 Brennesselmehl 32.
 Brombeerstrauch 145.
 α -Bromcarmin 86, 89, 90, 91.
 Bromcitracon-imid 182, 186, 200.
 1-Brom-2-6-dimethyl-heptanol-7-methyläther 35.
 α -Bromlaccain 93.
 β -Bromlaccain 93.
 Bromphyllporphyrin 200.
 Brompyromethenbromid 191.
 Brompyrroporphyrin 200.
 Bryonia dioica 23.
 Bucleckern 135.
 Buddleia variabilis 113.
 Buddleoflavonol 113.
 Buddleoflavonolösung 113.
 Bupleurum falcatum 121.
 Butan-2-2-4-tricarbon-säure 12.
 Butea frondosa 115.
 Butein 115.
 Butein-trimethyläther 156.
 Butin 115, 139.
 Butinidin 139.
 Butterfett 19.
 Buttersäurebakterien 214.
 Caesalpinia brasiliensis 150.
 Caesalpinia crista 150.
 — echinata 150.
 — sapan 150.
 Caesalpinaceae 150, 158, 168.
 Calainsäure 92.
 Calendula officinalis 23, 30, 36.
 Caliaturholz 94.
 Callistephinchlorid 138, 143.
 Callistephus chinensis 143.
 Calyciaceae 100, 126, 168, 169.
 Calycin 168.
 Calycium chrysocephalum 168.
 Camholz 96.
 Cancer pagurus 56.
 Capparis spinosa 121.
 Capsanthin 5, 41.
 Capsicum anuum 19, 41.
 — frutescens japonicum 41.
 Capsorubin 5, 41.
 Carajura 129.
 Carajuretinjodid 129.
 Carajurin 129.
 Carajuron 129.
 Carica Papaya L. 29.
 Caricaxanthin 29.
 Carmin 85.
 Carminazarin 89.
 Carminsäure 85, 86, 88, 89, 164.
 Carnaubasäure 41.
 Carneru 129.
 Carraturholz 94.
 Carotin 2, 8, 22, 26, 34, 57, 196.
 — Hydrierung des 10.
 — Vorkommen 19.
 α -Carotin 5, 9, 18, 19, 20, 27, 32, 41.
 — Konstitution des 17.
 β -Carotin 3, 5, 9, 19, 20, 27, 29, 33, 39, 40, 41, 42, 54, 55, 56, 58.
 β -Carotindijodid 20.
 β -Carotin, Formel des 12.

- γ -Carotin 5, 9, 18, 20, 27, 30, 42.
 — Konstitution des 17.
 δ -Carotin 9, 18.
 Carotine, physikalische Eigenschaften der 10.
 — Trennung der 10.
 Carotinfarbstoffe 2, 198.
 — Ermittlung der Konstitution der 7.
 — thermische Veränderung der 8.
 Carotinoide 2.
 β -Carotinon 14, 15, 20, 39.
 β -Carotinonoxyd 20.
 Carotinoxyd 14.
 α -Carotin 18, 20.
 Carr-Pricesche Reaktion 6.
 Carthamidin 132.
 Carthamin 131.
 Carthamus tinctorius 131.
 Cascara sagrada 80.
 Cassia bijuga 75.
 — angustifolia 118.
 Catechin 109, 126.
 Catenarin 78, Anm. 2.
 Cedrela toona 48.
 Celoria cristata 135.
 Celosa cristata 150.
 Centaurea Cyanus 144, 145.
 — Jacea 133.
 Centaureidin 133.
 Centaurin 133.
 Cerotincerylester 88.
 Cetraria juniperina 101.
 — pinastri 101.
 — tubulosa 100.
 Chalkone 105, 106, 108.
 Chaywurz 72, 73, 74, 77, 80.
 Chaywurzeltypus 72, 76.
 Chikarot 129.
 chillies 41.
 Chinesisch Grün 166.
 Chinizarin 88.
 Chinizarin-carbonsäure 77.
 Chinizarindichinon 88.
 Chiodictin 169.
 Chiodecton rubrocinctum 168.
 — sanguineum 168.
 Chiodectonsäure 168.
 Chirettakraut 162.
 Chlorin e 199, 202, 204, 205.
 Chlorin e-trimethylester 199, 204, 206.
 Chlorophyll 4; 6, 8, 27, 34, 142, 184, 195.
 — krystallisiertes 196.
 — a 196, 206, 208.
 — b 196, 207, 208.
 Chlorophyllase 196.
 Chlorophyllid a 196, 199, 202.
 Chlorophyllkörner 196.
 Chloroplasten 28, 196.
 Chloroporphyrin e₄ 203.
 — e₅ 203.
 — e₆ 203, 204.
 Chloroporphyrin-e₇-lacton-dimethylester 203.
 Chlororaphin 211.
 Choleohämatin 202.
 Chromatophore 6.
 Chromobacterium violaceum 221.
 Chromolipoide 2.
 Chromon 100, 104.
 Chromoncarbonsäure 104.
 Chrysanthem 143, 144, 145, 146.
 Chrysanthemum indicum 144.
 Chrysaron 81.
 Chrysin 110, 139.
 — 7-Methyläther des 110.
 Chrysinidin 139.
 Chrysocetrarsäure 101.
 Chrysoeriol 117.
 Chrysophanein 75, 76.
 Chrysophanol 75, 76.
 Chrysophansäure 74, 75, 81.
 Chrysophyll 10, 31.
 Citraconimid 182.
 Citrinin 65.
 Citromyces 133.
 Citromycetin 133.
 Citronen 119.
 Citronenfalter 176, 179.
 Citronetin 114.
 Citronin 114.
 Citrus poonensis Hort. 29.
 Citrusarten 119.
 Citrus decumana 113.
 — limon Burm. f. Ponderosa Hort. 114.
 — nobilis deliciosa 123.
 Cladonia dstricta 169.
 — fimbriata 82.
 Clusioideae 171.
 Cocablätter 164.
 Cocacetin 164.
 Cocacitrin 164.
 Cocafarbstoffe 164.
 Cocaflavetin 164.
 Cocaflavin 164.
 Cocaose 164.
 Coccin 87, 89.
 Coccinon 87, 89.
 α -Coccinsäure 87.
 β -Coccinsäure 87.
 Coccus cacti 85.
 — ilici 88.
 — laccae 92.
 Cochenille 71, 72, 85, 86, 89, 92.
 Cochenillesäure 86, 89, 90.
 Colias-Arten 179.
 Commelina communis 147.
 Coniocytsäure 101.
 Convallaria majalis 9, 25.
 Copaifera bracteata 168.
 — pubiflora 146.
 Co-Pigmente 142, 147.
 Coralin 58.
 Cornicularsäure 99.
 Corpus luteum 19.
 — — (Rind) 215.
 — rubrum 19.
 Cotinin 119.
 Crajura 129.
 Crocetan 43.
 Crocetin 2, 5, 42, 49, 53.
 α -Crocetin 42.
 β -Crocetin 42.
 γ -Crocetin 42.
 Crocetin I 42, 43.
 — II 43.
 Crocetin-dimethylester 42, 46, 47.
 Crocetin, labiles 43.
 — stabiles 43.
 trans-Crocetin 42.
 Crocin 2, 42, 47.
 Crocus sativus 42.
 Crotaceae 172.
 Cruciferae 209.
 Crustacee 56, 57.
 Crustaceorubin 56.
 Cucumis Citrullus 23.
 Cumaranone 107.
 Cumarine, methoxylierte 137.
 Cupressus Naitnocki 39.
 Curbitaxanthin 32.
 Curcubita maxima Duch. 19.
 Curcubiten 19.
 Curcuma 59.
 — aromatica Salisb. 59, Anm. 3.
 — domestica 59, Anm. 3.
 — longa 59.
 — rotunda 59.
 — tinctoria 59.
 — viridiflora 59.
 Curcumapapier 59.
 Curcumin 59.
 Cyanidin 134, 135, 142, 144.
 Cyanidin-3-5-diglucosid 141.
 Cyanidin-3-7-diglucosid 141.
 Cyaninchlorid 145.
 Cyaninacclurin 126.
 Cyclamen europaeum 149.

- Cyclamin 149.
 Cyclopenten, Derivate des 16.
 Cyclopterus lumpus 58.
 Cynaroccephaleae 131.
 Cynodontin 78.
 Cypheliaceae 100.
 Cytochrom a, b, c 189, Anm. 4.
 Cytoflav 213.

 Dactylis glomerata 180.
 Dahlia variabilis 144.
 Dahlie, gelbe 112.
 — scharlachrote 144.
 Daidzein 123.
 Daidzin 123.
 — 4-Methyläther des 124.
 Daidzu 123.
 Daphne alpina 163.
 — mezereum 163.
 — odora Thunberg 163.
 Daphnetin 100, 163.
 Datisca cannabina 117.
 Datiscetin 117, 139, 162.
 Datiscetinidin 139.
 Datiscin 117.
 Daucus carota 9, 19.
 Decamali-Gummi 170.
 Decarboxy-kermessäure 90.
 Decarbo-usninsäure 102.
 Dehydro-azafrinonamid 15, 16, 55.
 Dehydrobilirubin 194.
 Dehydrolapachon 68.
 Dehydro-mesobilirubin 194.
 Delphinidin 134, 135, 146, 148.
 Delphinidin-3-monoglucosid 147.
 Delphininchlorid 147.
 Delphinium consolida 118, 147.
 — zalil 121.
 Dermocybe cinnabarina 82.
 — sanguinea Wulf 82.
 Dermocybin 82.
 Desimino-leukopterin 178.
 Desmethoxymatteucinol 115.
 Desoxo-phyllerythrin 202, Anm. 3, 204.
 Desoxy-carminsäure 87, 88, 89.
 Desoxy-carminsäure, Dichinon der 88.
 Desoxy-isosantalinalin 96.
 Desoxy-santalinalin 94, 95.
 Des-tetramethylshibul 165.
 Destrictinsäure 169.
 Deutero-lactoflavin 217, 219.
 Deutero-leuko-lactoflavin 217.
 Deuterohämin 188.
 Deuteroporphyrin 183, 185, 186, 188.
 Diacetyl-deuterohämin 188.
 Diacetyl-xylindein-dimethyläther 98.
 Dianisyl-hydrochinon 64.
 Diaroyl-methanverbindungen 58.
 Dibenzyl-octatetraen 4.
 Dibixan 52.
 Dibrom-deuteroporphyrin 186.
 6-6'-Dibromindigo 210.
 Dibromphenol-tricarbon-säure 93.
 Diferuloylmethan 59.
 Digitalisblätter 116.
 Digitoflavin 116.
 Dihydrobixin 4, 39.
 Dihydro- β -carotinon 40, 41.
 Dihydro-crocetindimethyl-ester 47.
 Dihydro-homopterocar-pine 96.
 2-3-Dihydro-indol-2-car-bonsäure, Chinon der 209.
 Dihydro-mesobilirubin 192.
 Dihydro-porphyrin 205.
 Dihydro-rhodoxanthin 39, 40, 41.
 1-6-Diketone 16.
 3-4-Dimethoxy-benzal-methoxychromanon 154.
 5-6-Dimethoxyindol 209.
 3'-5'-Dimethoxygesnerin 143.
 Dimethoxy-methyl-benzo-pyron 134.
 6-7-Dimethyl-alloxazin 218.
 2-(γ - γ -Dimethylalloxy)-1-4-naphthochinon 67.
 2-(γ - γ -Dimethylallyl)-3-oxo-1-4-naphthochinon 67.
 6-7-Dimethyl-9-n-amy-flavin 220.
 2-6-Dimethyl-10-äthiny-lundecanol-(10) 197.
 4-8-Dimethyl-9-äthoxy-nonansäure 45.
 α - α -Dimethylbernstein-säure 8, 11, 13, 18, 31, 33, 37, 42.
 O-Dimethyl-citromycetin 134.
 3-8-Dimethyldecan-1-10-dioldiäther 45.
 1-2-Dimethyl-diaminoben-zol 220.
 2-6-Dimethyl-1-7-dibrom-propan 51.
 Dimethyl-dicarbäthoxy-pyrrol 183.
 4-9-Dimethyldodecan-1-12-dicarbon-säure 45.
 α - α -Dimethylglutarsäure 11, 13, 18, 31.
 2-6-Dimethyl-heptandiol (1-7) 45.
 6-11-Dimethyl-hexadecan-2-15-dion 44, 45.
 Dimethylmalonsäure 8, 11, 13, 38, 42.
 1-6-Dimethylnaphthalin 15, 22.
 2-6-Dimethylnaphthalin 8, 15.
 α - α -Dimethylpimelinsäure 51.
 Dimethyltrioxy-anthra-chinon 87.
 4-8-Dimethyl-undecandi-säure-diester 51.
 2-6-Dimethyl-10-vinyl-undecanol-(10) 197.
 Dimorphoteca aurantiaca 23.
 Diosmetin 116.
 Diosmin 116.
 Diospyros Kaki 23, 33.
 Dioxy-methoxy-isoflavon-glucosid D 125.
 4-5-Dioxy-7-methoxy-2-methylantrachinon 81.
 1-7-Dioxy-3-methoxyxan-thon 161.
 4-5-Dioxy-2-methylantra-chinon 75.
 4-5-Dioxy-2-methylan-thron-(10) 76.
 Dioxynaphthochinon 175.
 Dioxynaphthochinon-dicarbon-säure 70.
 4-5-Dioxy-2-oxymethyl-anthrachinon 83.
 4-5-Dioxy-2-oxymethyl-anthranol-10 83.
 (2-4-Dioxyphenyl)-(3'-4'-methylen-dioxybenzyl-ke-ton) 125.
 2-5-Di-(p-oxypyphenyl)-3-6-dioxy-1-4-benzochinon 63.

- (2-4-Dioxy-phenyl)-(4'-methoxybenzyl)-keton 124.
 (2-4-Dioxyphenyl)-(4'-oxybenzyl)-keton 124.
 (2-3-Dioxyphenyl)-(?-?-oxymethoxybenzyl)-keton 125.
 4-6-Dioxy-2-3-5-trimethylcumaron 102.
 1-7-Dioxyxanthon 161.
 Diphenanthrylderivat 99.
 Diphenyl-hexadeca-octaen 3.
 Diphenyl-hydrochinon 62.
 2-3-Dioxyanthrachinon 72.
 Dioxy- α -carotin 32.
 3-7-Dioxychromon 152, 157.
 7-8-Dioxycumarin 163.
 5-7-Dioxy-6-8-dimethylflavanon 115.
 5-7-Dioxy-6-8-dimethyl-4'-methoxyflavanon 115.
 3-6-Dioxy-2-5-diphenyl-1-4-benzochinon 62.
 7-4'-Dioxyflavanon 111.
 Dioxyflavanone 109.
 5-6-Dioxyflavon 109.
 5-7-Dioxyflavon 110.
 Dioxyflavone 109.
 5-7-Dioxyflavon 7- oder 5-glucosid 110.
 7-4'-Dioxy-isoflavon 123.
 5-7-Dioxy-2'-methoxyflavanon 114.
 5-7-Dioxy-4'-methoxyflavanon 114.
 5-4'-Dioxy-7-methoxyflavanon 114.
 5-4'-Dioxy-7-methoxyflavon 112.
 5-7-Dioxy-4'-methoxyflavon 112.
 5-7-Dioxy-8-methoxyflavon 111.
 5-8-Dioxy-4'-methoxyflavon 112.
 Diphenyl-octatetraen 4.
 α - γ -Diphenylpropan 108.
 Dipyrrylmethen 186, 187.
 Dividivischoten 66.
 Doss 165.
 Dossetin 165.
 Doyo-hatiya 165.
 Dracaena Draco 169.
 Dracensäure 169.
 Dracensäure 169.
 Drosera-Arten 69.
 Drosera binata 69.
 — binata, Farbstoffe aus 69.
 Drosera Whittakeri 69.
 — — Farbstoffe aus 69.
 Durasantalin 96.
 Edelkastanie 66.
 Eibe 39, 135, 146.
 — Arillus der 39.
 Eieralbumin 214.
 Eierpflanze 147.
 Eijitzu 118.
 Einleitung 1.
 Ellagsäure 66.
 Emodin 76, 80.
 Emodin-anthranol 80.
 Emodinglucosid 75.
 Emodinmethyläther 76.
 Emodinmono-methyläther 81.
 Emodintypus 72.
 Endococin 85.
 Entmischungsmethode 6.
 Enzian, stengelloser 146.
 Enzianwurzel 161.
 Epanorin 101.
 Epicatechin 126, 139.
 epiphasisch 7.
 Erdöl 204.
 Ergochrysin 174.
 Ergoflavin 174.
 Ergoflavonsäure 174.
 Eriodictyol 119.
 Eriodictyon glutinosum Benth. 117, 119.
 Erodium 142.
 Erythrolaccin 93.
 Erythrophyll 10.
 Escholtzia californica Cham. 121.
 Escobedia linearis 53.
 — scabrifolia 53.
 Essigbakterien 214.
 Etiolin 10.
 Euphorbiaceae 166, 172.
 Euxanthinsäure 161.
 Euxanthon 161.
 Evonymus europaeus 33.
 Excoecaria glandulosa 165.
 Excoecarin 165.
 Excoecaron 166.
 Fagara flava 168.
 Fagaragelb 168.
 Fagus silvatica 145.
 — — Bucheckern der 146.
 Färbeginster 116, 124.
 Färbereiche 121.
 Färberknöterich 118, 209.
 Färbermaulbeerbaum 120.
 Färberröte, gemeine 71.
 Färbertraube 148.
 Färberwaid 209.
 Farbstoff aus Bethabarra-Holz 165.
 — des kanarischen Drachenblutbaumes 169.
 Farbstoffe aus Blättern 164.
 — aus Blüten 163.
 — aus Pilzen 174.
 — aus Flechten 168.
 — aus Harzen, Drogen 169.
 — aus Holz und Rinden 165.
 — mit fünfgliedrigem Ring 101.
 — noch nicht völlig in ihrer Konstitution aufgeklärte, von Flavoncharakter 127.
 — stickstofffreie, unbekannter Konstitution 163.
 — unbekannter Konstitution 221.
 Farbwachs 5, 7, 28, 36, 37.
 Fard de la chine 132.
 Farnesol 197.
 Faulbaumrinde 80, 81.
 Feldkarotten 19, Anm. 7.
 Feldrittersporn 147.
 Fernambukholz 150.
 Ferrobilirubin 194.
 Fische, Netzhäute der 214.
 Fisetholz 109, 119.
 Fisetin 109, 119, 139.
 Fisetinidin 139.
 Fisetoldimethyläther 152.
 Flavan 104.
 Flavanon 104, 105, 106, 107.
 Flaven 104.
 Flavon 121.
 — aus Gras 219.
 — aus Leber 220.
 Flavine 212.
 Flavinenzym 219.
 Flavokermessäure 92.
 Flavanon 100, 104, 106, 108, 109, 139.
 Flavonabkömmlinge 134.
 Flavonderivate, optisch aktive 115.
 Flavonfarbstoffe 104, 142.
 Flavonole 104, 107, 109, 139.
 Flavoprotein 215.
 Flavoxanthin 5, 27, 35, 36, 38.
 Flavylumfarbstoffe 142.
 Flavylumsalz 100.
 Flechten-chrysophansäure 81.
 Flemingia congesta 170.

- Flemingin 170.
 Fliegenpilz 65.
 Florentine Orris Root 126.
 Flußkrebbs 56.
 Form-onetin 124.
 Formylporphyrine 204.
Fragara vesca 144.
 Fragarin 144.
 Fragilin 85.
 Frangula-emodin 82.
 Frangulanol 80.
 Frangularinde 80, 81.
 Frangularosid 80.
 Frangulin 80.
 Früchte, tropische 23.
 Frühlingskreuzkraut 35.
 Fuchsflechte 100.
 Fuchsie 142.
 Fucoxanthin 5, 36, 38.
Fucus vesiculosus 38.
 — *virsoides* 38.
 Fukugenetin 130.
 Fukugetin 129, 131.
 Fukugi 131.
 Furfuracinsäure 169.
 Fursariumarten 19, Anm. 14.
 Fustel 119.
 Fustik 119.
 — junger 119.
 Fustin 119.
 Fustintannid 119.
- Galangawurzel 113, 119.
 Galangin 113, 139.
 — Monomethyläther des 113.
 Galanginidin 139, 141.
Galega officinalis 116.
 Galeopsis Tetrahit 116.
 Galläpfel 66.
 Galle 189.
 Gallenfarbstoff 189.
 Gallensteine 19.
 Gallussäure 66, 142.
 Galuteolin 116.
 Gambir 126.
 Gara 209.
Garcinia mangostina 162.
 — *morella* 171.
 — *spicata* 129.
 Garcinin 131.
 Garcinol 130.
 Garcinolsäuren 171.
Gardenia grandiflora 48.
 — *lucida* 170.
 Gardenin 170.
 Gardeninsäure 170.
 Gartennelke 144.
 Gartenpetunie 148.
 Gartenraute 121.
- Gartenstiefmütterchen 147.
 Gehirn (Rind) 215.
 Gelbbeeren 109, 122.
 — chinesische 121.
 Gelbholz 109, 120.
 — ungarisches 119.
 Gelbwurz 59.
 Gemmatein 174.
 Gemswurz 33.
Genista tinctoria 124.
 Genistein 124.
 Genkwa 112.
 Genkwanin 112.
Gentiana acaulis 146.
 — *lutea* 161.
 Gentiainchlorid 146.
 Gentsin 161.
 Gerberbaum 119.
 Geronsäure 8, 11, 13, 15, 17, 18, 54.
Gesnera cardinalis 143.
 — *fulgens* 143.
 Gesneridin 135, 136, 143.
 Gesnerin 134, 143.
 Gewebe, parenchymatische 109.
 Glaukobilin 194.
Gleditsia monosperma 122.
 Globin 181.
 Globulariacitrin 121.
 Glucofrangulin 80.
 5- β -Glucosidyl-hirsutidinchlorid 149, Anm. 10.
 3- β -Glucosidyl-malvidinchlorid 148.
 Glutathion 219.
 Glycymerin 58.
Glycyrrhiza glabra L. 111.
 Gnetum 39.
 Goapulver 76.
 Goldlack, brauner 141.
 Goldmelisse 144.
Gonepteryx rhamni 176, 179.
Gonocaryum obovatum 9.
 — *pyriforme* 9.
 Gossipol 170.
 Gossipolacetat 171.
 Gossipolon 171.
 Gossipolsäure 171.
 Gossypetin 123, 145, 164.
 Gossypitrin 123.
 Graebeit 82.
 — a 82.
 — b 82.
 Granatbaum 144.
 Gras 19, 30.
 Greenhartholz 67.
 Grönhartholz 67.
 Grünmalz 214.
 Gummigutt 171.
- Gummilack 92.
 Gunari 48.
 Guttiferae 162, 171.
- Hagebutten 22, 30, 214.
 Hahnenfuß 35.
 Hahnenkamm 150.
Halla parthenopaea Costa 209.
 Hämatein 150, 158.
 Hämatin 150.
 Hämatinsäure 182, 186, 189, 199.
 — carboxylierte 182, 186.
 Hämatoporphyrin 183, 184, 186, 188.
 Hämatoxylin 150.
 Hämatoxylylsäure 158.
 Hämatoxylon: *campechianum* 158.
 Hämin 181, 184, 188, 189, 191, 193, 200.
 Hämochromogen 181.
 Hämoglobin 181.
 Hämpyrrol 182, 183, Anm. 6, 199.
 Hämpyrrolbasen 182.
 Hämpyrrolcarbonsäure 182, 183, Anm. 6.
 Hämpyrrolsäuren 182.
 Harnindican 209.
 Harnsäure 177.
 Hautkopf, blutroter, Farbstoffe des 82.
 Hefe 214.
 Heidelbeerfarbstoff 149.
 Helenien 33.
 Helenium 30.
 — *autumnale* 33.
 Helianthus 30.
 Helminthosporin 72, 78.
Helminthosporium cynodontis 78.
 — *gramineum* Rabenhorst 78.
 — *triticum vulgare* 78.
 Helmvögel 184.
 Hemibilirubin 189.
 Hemipycyanin 212.
 Henna 66.
 Hentriakontan 33.
 Hepaflavin 213, 220.
 Heptamethyl-hexahydrotheleporsäure 97.
 Heracleumbblätter 19.
 Herbstxanthophylle 27, 28.
 Heringskönig 58.
 Hesperidin 120.
 Hesperitin 119.
 Hexa-acetyl-tetrahydroleuko-xylindeinsäuredimethylester 99.

- Hexahydro-crocin 44.
 Hexahydro-muscarufin 65.
 Hexahydro-norbixin 50.
 Hexahydro-pseudojonon 197.
 Hexa-oxyanthrachinon 82.
 3-5-6-7-3'-4'-Hexa-oxyflavon 123.
 3-5-7-8-3'-4'-Hexa-oxyflavon 123.
 3-5-7-3'-4'-5'-Hexa-oxyflavon 123.
 Hexa-oxyflavone 123.
 3-5-7-3'-4'-5'-Hexaoxyflavylumchlorid 135, 146.
 Hibiscetin 163.
 Hibiscin 164.
 Hibiscinchlorid 145.
 Hibiscus Sabdariffa 145, 163.
 Hippoglossus hippoglossus 20.
 Hirsutidin 135.
 Hirsutidin-3-5-diglucosid 138.
 Hirsutinchlorid 149.
 Hirsuton 149.
 Hollunderblüten 121.
 Hollunder, schwarzer 146.
 Holzindigo 98.
 Homo-eriodictyol 119.
 Homoflemingin 170.
 Homonataloin 84.
 Homopiperonylamin 211.
 Homopteroecarpin 95, 96.
 Homorottlerin 174.
 Homovitexin 127.
 Hong pi lo chou 166.
 Hopfen 121.
 Hornisse 179.
 Hortensiablüten 118.
 Hostien 180.
 Huflattich 37.
 Hühnereidotter 26, 30.
 — Farbstoff des 26, 30, 33, 35.
 Hummer 56.
 Hundelapenta 194.
 Hydnum ferrugineum Fr. 97.
 Hydrastis canadensis 211.
 Hydrocarthamin 132.
 α -Hydrojuglon 67.
 β -Hydrojuglon 67.
 Hydrophyllaceae 117, 119.
 Hydropolyen-carbonsäureester 40.
 Hymenorhodin 85.
 Hypericin 164.
 Hypericum perforatum 164.
 Hypericumrot 164.
 hypophasisch 7.
 Hypophyse (Rind) 215.
 Hyssopin 116.
 Hyssopp-Pflanzen 117.
 Hystazarin-dimethyläther 74.
 Hystazarin-monomethyläther 74.
 Idaeinchlorid 145.
 Ilex 88.
 — Mertensii Maxim 165.
 Impatiens noli me tangere 37.
 Imid Smp. 64° 182.
 Incarnatrin 121.
 4-3-Indeno-benzopyranol 156.
 Indican 209.
 Indigo 118, 209.
 Indigofera anil 209.
 — argentea 209.
 — arrecta 118.
 — disperma 209.
 — pseudotinctoria 209.
 — tinctoria 209.
 Indiggrün 210.
 Indigogelb 118.
 Indigorot 209.
 Indirubin 209.
 Indischgelb 161.
 Indopurpurin 209.
 Inosit 108.
 Indoxylschwefelsäure 209.
 Insektenfarbstoffe 85.
 Ipé-tabaccolholz 68.
 Iretol 125.
 Iridin 126.
 Irogenin 126.
 Iris florentina 126.
 — germanica 126.
 — pallida 126.
 — tectorum Max. 125.
 Isatis tinctoria 209.
 Iso-ätioporphyrin 187.
 Isoarbaloin 84.
 Isobixin 53.
 Isobrasilein 156, 158.
 Isobrasileinchlorid 156.
 Isobutylen 67.
 Isocarotin 10, 18, 20, 25.
 Isocarthamidin 132.
 Isocarthamin 132.
 Isocyclische Verbindungen 61.
 Isoemodin 78.
 Isoflavon 100, 109.
 — E 125.
 Isoflavonderivate 109.
 Isoflavone 123.
 Isoflavonfarbstoffe 104.
 Isogéronsäure 8, 13, 17, 18.
 Isomerie, cis und trans 5.
 Isoneo-bilirubinsäure 191.
 Isoneo-xanthobilirubinsäure 191.
 Isoporphinring 204.
 Isopren 3, 4, 66.
 Isoquercitrin 121.
 Isorhamnetin 121, 122.
 Isorottlerin 174, Anm. 1.
 Isosakuranetin 113, 114.
 Isosantalol 96.
 Isosequin 168.
 Iso-xanthobilirubinsäure 190.
 Jacaranda ovalifolia 166.
 Jacarandin 165.
 Jackbaum 126.
 Jafferabad-Aloe 84.
 Jagdfasan, Papillen des 33.
 Java-Coca 164.
 Javaindigo 209.
 Jcmadophilasäure 169.
 Johanniskraut 164.
 Jonon 54.
 α -Jonon 24.
 β -Jonon 24.
 Jononrest 11.
 Judenkirsche 5, 34.
 Juglon 66, 67.
 Juniperus virginica 39.
 Kagigoma 165.
 Kakaorot 134.
 Kakifrüchte 23, 33.
 Kakischibu 165.
 Kakteen 164.
 Kaktorubin 164.
 Kalikogelb 120.
 Kamala 172.
 Kämpferid 113, 119.
 Kämpferin 118.
 Kämpferitrin 118.
 Kämpferol 118.
 Kanarienvogel, gelber Federnfarbstoff des 32.
 Kanarienzanthophyll 32.
 Kanwait 97.
 Kap-Aloe 84.
 Karotten 19, 214.
 Kartoffel 214.
 Kastanien 19.
 Keracyanin 146.
 Keracyaninchlorid 145.
 Kermes 71, 72, 88.
 Kermeseiche 88.
 Kermesfarbstoff 88.
 Kermessäure 91.
 Kettenverkürzung 8.

- α -Keto- β -(p-oxyphenyl)- γ -(p-oxyphenyl)-butyrolacton- γ -carbonsäure 64.
 Knapflweizen 120.
 Kikokunetin 114.
 Kino 172.
 Kirsche, süße 145.
 Klatschmohn 145.
 — wilder 145.
 Klatschrose, purpurfarbene 145.
 Klee, roter 164.
 Kohlweißling 176, 177.
 Konchoporphyrin 183, 184.
 Königskerze, Farbstoff der 48.
 Koproporphyrin 183, 184, 186, 188.
 Kornblume, blaue 145.
 — rosafarbene 144.
 Körperfett 19.
 Kuhkot 26.
 Kuhmilch 214.
 Kuhmilch, Farbstoff der 213.
 Kürbissamen 208.
 Kuromane 145.
 Kuromanin 145.
 Kranbeere 148.
 Krapp 74, 76, 77.
 — indischer 76.
 Krapptypus 72.
 Krappwurzel 72, 73.
 Kresotin-glyoxyldicarbonsäure 86.
 Kresotinsäure 87.
 Kreuzbeerenextrakt 122.
 Kreuzdornen 122.
 Kronsbeere 145.
 Kryptopyrrol 182, 183, Anm. 6, 186, 189, 199.
 Kryptopyrrol-carbonsäure 182, 183, Anm. 6, 189.
 Kryptoxanthin 5, 27, 28, 29, 30, 41.
 Kyanosis 134.

 Laburnum 36.
 Laccainsäure 92.
 Lac-dye 71, 72, 92.
 Lachs 58.
 Lac-lac 92.
 Lactochrom 213.
 Lactoflavin 213, 215.
 — a 213, 215.
 — b 213, 215.
 — c 213, 215.
 — d 213, 216.
 5-Lactosidyl-hirsutidinchlorid 149, Anm. 10.
 Languste 56.
 Lapachol 67, 68, 165.
 Lapacholholz 67.
 Laurinsäure 34.
 Lävulindehyd 24.
 Lävulinsäure 24.
 Lawson 66.
 Lawsonia alba Lam 66, 70, Anm. 1.
 — inermis L 66.
 Leander serratus 56.
 Lebensbaum 39.
 Leber (Rind) 215.
 Lecanoraceae 101.
 Lecanora sordida 169.
 Lecideaceae 169.
 Lederkoralle, stinkende 97.
 Leguminosen 93, 150.
 Leinkraut, gemeines 146.
 Leontodon autumnale 37.
 Lepidopterine 176.
 Lepraria-Arten 168.
 Letharia vulpina 100.
 Leuko-anthocyanine 142, 146.
 Leuko-chlorophylle 208.
 Leuko-lactoflavin 216.
 Leukopterin 177.
 — a 179.
 — b 179.
 Liane, malaiische 126.
 Limaholz 150.
 Linaria vulgaris 146.
 Lipochrome 2.
 Lipoxanthine 2.
 Liquiritigenin 111.
 Liquiritin 111.
 Lithospermium Erythrorhizon 68.
 Locacetin 167.
 Locansäure 167.
 Locao 166.
 Locaonsäure 166.
 Locaose 167.
 Lokandi 97.
 Lomatia ilicifolia 68.
 — longifolia 68.
 Lomatiol 68.
 Lonchocarpus cyanescens 209.
 Lophius piscatorius 58.
 Lotoflavin 117, 139.
 Lotoflavinidin 139.
 Lotus arabicus 117.
 Lotusin 117.
 Löwenmaul, großes 146.
 Löwenzahn 26, 30, 37.
 Löwenzahnblüten 214.
 Lumichrom 218.
 Lumilactoflavin 216, 217, 219.
 Lunge (Rind) 215.
 Luridussäure 77.
 Lutein 5, 26, 27, 28, 30, 33, 34, 35, 36, 37, 41.
 Luteine 2.
 Luteolin 109, 116, 124, 139.
 Luteolinidin 139.
 Lycium halimifolium 34.
 Lycoperdon gemmatum Batsch 175.
 Lycopersicum esculentum 22.
 Lycopin 2, 5, 11, 18, 22, 30, 41, 42, 50, 53, 54.
 Lycopinal 24, 25, 39.
 Lyochrome 2, 212.

 Maclurin 120.
 Mahagonibaum, indischer 48.
 Maiglöckchen 9, 23.
 Mais 26, 33.
 Maisblatt 6.
 Mais, gelber 29, 30.
 — weißer 29.
 Maja squinado 56.
 Mallotoxin 172, Anm. 2.
 Mallotus philippinensis 172.
 Malva silvestris 149.
 Malve, schwarze 149.
 — wilde 149.
 Malvidin 135, 148.
 Malvidin-3-galactosid 149.
 Malvin 136.
 Malvinchlorid 149.
 Malvon 136.
 Mandarine 20, 36.
 Mangifera indica 161.
 Mang-Koudu 79.
 Mangostin 162.
 St. Martha-Rotholz 150.
 Matteucia orientalis 115.
 Matteucinol 115.
 Meconincarbonsäure 211.
 Meerschwamm 58.
 Mehedi, indischer 66.
 Mekocyaninchlorid 145.
 Melanargia galatea 179.
 Menschenharn 214.
 Mesobilirubin 189, 191, 192, 194, 195.
 — IX α 192, 194.
 — XIII α 191.
 Mesobilirubin-dimethyläther 194.
 Mesobilirubinogen 189, 190, 192.
 Mesoporphyrin 183, 188, 190, 201.
 Methoden, colorimetrische 6.
 7-Methoxychromanon 154.
 7-Methoxy-chromon-3-essigsäure 152.

- Methoxy-dioxy-toluchinon 61.
 2-Methoxymethyl-3-6-dioxyanthrachinon 84.
 6-Methoxy-5-7-4'-trioxyisoflavon 125.
 Methoxyvitexin 129.
 α -Methylanthracen 68, 87, 89, 90, 97.
 β -Methylanthracen 68, 70, 82.
 Methyläther-cochenillesäure-methylester 90.
 3-Methyl-5-äthoxy-1-brompenta 45.
 3-Methyl-5-äthoxy-pentanol 45.
 Methyl-äthyl-maleinimid 182, 189, 199.
 Methylbernsteinsäure 44.
 Methylbixin 48.
 Methylchlorophyllid a 197.
 1-Methyl-5-8-dioxyanthrachinon 68, 79.
 8-Methyl-2-6-dioxy-1-4-naphthochinon-3-5-carbonsäure 86.
 α -Methylglutarsäure 44, 50.
 β -Methylglutarsäure 44.
 Methylheptenol 162.
 Methylheptenon 24, 25.
 9-Methyl-iso-alloxanthin 218, 219.
 3-Methyl-luteolin 131, Anm. 1.
 N-Methyl-methoxymaleinimid 180.
 Methylnaphthochinon 69.
 Methyl-nataloe-emodin 84.
 2-Methyl-3-oxyanthrachinon 72.
 2-Methyl-6-oxyanthrachinon 72.
 2-Methyl-7-oxyanthrachinon 72.
 Methylphaeophorbid a 199, 204, 205.
 C-Methylphoroglucin 102.
 Methylpyrrophaeophorbid a 204.
 γ -Methylpyrroporphyrin 200.
 1-Methyl-3-5-7-8-tetraoxyanthrachinon 92.
 1-Methyl-3-5-8-trioxyanthrachinon 92.
 2-Methyl-3-5-6-trioxyanthrachinon 81.
 Methyltrioxy-anthrachinon-carbonsäure 87.
 Methylxanthin 221.
 Microconia prolifera 58.
 Micromeria Chamissonis Greene 165.
 Milchsäurebakterien 214.
 Milz (Rind) 215.
 Mohrrübe 6, 19.
 Mohn, isländischer 135.
 Molke 214.
 Monarda didyma 144.
 Monardaerin 144.
 Monardin 144.
 Monascin 175.
 Monascoflavin 175.
 Monascorubrin 175.
 Monascus purpureus Wentii 175.
 Monoacetyl-fukugetin 131.
 Monobromcoccin 90, 91.
 Morin 109, 120, 126, 139.
 Morinda citrifolia 73, 75, 78, 79, 80.
 — longiflora 73, 75.
 — tinctoria 78.
 — umbellata 78, 79, 80.
 Morindanigrin 80.
 Morindin 78.
 Morindon 78.
 Morindontypus 72.
 Moringerbsäure 120.
 Morinidin 139, 141.
 Morus tinctoria 120.
 Möveneierschalen, Farbstoff der 195.
 Multiflorin 118.
 Munjistin 74.
 Murex brandaris 210.
 Muscarufin 65.
 Mutterkorn 174.
 Myosotis 142.
 Myrica nagi 123.
 Myricetin 123.
 Myricitrin 123.
 Myristinsäure 34, 41.
 Myrticolarin 121.
 Myrtillin 149.
 — a 149.
 — b 149.
 Nachtschatten, bittersüßer 22.
 Naphthalin 67, 68, 86, 89.
 Naphthazarin 70.
 Naphthochinonverbindungen 66.
 Naringenin 113, 114.
 Narraholz 96, 97.
 Narrin 97.
 Nasu 147.
 Nataloin 84.
 Nekrobiöse 27.
 Neobilirubinsäure 191.
 Neocarminsäure 88.
 Neoxantho-bilirubinsäure 191, 192, 194.
 Neoxantho-bilirubinsäure-methylester 191, 194.
 Nebenniere (Rind) 215.
 Nebennieren 19.
 Neo-phaeoporphyrin a_6 203.
 Nephrobs 56.
 Nephridium 85.
 Nephromium lusitanicum 85.
 Nerium tinctorium 209.
 Netzhaut (Rind, Schaf, Huhn) 215.
 Niere (Rind) 215.
 Nicaragua-Rotholz 150.
 Nitrococussäure 85, 89, 91.
 Nitrosantalin-dimethyläther 95.
 Nopalea coccinellifera 85.
 Norbixin 50, 53.
 β -Norbixin 24, 25.
 Norscoparin 128.
 Nucin 67.
 Nyctanthes arbor tristis 48.
 Nyctanthin 48.
 Ochna alboserrata 168.
 Ochsenzungenwurzel 70.
 Oenin 149.
 Oeninchlorid 148.
 Oleaceae 48.
 Olenlandia umbellata 72.
 Ölsäure 34, 41.
 Ononetin 124.
 Ononin 124.
 Ononis spinosa 124.
 Onospin 124.
 Oocyan 195.
 Ooporphyrin 183, 184.
 Ophidiaster ophidianus 56.
 Opsopyrrol 182, 183, Anm. 6, 187.
 Opsopyrrolcarbonsäure 182, 183, Anm. 6.
 Orange 36, 119.
 Orangen, bittere 120.
 Orcanella 70.
 Orenetto 48.
 Orlean 48.
 Oroberol 164.
 Orobol 164.
 Orobosid 165.
 Orobos tuberosus 164.
 α -Oryzaerubin 175.
 β -Oryzaerubin 175.
 Osyritrin 121.
 Ovarium (Rind) 19, 215.
 — (Kuh) 19.
 Ovocromin 35.
 Ovocoflavin 213, 220, 221.

- Oxochloroporphyrin e₅ 205.
 Oxoniumbase 140.
 Oxoniumsalz 140.
 Oxoporphyrine 204.
 Oxoreaktion 204.
 Oxyanthrachinon-carbon-säure 93.
 Oxyanthrapurpurin 90.
 Oxy-apiin-methyläther 117.
 β-Oxyarylzimtsäuren 106.
 α-Oxycarotin 17, 20.
 β-Oxycarotin 14, 17, 20, 29.
 2-Oxychinoxalin-3-carbon-säure 217.
 Oxychlororaphin 211.
 Oxycocciyaninchlorid 147.
 Oxyccocus macrocarpus 148.
 6-Oxycyanidin 146.
 Oxydationsferment 2.
 — gelbes 213, 219.
 5-Oxy-7-4'-dimethoxy-flavon 113.
 5-Oxy-7-4'-dimethoxy-2-styrylisoflavon 124.
 Oxyflavone 105.
 Oxyflavopurpurin 90.
 (2-Oxy-4-d-glucosidoxyphenyl)-(4-methoxybenzyl)-keton 124.
 Oxy-β-lapachon 68.
 7-Oxy-4'-methoxyflavon 110.
 Oxymethoxy-naphthochinon-carbonsäure 95.
 Oxymethyl-rhodoporphyrinlacton 203.
 2-Oxy-1-4-naphthochinon 66.
 5-Oxy-1-4-naphthochinon 67.
 Oxyphaeoporphyrin 209.
 α-Oxyphenazin 212.
 2-Oxyxanthon 142.

 Paeonia arborea 148.
 Paeonidin 135, 147.
 Paeonie 148.
 Paeoninchlorid 148.
 Paeonol 111.
 Palinurus vulgaris 56.
 Palmitinsäure 33, 34, 41.
 Palmiton 33.
 Palmöl, rotes 19.
 Pampelmuse 114.
 Papaver alpinum 135.
 — nudicaule 135.
 — Phoeas 145.
 Papilionaceae 164, 172.
 Papilionatae 209.
 Pappelknospen 110.
 Pappilichakka 97.
 Paprica 19, 29.
 Parietin 81.
 Parmeliaceae 100, 101.
 Parmelia parietina 71, 75.
 Parmelgelb 81.
 Pate de rocou 53.
 Paxillus atrotomentosus Batsch 63.
 Pecten maximus 58.
 Pectonoxanthin 58.
 Pectunculus glycymeris 58.
 Pelargonidin 134, 135, 143.
 Pelargonium zonale 144.
 Penicillium citrinum 65.
 — spinolosum, Farbstoff aus 61.
 2-3-4-6-4'-Pentamethoxy-chalkon 133.
 ?-?-?-3-4'-Pentamethoxy-flavon 123.
 Pentan-2-2-5-tricarbon-säure 12.
 2-4-6-3'-4'-Pentaoxybenzophenon 120.
 3'-4'-3-5-7-Pentaoxy-6-8-dimethyl-2-3-dihydroflavon 134.
 3-5-7-2'-4'-Pentaoxyflavon 120.
 3-5-7-3'-4'-Pentaoxyflavon 121.
 3-7-3'-4'-5'-Pentaoxyflavon 122.
 5-7-3'-4'-5'-Pentaoxyflavon 120.
 Pentaoxyflavone 120.
 3-5-7-3'-4'-Pentaoxyflavyliumchlorid 135, 144.
 3-5-7-4'-5'-Pentaoxy-3'-methoxyflavyliumchlorid 135, 148.
 Pentaoxy-2-methylanthrachinon 82.
 Pentaoxymethyl-anthranol 167.
 Pentosido-β-glucosid 73.
 Perhydro-astacin 57.
 Perhydrobixin-dimethylester 50.
 Perhydrocrocetin 8, 44, 46, 52.
 Perhydrolutein 31.
 Perhydrolycopin 23, 24.
 Perhydronorbixin 8, 51, 52.
 Perhydronorbixin-diäthylester 51.
 Perhydro-violaxanthin 36, 37.
 Perhydrovitamin A 20, 21, 22.
 Perillaninchlorid 147.
 Perilla ocimoides L. var. crispa Benth. 147.
 Pelargoninchlorid 144.
 Peltogynidin 146.
 Peltogynumarten 135, 146.
 Pé pi lo chou 166.
 Petersilie 112.
 Petunia hybrida 148.
 Petunidin 135, 148.
 Petunidinchlorid 148.
 Petunidin-3-5-diglucosid 148.
 Petunidin-3-monoglucosid 148.
 Peziza aeruginosa 98.
 Pfeffer, spanischer 41.
 Pfingstrose 148.
 Pfirsichblätter 165.
 Pflaume 146.
 Phaeoherbid a 199, 202, 205.
 Phaeoherbide 199, 208.
 Phaeophyceen 38.
 Phaeophytin a 198, 202.
 — b 198.
 Phaeophytine 198.
 Phaeoporphyrin a₅ 203, 204.
 — a₇ 203, 207.
 Phaeoporphyrin-a₇-trimethylester 203.
 Phase, postmortale 28.
 Phasenprobe 206.
 Phenanthren 99.
 Phenanthren-2-carbonsäure 98.
 Phenanthrenfarbstoffe 97.
 2-Phenanthryl-1-butadien 98.
 Phenazin-α-carbonsäureamid 211.
 Phenoltetracarbonsäure 93.
 Phenoxy-fumarsäure 104.
 2-Phenyl-phenopyrylium 134.
 Phloretin 108.
 Phloridzin 108.
 Phoenicein 168.
 Phoenin 168.
 Phycocyan 195.
 Phyco-cyanobilin 195.
 Phyco-erythrin 195.
 Phyco-erythrobilin 195.
 Phyllobomicin 208, 222.
 Phylloerythrin 201, 202, 203, 204, 207, 208.
 Phylloporphyrin 199, 200, 202.
 Phyllopyrrol 182, 183, Anm. 6, 199.

- Phyllopyrrol-carbonsäure 182, 183, Anm. 6.
 Phylloxanthin 38.
 Physalien 5, 34.
 Physalienen 35.
 Physalis Alkekengi 34.
 Physalis Franchetti 34.
 Physalisarten 29.
 Physaliskelche 34.
 Physcion 81, 85.
 Phytochlorin e 199.
 Phytol 4, 25, 196, 197, 198, 199, 201.
 Phytolgehalt 34.
 Phytorhodin g 199.
 Phytoxanthine 27.
 Picofulvin 32.
 Picrocrocin 42, 46, 47.
 Pieris brassicae 177.
 Pieris napi 177.
 Pinastrinsäure 101.
 Pirus Toringo 110.
 Pitti 97.
 Piuri 161.
 Placenta, menschliche 19, 215.
 Placodin 85.
 Placodolsäure 103.
 Platonia insignis Mart. 161.
 Polyenalkohole 7.
 Polyenfarbstoffe 2.
 Polyene, unbekannte 41.
 Polygonin 80.
 Polygonum cuspidatum 80.
 — tinctorium 209.
 Polyporeen 61.
 Polyporsäure 61.
 Polyporus nidulans 61, 62.
 — rutilans 61.
 Polysaccum crassipes 175.
 — pisocarpium 175.
 Porphin 184.
 Porphyrin, K ä m m e r e r s 183, 184.
 Porphyrine 181, 199.
 Porphyrin-monopropion-säuren 186.
 Populus monilifera s. balsamifera 110.
 Potamobus astacus 56.
 Potamogeton natans 39.
 Prato 110, 164.
 Preiselbeere 145, 148.
 — amerikanische 148.
 Primel, klebrige 149.
 — rauhaarige 149.
 Primetin 109.
 Primulaceae 109.
 Primula hirsuta 149.
 — integrifolia 149.
 — modesta Bisset et Moore 109.
 — polyanthus 148.
 Primula sinensis 142, 149.
 — viscosa 149.
 Prodigiosin 180.
 Proteaceae 68.
 Protochlorophyll 208.
 Protocrocin 47.
 Protophaeophytin 208.
 Protoporphyrin 183, 184, 186, 188.
 Protunus puber 56.
 Prunetin 124.
 Prunetol 124.
 Prunicyaninchlorid 146.
 Prunitrin 124.
 Prunus armenica 23.
 — avium 125, 145.
 — domestica 146.
 — emarginata 124.
 — persica 165.
 — serotina 125.
 — serrulata 114.
 — — Lindl. var. albida Makino subv. speciosa Makino 114.
 — spinosa 118, 146.
 — yedoensis 114.
 Prupersin 165.
 Pseudaegle trifoliata Makino 114.
 Pseudoalcanna 70.
 Pseudo-baptigenin 125.
 Pseudo-baptisin 125.
 Pseudobase 140.
 Pseudojonon 24, 197.
 Pseudopurpurin 77.
 Pteria radiator 184.
 — vulgaris 184.
 Pterine 176.
 Pterocarpin 96.
 Pterocarpus indicus 93.
 — marsipium 172.
 — santalinus 93.
 — spp. 97.
 Pterosantalin 94, Anm. 5.
 Pulvinsäure 100, 101.
 Punica granatum 144.
 Punicinchlorid 144.
 Puree 161.
 Puriribaum 127.
 Purpur, antiker 210.
 Purpura aperta (Blainv.) 210.
 — hämostoma 210.
 — lapillus 210.
 Purpurbakterien 208.
 Purpurholz 168.
 Purpurin 73, 76, 77, 88.
 Purpuroxanthin 73, 77.
 Purpuroxanthin-carbon-säure 74.
 Pyocyamin 212.
 Pyran 108.
 1-2-Pyran 100.
 1-4-Pyran 100.
 Pyrazin, Abkömmlinge des 211.
 Pyridin, Abkömmlinge des 210.
 Pyrimidin, Abkömmlinge des 176.
 γ -Pyron 161.
 α -Pyronfarbstoffe 163.
 Pyro-usninsäure 103.
 Pyrrol, Abkömmlinge des 180.
 Pyrroporphyrin 199, 200, 201, 202, 208.
 Piryliumfarbstoffe 134.
 Quebracho colorado 119, 122, 139, 144, 164.
 Quercetagenin 123.
 Quercetin 109, 121.
 Quercetin-monomethyl-äther 122.
 Quercetrin 36.
 Quercimeritrin 121, 123.
 Quercitrin 121.
 Quercitron 109, 121.
 Quercitronextrakt 121.
 Quercus cocifera 88.
 — tinctoria 121.
 Raktapita 97.
 Ranunculaceae 211.
 Ranunculus acer 35, 37.
 — arvensis 35.
 — Steveni Andr. 35.
 Reaktion, Gmelinsche 189, 193.
 red dura 96.
 Red Sorrel 163.
 Reinrose 30.
 Regalecus glesné 58.
 Regianin 67.
 Reis, roter 175.
 Reseda luteola 116.
 Reso-anthocyanine 138, Anm. 2.
 Retinospora plumosa 39.
 Rhabarber, chinesischer 74, 75.
 — indischer 75.
 Rhabarberon 78.
 Rhabarberpflanzen 71.
 Rhabarberwurzel 78, 80.
 Rhamnazin 122.
 Rhamnetin 122, 139.
 Rhamnetinidin 139.
 Rhamnicogenol 167.
 Rhamnicosid 167.
 Rhamnocathartin 80.
 Rhamnoglucosid 80, Anm. 3.

- Rhamnoxanthin 80, Anm. 9.
 Rhamnus amygdalinus 122.
 Rhamnusarten 71, 122.
 Rhamnus cathartica 80, 118, 167.
 — chlorophorus 166.
 — frangula 75, 80.
 — oleides 122.
 — Purshianus 80.
 — saxatilis 122.
 — utilis 166.
 Rhein 74, 83.
 Rheinglucosid 75.
 Rheochrysidin 81.
 Rheochrysin 75, 81.
 Rheopurgarin 75, 76, 81.
 Rheum officinale 75.
 Rheumpflanzen 71.
 Rheum rhaponticum 75, 81.
 Rhizocarpinsäure 169.
 Rhizocarpon geographicum 169.
 Rhizocarpsäure 169.
 Rhizoma Rhei 78.
 Rhizopogon rubescenz Corda 176.
 Rhizopogonsäure 176.
 Rhodin e 199.
 Rhodobacillus palustris Molisch 58.
 Rhodocladonsäure 82.
 Rhodophyscin 85.
 Rhodoporphyrin 199, 200, 202.
 Rhodoporphyrin- γ -carbonsäure 202, 203.
 Rhodoxanthin 5, 14, 35, 39.
 Rhus cotinus 119.
 — rhodanthema 119.
 Rhusarten 123.
 Riesen Kürbis 19.
 Rindergalle 201.
 Rindergallensteine 189.
 Ringelblume 23, 36.
 Rindsleber 214.
 Robinia pseudacacia 112, 118, 122.
 Robinetin 122.
 Robinin 118.
 Rocou 48.
 Rocoubaum 48.
 Rosa canina 22, 30.
 — damascena 30.
 — gallica 145.
 — multiflora 118.
 — rubiginosa 30.
 Rose, rote 121, 142, 145.
 Rosocyanin 61.
 Roßkastanie 30, 36, 121.
 Rotalgen, Chromoproteide der 195.
 Rotbuche 145.
 Rotholz 99.
 Rotholzextrakt 156.
 Rotkohl, Farbstoff des 150.
 Rottlera tinctoria 172.
 Rottlerin 172.
 ψ -Rottlerin 173.
 Rottleron 172.
 Rouge en assiettes 132.
 — en feuilles 132.
 — en tasses 132.
 Ruberythrin säure 72.
 Rubiaceae 71.
 Rubiadin 74.
 Rubiadinglucosid 75.
 Rubiadinmono-1-methyläther 75.
 Rubia munjista 74.
 — siccimensis 74.
 — tinctorum 71.
 Rubierythrin säure 72.
 Rubixanthin 5, 27, 30.
 Rubrocurcumin 61.
 Rubus fruticosus 145.
 Rübe, rote 150.
 Rumex ecclonianus 75.
 — nepalensis 75.
 — obtusifolius 75.
 Ruta graveolens 121.
 Rutaceae 114.
 Rutin 121.
 Safflorcarmin 132.
 Safflor, Farbstoffe des 131.
 Safflorgelb 131.
 Safran 6, 42.
 Safranal 46, 47.
 safran d'Inde 59.
 Sakuranetin 114.
 Sakuranin 114.
 Salmensäure 58.
 Salvia coccinea 144.
 Salvinin 144.
 Salvia patens 147.
 — splendens 144.
 Salvinin 144.
 Sambucin (Alkaloid) 146.
 Sambucinchlorid 146.
 Sambucus canadensis 121.
 — nigra 146.
 Sambucyanin 146.
 Samtfuß 63.
 Sandelholz 93, 96.
 Santalin 71, 97.
 Sapanholz 150.
 Saponaretin 127.
 Saponaria officinalis 127.
 Saponarin 127.
 Sarcinia lutea 58.
 Sarcinin 58.
 Sauerdorn 211.
 Scelerocrystallin 174.
 Sceleroxanthin 174.
 Schafkot 26.
 Scharlachpelargonie 144.
 Schellack 93.
 Schlehenbeere 146.
 Schminkwurzel 70.
 Schwarzdorn 135, 146.
 Schwarzwurzel 22.
 Schwefelpurpurbakterien, Farbstoff der 209.
 Scintamineae 59.
 Scoparein 128.
 Scoparin 128.
 Scopoletin 163.
 Scrophulariaceae 53.
 Scutellaria altissima 116.
 — baicalensis Georgi 111.
 — indica 116.
 Scutellarein 116.
 Scutellareinidin 129.
 Scutellariaceae 116.
 Scutellarin 111, 116.
 — (Wogonin) 111, 116.
 Secalonsäure 174.
 Seespinne 56.
 Seestern 56, 58.
 Seidelbast 163.
 Seidenkokons 26.
 Seidenraupe 208.
 — grüne japanische 222.
 — japanische, Kokons der 36.
 Selaginella 39.
 Semi- α -carotinon 18, 20.
 Semi- β -carotinon 13, 20.
 Senecio Doronicum 33.
 — vernalis 35.
 Sennesblätter 71, 75, 118, 121.
 Sensibilisatoren 181.
 Sequein 168.
 Sequeinol 168.
 Sequoia sempervirens 168.
 Sequoyin 168.
 Serum 19.
 Shesterin 80.
 Shibuol 165.
 Shikizarin 68.
 Shikonin 68.
 Sikhytan 96.
 Sinapis officinalis 36.
 Sklererythrin 174.
 Sklerojodin 174.
 Socotra-Aloe 84.
 Sojabohne 124.
 Sojabohnenart 145.
 Soja hispida 123, 124, 125.
 Solanaceae 41.
 Solanorubin 22.
 Solanum dulcamara 22.

- Solanum Melongena* L.
 var. *esculentum* 147.
Solorina crocea 82.
Solorinsäure 82.
Solorol 83.
Sombresox saurus 20.
Sommeraster 143, 144.
Sonnenblume 30.
Sophora japonica 121.
Sophorin 121.
Soranjee 78, 79.
Sorbus aucuparia 19.
Souchet 59.
Sparteïn 128.
Spantium Scoparium 128.
Spinat 19, 30, 214.
Spindelbaum 33.
Spirographiswürmer 189.
Springkraut 37.
Stearinsäure 34, 41.
Steineiche 88.
Sterkobilin 195.
Stickstoffhaltige Verbindungen 176.
Stictaurin 101.
Stiefmütterchen, gelbes 36.
 — *purpurschwarzes* 142.
Stocklack 92.
Stockrose 149.
Streptothrix corallinus 58.
Styphninsäure 95.
Suberites domuncula 56.
Sumach 121.
Suralpattai 97.
Swertia japonica Makino 162.
Syringa 142.
Syringasäure 136, 149.
Syringidin 135, 148.

Tagetes 30, 33.
 — *patula* 123.
Taiguholz 67.
Talebrasäure 169.
Tamarix africana 122.
 — *gallica* 122.
Tamus communis 22.
Tangeretin 123.
Tannenhonig 214.
Tannin 142.
Taraxacum officinale 37.
Taraxanthin 5, 32, 36, 37.
Taraxanthinester 37.
Taxus baccata 39.
Tecoma ipé 68.
 — *ochracea* 68.
Tecomin 68.
Tectochrysin 110.
Tectoridin 125.
Tectorigenin 125.
Tee 121.

Tee, grüner 20.
Telebolae 175.
Terra merita 59.
 — *orellana* 48.
Terphenyl 61, 63, 65.
Tesu 115.
Tetradeca-hydroazafrin 54.
Tetradeca-hydroazafrinon 54.
Tetrahydrocrocin 44.
Tetrahydronorbixin 50.
1-3-5-8-Tetramethyl-2-4-diäthyl-6-7-dipropionsäureporphin 188.
1-3-5-8-Tetramethyl-6-7-dipropionsäure-porphin 188.
4-8-13-17-Tetramethyleikosan 52.
4-8-13-17-Tetramethyleikosandisäure-(1-20)-diäthylester 51.
2-6-11-15-Tetramethylhexadecan 43.
2-6-11-15-Tetramethylhexadecan-1-18-diol-diäthyläther 46.
3-7-12-16-Tetramethyloctadecan-1-18-dial 51.
Tetramethylshibuol 165.
1-3-5-7-Tetramethyl-2-4-6-8-tetraäthylporphin 185.
1-3-5-8-Tetramethyl-2-4-6-7-tetraäthylporphin 185.
1-4-5-8-Tetramethyl-2-3-6-7-tetraäthylporphin 185.
1-4-6-7-Tetramethyl-2-3-5-8-tetraäthylporphin 185.
1-3-5-7-Tetramethyl-2-4-6-8-tetrapropionsäureporphyrin 186.
Tetramethyl-triaethylporphinmonopropionsäuren 200.
Tetranitroapigenin 127.
Tetraoxyanthrachinon 175.
2-Tetra-oxybutyl-chinoxalin 219.
3-5-7-4'-Tetraoxy-3'-5'-dimethoxyflavyliumchlorid 135, 148.
2-4-2'-4'-Tetraoxydiphenyl 174.
5-7-3'-4'-Tetraoxyflavanon 119.
Tetraoxyflavanone 116.
3-5-7-2'-Tetraoxyflavon 117.

3-5-7-4'-Tetraoxyflavon 118.
3-7-3'-4'-Tetraoxyflavon 119.
5-6-7-4'-Tetraoxyflavon 116.
5-7-2'-4'-Tetraoxyflavon 117.
5-7-3'-4'-Tetraoxyflavon 116.
Tetraoxyflavone 116.
3-5-7-4'-Tetraoxy-flavyliumchlorid 135, 143.
Tetraoxy-indeno-chroman 131.
3-5-7-4'-Tetraoxy-3'-methoxyflavyliumchlorid 135, 147.
Tetraoxy-methoxy-2-methylanthrachinon 82.
Tetraoxymethyl-anthrachinon 93.
1-4-5-8-Tetraoxy-2-methylanthrachinon 78.
1-3-5-8-Tetraoxy-β-oxy-methylanthrachinon 78.
Tetraoxyphenyl-naphthochinon 164.
Tetraoxyxanthon 118.
Tetronerythrin 56.
Teucrium Chamaedrys 116.
Thelephora caryophyllea Schaeff. 97.
 — *crustacea* Schum 97.
 — *flabelliformis* Fr. 97.
 — *intybacea* Pers. 97.
 — *laciniata* Pers. 97.
 — *palmata* 97.
 — *terrestris* Ehrh. 97.
Telephorsäure 71, 97.
Thiophaminsäure 169.
Thiophansäure 169.
Thuja orientalis 39.
Tokioviolett 68.
Toluol 8, 15, 25, 33, 46, 49, 53.
m-Toluylsäure 8, 49, 53, 54.
m-Toluylsäure-methylester 49.
Tomate 6, 22.
 — *grüne* 26.
 — *purpurne* 23.
 — *rote* 23.
Tomatenkonserven 25.
Tomatenmark 214.
Tomatenstengel 121.
Toringin 110.
Torula rubra 58.
Torulin 58.

- Toxoflavin 213, 221.
 To-Yaku 162.
 Tragopogon pratensis 36.
 Trauben, blaue 148.
 Triacetyl-leuko-muscarin 65.
 Triacetylshikonin 69.
 Triacetyl-thelephorsäure 98.
 Tricetin 120.
 Tricin 120.
 Tricycloacetin 8, 46.
 Trifolin 164.
 Trifolitin 164.
 Trifolium incarnatum 110, 121.
 — pratense 110, 164.
 6-4'-5'-Trimethoxy-5-7-3'-trioxy-isoflavin 126.
 Trimethyl-anhydrobrasilin 154.
 Trimethyl-anhydrobrasilin 155.
 2-6-10-Trimethyl-14-äthynyl-pentadecanol-(14) 198.
 4-3'-5'-Trimethyl-3-äthyl-5-brom-4'-propion-säurepyrromethenbromid 190.
 Trimethylbrasilin 152, 154, 157.
 Trimethylbrasilon 152, 154, 157.
 Trimethyl-desoxybrasilin 154.
 2-6-10-Trimethyl-dodecyl-10-ol-(12) 198.
 2-6-10-Trimethyl-dodecyl-bromid-(12) 198.
 6-7-9-Trimethyl-iso-allo-xanthin 218.
 1-4-8-Trimethyl-octa-tetraen-1-8-dicarbon-säure-dimethylester 46.
 2-6-10-Trimethyl-14-pentadecanol 197, 198.
 2-6-10-Trimethyl-pentadecyl-10-ol-(14) 198.
 Trimethylpyrrolcarbon-säure 190.
 2-6-10-Trimethyl-14-vinyl-pentadecanol-(14) 198.
 2-3-6-Trioxyacetophenon 110.
 2-4-4'-Trioxychalkon 111.
 5-7-4'-Trioxy-3'-5'-dimethoxyflavin 120.
 4-3'-6'-Trioxydiphenyl 98.
 Trioxyflanole 111.
 5-7-4'-Trioxyflavanon 113.
 7-3'-4'-Trioxyflavanon 115.
 3-5-7-Trioxyflavin 113.
 5-6-7-Trioxyflavin 111.
 5-7-4'-Trioxyflavin 111.
 Trioxyflavone 111.
 5-7-4'-Trioxyflavylium-chlorid 136, 143.
 5-7-4'-Trioxy-isoflavin 124.
 1-5-8-Trioxy- β -methoxy-anthrachinon 78, Anm. 2.
 3-5-7-Trioxy-4'-methoxyflavin 119.
 5-7-3'-Trioxy-4'-methoxyflavanon 119.
 5-7-3'-Trioxy-4'-methoxyflavin 116.
 5-7-4'-Trioxy-3'-methoxyflavin 117.
 3-5-8-Trioxy-methylanthrachinon 78.
 1-5-6-Trioxy-2-methylanthrachinon 79.
 4-5-7-Trioxy-2-methylanthrachinon 80, 82.
 4-5-8-Trioxy-2-methylanthrachinon 78.
 Trioxymethyl-anthracinon-methyläther 80.
 Trioxymethyl-naphthochinon 69.
 1-4-8-Trioxynaphthalin 67.
 4-5-8-Trioxy-2-oxymethylanthrachinon 78, Anm. 1.
 3-5-4'-Trioxy-7-3'-5'-trimethoxy-flavylium-chlorid 135, 149.
 Triphenylmethanfarbstoffe, Carbinolbase der 140.
 Triticosporin 78.
 Triticum dicoccum 120.
 Trüffel, wilde 176.
 Tsuyukusa 147.
 Turacin 184.
 Turmeric 59.
 Tussilago farfara 37.
 Typha angustata 121.
 Umbelliferaceae 121.
 Uncaria gambir 126.
 Urobilin 189, 192, 195.
 Urobilinogen 189, 192.
 Urochrom 214.
 Uroflavin 213, 221.
 Uroporphyrin 183, 184, 186.
 Usnea barbata 103.
 Usneaceae 100, 101.
 Usneol 102.
 Usnetinsäure 103.
 Usnetinsäure 102.
 Unsinsäure 101.
 Uteroverdin 194.
 Vaccinium macrocarpum 148.
 — Myrtillus 149.
 — Vitis Idaea 145, 147.
 Venezianer Scharlach 88.
 Ventilagin 71, 97.
 Ventilago madraspatana 80, 97.
 Verbindungen, heterocyclische 99.
 — sauerstoffhaltige 99.
 Verdoporphyrin 199, 200.
 Vergilbungsprozeß 27.
 Vermillon americanum 129.
 Vespa crabro 177, 179.
 — germanica 177, 179.
 — vulgaris 177, 179.
 Vicinchlorid 147.
 Viocellin 221.
 Violaninchlorid 147.
 Violaquercitrin 121.
 Viola tricolor 36, 147.
 Violaxanthin 5, 28, 32, 36, 37, 38.
 Vitamin A 2, 15, 20, 22, 29.
 — B₂ 2, 212.
 Vitellolutein 56.
 Vitellorubin 56.
 Vitexin 127.
 Vitex littoralis 127.
 Vogelbeeren 19.
 Vogeleierschalen, Farbstoff der 195.
 Vorderlappen (Rind) 215.
 Vulpinsäure 99, 100, 101.
 Walderdbeere 144.
 Waras 170.
 Wars 170.
 Wassermelone 23.
 Wau 109, 116.
 Wauextrakt 116.
 Wegedornen 122.
 Weinblätter 142.
 Weinfarbstoff 149.
 Weinlaub 121.
 Wein, wilder 149.
 Weißwein 214.
 Wespen 176, 177, 179.
 Wicken, dunkelweinrote 147.
 — scharlachrote 147.
 Wiesenklees 30.
 Winteraster 144.
 Winterspinat 150.
 Wogonin 111.
 Wogonin 111.
 Wongsy 48.
 Wurrus 170.

- Xanthobilirubinsäure 190.
Xanthobilirubinsäure,
analytische 190.
Xanthocarin 10.
Xanthocymus ovalifolia
129.
Xanthomicrol 165.
Xanthon 100, 161.
Xanthonfarbstoffe 100,
161.
Xanthophyll 8, 34, 35, 36.
— als Name 26.
— β 35.
Xanthophyll L 31.
— rotes 39.
— von Tswett 31.
- Xanthophyll Y 36.
Xanthophylle 26, 196.
Xanthophyllester 26.
Xanthophyll-monoester
31.
Xanthopterin 176.
Xanthopurpurin 73.
Xanthoraphin 211.
Xanthorhamnetin 122.
Xanthoxylum flavum 168.
Xylindein 71, 98.
Xylindeinsäure-dimethyl-
ester 99.
m-Xylol 8, 15, 25, 33, 42,
46, 49, 53, 54.
Xylylen-o-diamine 220.
- Yellow Cedar 119.
Yerba Buena 165.
— Santa 117.
- Zaunrübe 23.
Zea mays 33.
Zeaxanthin 5, 29, 30, 32,
33, 34, 35, 37, 39, 41,
42.
Zeaxanthin-mono-pal-
mitinsäureester 34.
Zoonerythrin 56.
Zwiebelschalen 121.
-