

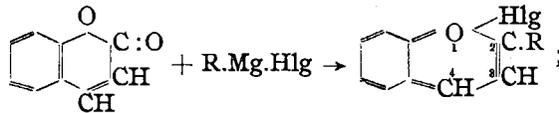
**378. Richard Willstätter, László Zechmeister und Wilhelm Kindler†: Synthese des Pelargonidins und Cyanidins<sup>1)</sup>.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. in München.]

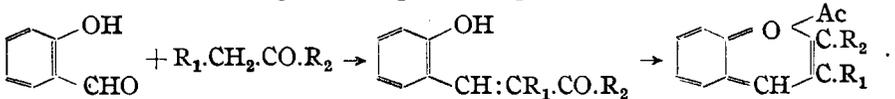
(Eingegangen am 9. Oktober 1924.)

Untersuchungen über den Abbau der Anthocyanidine in der Alkalischmelze<sup>2)</sup> und über die Reduktion des Quercetins in saurer Lösung<sup>3)</sup> haben den Zusammenhang zwischen Flavonol-Farbstoffen und Anthocyanen klargelegt. Für die Synthese der letzteren waren danach die Wege vorgezeichnet durch die bedeutende Arbeit von H. Decker und Th. v. Fellenberg<sup>4)</sup> „Über Phenopyrylium und höhere homologe und isologe Pyryliumringe“. Zwei Methoden waren für die Synthese der Pyrylium-Derivate gegeben, nämlich:

1. die Anlagerung von Magnesium-arylhalogeniden an Cumarine:



2. die Kondensation von *o*-Oxy-benzaldehyden mit Aldehyden und Ketonen und darauffolgende Ringschließung:



Von diesen beiden Wegen haben wir, trotzdem die Erfahrungen von Decker und v. Fellenberg wenig dazu ermutigten, zunächst die Reaktion eines Cumarins mit Magnesium-arylhalogeniden vorgezogen, da sie von einem zweckmäßig gewählten Cumarin aus allein durch Abänderung des Aryls der Grignardschen Verbindung zu einer Reihe von Anthocyanidinen zu führen versprach.

Die besondere Aufgabe für die Synthese der Blütenfarbstoffe liegt in der Einführung des Hydroxyls in die Stellung 3 des Pyrylium-Kernes, wofür es noch keine gute Methode gibt. Die bisher bekannten Anthocyanidine enthalten alle dieses Hydroxyl; sie stehen zu den einfacheren Phenyl-benzopyrylium- (oder Flavilylium-) Verbindungen in demselben Verhältnis wie die Flavonole zu den Flavonen. Gerade die Einführung des Flavonol-Hydroxyls hat bei der Synthese der natürlichen gelben Beizenfarbstoffe, die den schönen Arbeiten von St. v. Kostanecki und seinen Schülern gelungen ist, eine besondere Schwierigkeit geboten. Aus den Dihydroverbindungen der Flavone, den Flavanonen, die als Zwischenprodukte

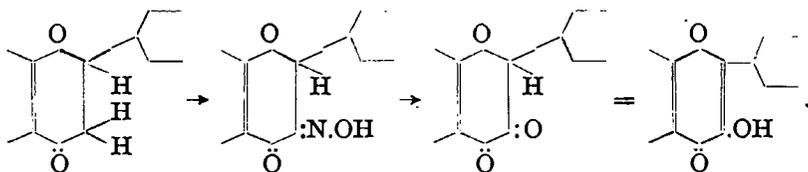
<sup>1)</sup> Über die eine der beiden Synthesen, die des Pelargonidins, wurde der Preuß. Akad. d. Wissensch. berichtet in der Sitzung vom 30. Juli 1914; vergl. R. Willstätter und L. Zechmeister, Sitzungsber. 1914, 886 und C. 1914, II 1359. Der zweite Teil, die Synthese des Cyanidins, wurde in der Math.-phys. Kl. der Bayer. Akad. d. Wissensch. und in der Münchn. Chem. Ges. im Jahre 1920 vorgetragen.

<sup>2)</sup> R. Willstätter, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1914, 402 und C. 1914, II 1356; R. Willstätter und H. Mallison, A. 408, 15 [1914/15].

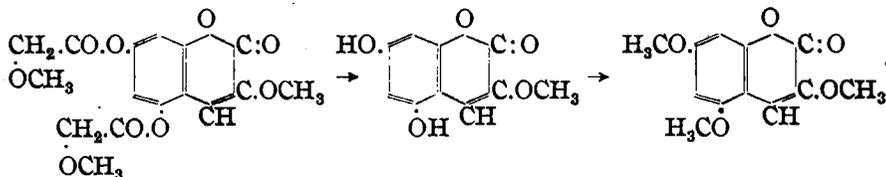
<sup>3)</sup> R. Willstätter und H. Mallison, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1914, 769 und C. 1914, II 1358.

<sup>4)</sup> A. 356, 281 [1907] und 364, 1 [1908].

der Synthese erhalten wurden, gingen die Flavonole hervor<sup>5)</sup> durch Nitrosierung mit salpetriger Säure und hydrolytische Spaltung der Isonitroso-derivate, also nach dem alten Verfahren der Umwandlung von Ketonen in  $\alpha$ -Diketone. Die Flavonol-Formel ist nämlich als eine besondere Schreibweise, als Enolform, von  $\alpha$ -Diketonen des Flavans zu verstehen.



Unsere Methode für die Einführung des Hydroxyls in den Pyrylium-Kern besteht hingegen in der Anwendung von Glykolsäure, deren alkohol. Hydroxyl durch ein Methyl geschützt ist, zur Cumarin-Synthese. In Übereinstimmung mit alten Erfahrungen<sup>6)</sup> über den Verlauf der Perkinischen Synthese zeigt es sich, daß die Methoxy-essigsäure hinsichtlich der Kondensationsfähigkeit ihres Methylens nicht hinter der Essigsäure zurücksteht. Die Cumarin-Bildung wird dadurch besonders glatt, daß wir auch als Kondensationsmittel die Methoxy-essigsäure in der Form ihres Anhydrids anwenden. Das Kondensationsprodukt des Phloroglucin-aldehyds besteht dann aus einer einheitlichen Verbindung, dem Di-methoxyacetyloxy-methoxy-cumarin, das durch Entacetylierung mit verd. Alkalilauge und Methylierung mit Diazo-methan zweckmäßig umgeformt wird:

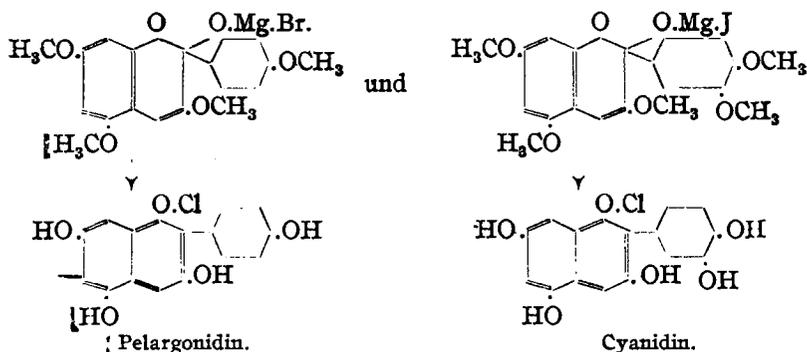


Das Trimethoxy-cumarin verbindet sich mit Phenol und mit Brenzcatechin, die in Form von Magnesiumverbindungen des 4-Brom-anisols und 4-Jod-veratrols zur Reaktion gebracht werden, zu den Methyläthern der Tetra- und Pentaoxy-pyrylium-Verbindungen, und daraus gehen bei der Entmethylierung mit Jodwasserstoffsäure die freien Anthocyanidine hervor.

Die Oxyphenyl-Verbindung wurde mit dem Pelargonidin identifiziert, das aus den Anthocyanen der Pelargonie, Dahlie, Aster u. a. erhalten worden ist, die *o*-Dioxyphenyl-Verbindung war identisch mit dem Cyanidin, der zuckerfreien Komponente der Farbstoffe aus Kornblume, Rose, Mohn, Preiselbeere und vielen anderen Blüten und Früchten.

<sup>5)</sup> St. v. Kostanecki, V. Lampe und J. Tambor, B. **37**, 784, 1402, 2096, 2803 [1904] und B. **39**, 625 [1906].

<sup>6)</sup> vergl. beispielsweise die Kondensationen der Phenoxy-essigsäure nach A. Ogliaro, G. **10**, 481 [1880] und der Chlor-essigsäure nach J. Plöchl, B. **15**, 1945 [1882].



### Beschreibung der Versuche.

5,7-Di-methoxyacetyloxy-3-methoxy-cumarin,  $C_{16}H_{16}O_9$ .

Zur Bildung des Dioxy-methoxy-cumarins, wobei zugleich Acetylierung seiner beiden freien Hydroxyle stattfindet, erhitzen wir Phloroglucin-aldehyd (25 g) mit 3 Molen methoxy-essigsäuren Natriums (55 g) und mit überschüssigem Methoxyessigsäure-anhydrid (200 g, d. i.  $7\frac{1}{2}$  Mole) 4–5 Stdn. auf eine Badtemperatur von  $150-155^{\circ}$ ; dieses Anhydrid, eine Flüssigkeit von Sdp.<sub>20</sub>  $124-128^{\circ}$ , war durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Natriumsalz der Säure gewonnen.

Das Kondensationsprodukt erstarrt beim Erkalten krystallinisch; durch Verreiben mit Eiswasser wird unverändertes Anhydrid hydrolysiert und durch wiederholtes Auslaugen mit heißem Wasser das beigemischte Acetat entfernt. Dann krystallisiert man die Substanz, die in Wasser und in Äther fast unlöslich und in Alkohol auch in der Wärme löslich ist, aus etwa 6 l absol. Alkohol oder leichter aus Chloroform um. Sie krystallisiert in langen, farblosen Prismen vom Schmp.  $170-171^{\circ}$  (korr.); die Ausbeute an umkryst. Substanz betrug 72% d. Th.

0,2520 g Subst.: 0,5037 g  $CO_2$ , 0,1053 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{16}O_9$ . Ber. C 54,52, H 4,58. Gef. C 54,51, H 4,68.

5,7-Dioxy-3-methoxy-cumarin,  $C_{10}H_8O_5$ .

Die Krystalle der Acetylverbindung färben sich beim Übergießen mit Natronlauge gelb und gehen allmählich mit intensiv gelber Farbe in Lösung. Dann verblaßt das Gelb und es bleibt nur die bräunliche Färbung einer alkalischen Phenol-Lösung bestehen. Bei dieser Reaktion findet zunächst, und zwar sehr schnell, die Ablösung der beiden Methoxyacetyl-Gruppen statt; sodann wird das Lacton aufgespalten, aber beim Ansäuern bildet es sich sofort aus der Oxy-säure zurück.

Wir ließen auf 15 g feingepulverte Diacetylverbindung einen Liter *n*-NaOH einwirken und schüttelten etwa 45 Min., bis die Lösung klar war. Beim Ansäuern fiel die neue Substanz in dünnen Prismen aus. Sie wurde aus Wasser, worin sie in der Hitze leicht, kalt viel schwerer löslich ist, umkrystallisiert. Dabei beobachtete man zwei verschiedene Krystallformen, Prismen und rhombenförmige Täfelchen. In Alkohol ist das Cumarin in der Kälte ziemlich leicht, in der Wärme leicht löslich, in Äther und Benzol schwer. Von verd. Alkalien wird es sofort mit schön gelber Farbe gelöst, die in einigen Minuten verblaßt. Schmp.  $280-285^{\circ}$  (unt. Zers., die zuvor beginnt).

o.1998 g Sbst. verloren zum großen Teil im Exsiccator, vollständig bei 100° 0.0287 g  
 $C_{10}H_8O_5 + 2 H_2O$ . Ber. 2  $H_2O$  14.76. Gef.  $H_2O$  14.36.

o.1634 g Sbst.: 0.3460 g  $CO_2$ , 0.0576 g  $H_2O$ .  
 $C_{10}H_8O_5$ . Ber. C 57.67, H 3.88. Gef. C 57.75, H 3.94.

### 3.5.7-Trimethoxy-cumarin, $C_{12}H_{12}O_5$ .

Da für die Methylierung in ätherischer Lösung die Löslichkeit der Dioxyverbindung nicht hinreicht, lösen wir die bei 100° getrocknete Substanz in Aceton (4 g in 170 ccm) und vermischen sie mit einem Überschuß, nämlich mit 100 g, von 4-proz. ätherischer Diazomethan-Lösung. Die heftige Reaktion wird durch Kühlung mit Eiswasser gemäßigt. In  $\frac{1}{2}$  Stde. beginnt der Methyläther reichlich auszukristallisieren (Ausbeute 3.8 g). Er unterscheidet sich durch seine Indifferenz gegen Alkalilauge in der Kälte von den beiden oben beschriebenen Cumarinen, von denen das erstere den gleichen Schmelzpunkt hat wie die Trimethylverbindung. Diese wird erst in der Wärme und ohne Farberscheinung von Natronlauge gelöst, indem sich die Lacton-Bindung öffnet.

Das Trimethoxy-cumarin ist in heißem Alkohol leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich und läßt sich daraus gut umkristallisieren; in Äther ist es ziemlich schwer, in Benzol sehr leicht löslich. Es bildet Prismen und längliche rechteckige Täfelchen vom Schmp. 171—172° (korr.).

o.1763 g Sbst.: 0.3958 g  $CO_2$ , 0.0844 g  $H_2O$ . — o.1340 g Sbst.: 0.3966 g AgJ (nach Zeisel).

$C_{12}H_{12}O_5$ . Ber. C 60.99, H 5.12, 3  $OCH_3$  39.4. Gef. C 61.23, H 5.36,  $OCH_3$  39.1.

### Reaktion mit *p*-Brom-anisol-Magnesium.

Bei der Einwirkung von Alkyl-magnesiumhalogeniden auf Cumarin haben H. Decker und Th. v. Fellenberg<sup>7)</sup> es für wesentlich gehalten, die übliche Ausführung der Grignardschen Reaktion abzuändern, nämlich zu einem Überschuß des Lactons die Magnesiumverbindung tropfenweise einzuführen. Das Reaktionsprodukt wurde in der Form seines Eisenchlorid-Doppelsalzes gewonnen. Die Ergebnisse waren aber so ungünstig, daß Decker die Methode verlassen hat.

Wir erzielen im vorliegenden Fall einen überraschend glatten Verlauf der Reaktion, ohne der von Decker und v. Fellenberg angegebenen Versuchsanordnung zu folgen; im Gegenteil wenden wir das Grignardsche Reagens im Überschuß an, nämlich etwa das Dreifache der molaren Menge.

Die Grignardsche Lösung wurde aus 3.75 g *p*-Brom-anisol in 60 ccm Äther mit überschüssigem Magnesium bereitet, dessen Reaktion wir durch reichlichen Zusatz von Jod einleiteten. Die gebildete Lösung wurde von unangegriffenem Magnesium dekantiert, mit Benzol auf 100 ccm verdünnt und in einer Stöpselflasche zur Lösung von 1 g des Cumarins in 200 ccm Benzol hinzugefügt. Dabei entstand eine blaßgelbe Ausscheidung, und die Reaktion war in einigen Minuten beendet. Das Produkt, eine Magnesiumverbindung der Pseudobase, verwandelte sich bei der Einwirkung von Mineralsäuren rasch in Oxoniumsalz, z. B. bei kräftigem Schütteln mit (35 ccm) 20-proz. Salzsäure. In der wäßrigen Schicht zeigte sich sofort Rotfärbung, in den folgenden Sekunden wurde die Flüssigkeit dunkelrot. Um das organische Lösungsmittel zu entfernen, fügten wir noch Äther hinzu, dekantierten die

<sup>7)</sup> A. 356, 295 [1907].

ätherische Schicht und wiederholten dies einige Male. Währenddessen krystallisierte aus der Säure das Farbsalz in Garben langer Prismen, die unter dem Mikroskop bläulichrot erschienen. Der Äther wurde an der Pumpe verjagt und das Chlorid auf dem Filter mit Salzsäure gewaschen; die Substanz behielt dabei einen bedeutenden Magnesium-Gehalt. Die Ausbeute betrug 0.8–1 g Farbstoff, etwa 60% d. Th.

Das Salz des Pelargonidin-äthers ist in verd. Salzsäure, schon in 1-proz., in der Kälte fast unlöslich, beim Erwärmen ziemlich leicht löslich; auf Zusatz von konz. Salzsäure krystallisiert es in schönen, dünnen Prismen wieder aus. In warmem Alkohol und in Amylalkohol löst es sich leicht mit roter, und zwar viel mehr gelbstichiger Farbe als Pelargonidinchlorid. Bei der Einwirkung von Wasser, noch leichter von Natriumcarbonat, erleidet das Chlorid die Isomerisation zur Pseudobase wie die Anthocyanidine; beim Übergießen mit Wasser wird die Substanz violett, und ein Teil geht in Lösung. Diese ist ziemlich hell und wird beim Erwärmen farblos. Auf Zusatz von Säure kehrt die orangefarbene Farbe zurück.

#### Pelargonidin.

Nach längerem Erhitzen des rohen Methyläthers mit Jodwasserstoffsäure krystallisierte der Farbstoff nur in geringer Menge aus, und die Präparate unserer ersten Versuche unterschieden sich nach der Umwandlung in Chlorid im Verhalten gegen Wasser vom Pelargonidin. Sie wurden damit allmählich blauviolett und gingen zum Teil mit derselben Farbe in Lösung. Ähnliches ließ sich auch am natürlichen Pelargonidin nach längerem Kochen mit Jodwasserstoff beobachten. Als aber die Behandlung mit Jodwasserstoffsäure tunlichst abgekürzt wurde, ist es gelungen, das synthetische Präparat in demselben Zustand der Reinheit zu gewinnen wie den natürlichen Farbstoff und in allen Merkmalen bei direktem Vergleich mit ihm übereinstimmend<sup>8)</sup>.

Wir erhitzen 0.7 g Tetramethylverbindung mit 40 ccm Jodwasserstoffsäure (D. 1.7) unter Zusatz von 6 g Phenol 10 Min. im offenen Kölbchen des Apparates für die Methoxyl-Bestimmung zu lebhaftem Sieden. Dann erst verbanden wir den Kolben mit dem Kühler und der Vorlage und erhitzen weitere 20–25 Min. unter Durchleiten von Kohlensäure, bis die vorgelegte Silberlösung klar geworden. Nach dem Erkalten krystallisierten 0.2 g Hydrojodid aus in dicken Prismen und Täfelchen, die unter dem Mikroskop gelbbraun waren. Wir verwandelten dieses Salz in das Chlorid, indem wir es in Alkohol unter Zusatz von etwas Chlorwasserstoff lösten und mit gefällttem Chlorsilber schüttelten. Das Filtrat wurde mit einem Drittel Volumen 7-proz. Salzsäure vermischt; beim Verdampfen des Alkohols auf dem Wasserbade bildete das Farbsalz eine einheitliche Krystallisation in einer für Pelargonidinchlorid charakteristischen Form<sup>9)</sup>, in rotbraunen, derben, oft gerade abgeschnittenen, vierseitigen Prismen.

Das Chlorid läßt sich, wie es beim Pelargonidin gefunden worden ist, erst bei 100° im Hochvakuum vollständig entwässern; es wird dabei dunkelbraun und sehr hygroskopisch.

<sup>8)</sup> Beschreibung des Pelargonidins: R. Willstätter und E. K. Bolton, A. 408, 42, und zwar 56 [1914/15]; A. 412, 113, und zwar 132 [1916]; R. Willstätter und Ch. L. Burdick, A. 412, 149, und zwar 163 [1916].

<sup>9)</sup> vergl. die Fig. bei R. Willstätter und Ch. L. Burdick „Über zwei Anthocyane der Sommeraster“, A. 412, 149, und zwar 163 [1916].

0.1043 g Sbst. verloren bei 105° 0.0044 g. — 4.734 mg Sbst.: 1.962 mg AgCl (nach Pregl).

$C_{18}H_{11}O_6Cl + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  5.55, Cl 10.93. Gef.  $H_2O$  4.23, Cl 10.25.

0.0969 g Sbst. (wasserfrei): 0.2076 g  $CO_2$ , 0.0349 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{11}O_6Cl$ . Ber. C 58.72, H 3.62. Gef. C 58.43, H 4.03<sup>10)</sup>.

Das synthetische Pelargonidinchlorid löst sich wie das natürliche in Wasser in der Kälte beträchtlich, in der Wärme leicht mit dunkelgelbroter Farbe. In verd. Salzsäure und Schwefelsäure ist es in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich. Auch in Alkohol löst es sich sehr leicht, und zwar schön violettstichig rot; auf Zusatz von viel heißem Wasser erfolgt ohne Bildung eines Niederschlags die Isomerisation zur Pseudobase. Die amyloalkohol. Lösung wird beim Schütteln mit Natriumacetat violett, und sie gibt an Natriumcarbonat die Substanz mit blauer Farbe ab. Eine charakteristische Eisenchlorid-Reaktion zeigt die Substanz nicht.

Auch der Vergleich der Absorptionsspektren, den wir mit Lösungen von je 7 mg Chlorhydrat in 50 ccm Alkohol vornahmen, bestätigte die Identität.

		Synthet. Farbstoff	Natürl. Farbstoff
2.5-mm-Schicht	Band I	578..569—490..482	579..569—491..483
2.5- „ - „	„ II	448..440—	448..442—
5- „ - „	„ I	584..574—473.	588..576—471.
5- „ - „	„ II	448—	448—

#### Reaktion mit 4-Jod-veratrol-Magnesium.

Die Synthese ergab in diesem zweiten Fall schlechte Ausbeute, weil sich das Magnesium mit dem Jod-veratrol zu träge und unvollständig umsetzte, auch bei Anwendung von gut aktiviertem Metall, von höherer Temperatur und längerer Einwirkungszeit.

3.3 g 4-Jod-veratrol wurden mit Anisol (7 g) und Äther (1 g) verdünnt und mit überschüssigem aktiviertem Magnesium 1 $\frac{1}{2}$  Stdn. in gelindem Sieden erhalten. Schon bald entstand ein gelblicher Niederschlag, der sich an der Glaswand absetzte und der auch die Oberfläche des Magnesiums verklebte. Die Suspension der Magnesiumverbindung wurde vom Metall abgegossen und dieses zweimal mit Anisol nachgewaschen. Dann fügten wir das in 60 ccm Benzol gelöste Trimethoxy-cumarin (0.3 g) hinzu, das unter Bildung einer gelb gefärbten Carbinol-Magnesiumverbindung reagierte. Nach einer Viertelstunde wurde das Additionsprodukt unter kräftigem Schütteln mit 20-proz. Salzsäure (12 ccm) versetzt. Die Säureschicht färbte sich dunkelrot und begann schon in der ersten Minute Farbsalz auszuscheiden. Nach zwei-stündigem Schütteln wurde die Benzolschicht abgehoben und ihre letzten Anteile durch wiederholtes Versetzen mit Äther und Dekantieren beseitigt. Den Cyanidinäther, ein dunkelrotes Pulver, verarbeiteten wir ohne Reinigung.

Das Salz des Methyläthers löst sich in 0.5-proz. Salzsäure mit ähnlicher Farbe wie Cyanidin, aber leichter als dieses; in 0.1-proz. alkohol. Chlorwasserstoffsäure ist die Farbe weniger bläustichig, auch in reinem warmem Alkohol mehr gelbstichig als bei Cyanidin. In wässriger Lösung isomerisiert sich der Methyläther beim Erwärmen leicht zur Pseudobase, die mit verd. Salzsäure schon in der Kälte Farbsalz zurückbildet. Besonders rasch erfolgt

<sup>10)</sup> Die hygroskopische Substanz, aus dem Trocknungskölbchen in das Schiffchen gewogen, hat in diesem etwas Wasser angezogen. Dasselbe war bei der Analyse des Cyanidins der Fall.

die Verwandlung in Pseudobase in Amylalkohol. Lösung. Vom Cyanidin unterscheidet sich der Methyläther durch die violette Färbung (bei Cyanidin rein blau), die seine alkohol. Lösung mit Soda gibt.

#### Cyanidin.

Vom rohen Methyläther wurden 0.4 g mit 6 g Phenol auf 100° erwärmt und dann mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure (D. 1.7) im Zeiselschen Apparate unter Durchleiten von Kohlensäure erhitzt ( $1\frac{1}{2}$  Stdn.), bis die vorgelegte Silberlösung klar geworden. Beim Stehen in der Kälte schied sich das schon von Willstätter und Th. J. Nolan<sup>11)</sup> beschriebene jodwasserstoffsäure Salz ab als einheitliche Krystallisation prächtig metallglänzender, schiefwinkliger Täfelchen, die in der Durchsicht braune bis rotbraune Farbe zeigten. Das Jodid verwandelten wir durch Behandeln in alkohol. Lösung mit gefälltem Chlorsilber bei Gegenwart von etwas Chlorwasserstoff in das salzsaure Salz und schiedenes dasselbe aus dem Filtrat durch Versetzen mit 7-proz. Salzsäure und Abdampfen des Alkohols ab. Durch wiederholtes Auflösen in siedendem Alkohol, Vermischen mit dem gleichen Volumen 7-proz. Salzsäure und Verdampfen des Alkohols wurde das Salz umkrystallisiert und in 4 mm langen, braunroten Nadeln, mitunter in haarfeinen, gebogenen, und besonders in langgezogenen, rhombenförmigen Blättchen<sup>12)</sup> erhalten.

Das synthetische Präparat wies den charakteristischen Gehalt an Krystallwasser auf, das erst im Hochvakuum bei 100° abgegeben wird.

0.1232 g Sbst. verloren 0.0073 g.

$C_{18}H_{11}O_8Cl + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  5.29. Gef.  $H_2O$  5.92.

0.0596 g Sbst. (wasserfrei): 0.1225 g  $CO_2$ , 0.0209 g  $H_2O$ . — 0.0530 g Sbst. (wasserfrei): 0.0226 g AgCl.

$C_{18}H_{11}O_8Cl$ . Ber. C 55.81, H 3.44, Cl 11.01. Gef. C 56.06, H 3.92, Cl 10.55.

Das Produkt der Synthese verglichen wir in allen Reaktionen<sup>13)</sup> und auch im Absorptionsspektrum der alkoholischen Lösung mit Präparaten aus Kornblumen- und Rosen-Anthocyan und fanden die Übereinstimmung vollkommen, auch in Bezug auf die Reinheit. Von den für die Identifizierung wichtigen Merkmale seien einige hervorgehoben. Das synthetische Präparat löst sich in Wasser nicht, in kalter 1-proz. Salzsäure sehr schwer, in Alkohol schon in der Kälte sehr leicht. Die prächtig violette alkohol. Lösung schlägt mit Soda in reines Blau um. Beim Verdünnen der alkohol. Lösung mit Wasser und Erhitzen erfolgt Entfärbung durch die Isomerisation zur Pseudobase, die nicht beim Ansäuern, sondern erst beim Erwärmen mit Säure das Farbsalz zurückbildet.

<sup>11)</sup> A. 408, 144 [1914/15].

<sup>12)</sup> übereinstimmend mit den Figuren: A. 401, 227 und besonders 412, 247.

<sup>13)</sup> Beschreibung des Cyanidins: R. Willstätter und A. Everest, A. 401, 189, und zwar 227 [1913]; R. Willstätter und Th. J. Nolan, A. 408, 1, und zwar 12 und 408, 136, und zwar 144 [1914/15]; R. Willstätter und H. Mallison, A. 412, 15, und zwar 38 [1914/15]; R. Willstätter und J. Weil, A. 412, 231, und zwar 246 [1916].