

Flüssigkeit, wird i. Vak. destilliert. Die 1. Frakt. mit Sdp.<sub>25</sub> 35–41° enthält Wasser, die 2. Frakt. besteht aus *tert.*-Butylthionitrat, Sdp.<sub>13</sub> 55°;  $n_D^{20}$  1.4728. Ausb. 3.5 g (13 % d. Th.).

Die Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  wurden im Dipolmeter 01 nach Dr. habil. K. SLEVOGT gemessen, die Molenbruch( $\gamma$ )-Bereiche und die Steigungen  $d\epsilon/d\gamma$  sind in Tab. 2 zusammengestellt. Es wurden jeweils 5 Lösungen verschiedener Konzentration verwendet, die Funktionen  $\epsilon(\gamma)$  waren linear. Die IR-Spektren wurden mit dem Leitz-IR-Spektrophotometer aufgenommen, die Spektren im Sichtbaren und UV mit einem Zeiss-Spektralphotometer PMQ 2.

Tab. 2. Molenbruchbereiche und  $d\epsilon/d\gamma$ -Werte der Dipolmomentmessungen

	Molenbruchbereich ( $\times 10^3$ )	$d\epsilon/d\gamma$
<i>tert.</i> -Butylthionitrit		
in Benzol	0.573...4.214	9.77
in Dioxan	0.414...4.472	11.3
in CCl <sub>4</sub>	0.503...4.051	8.45
in CS <sub>2</sub>	0.350...3.081	13.5
<i>tert.</i> -Butylthionitrat		
in Benzol	0.554...2.323	19.8
Tritylthionitrit		
in Benzol	0.160...0.968	6.94
	0.235...1.258	6.90
in CCl <sub>4</sub>	0.255...1.130	6.59

## JOHANN F. CORDES und HELMUT GÜNZLER

### Das Propin/Propadien-Gleichgewicht

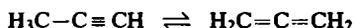
Aus dem Hauptlaboratorium und Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen a. Rh.

(Eingegangen am 8. Dezember 1958)

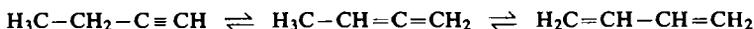
Die Gleichgewichtslage der Isomerisierungsreaktion Propin  $\rightleftharpoons$  Propadien wurde im Temperaturbereich von 100 bis 370° unter Zuhilfenahme der Infrarotspektroskopie ermittelt.

Bei der Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Alkylgruppe büßt das Acetylen einen Teil seiner spezifischen Reaktionsfähigkeit ein. Die Eigenschaften der neuen Verbindungen erfahren aber wegen der verlängerten Kohlenstoffkette eine bemerkenswerte Bereicherung durch die Möglichkeiten zu intramolekularen Veränderungen der Dreifachbindung; neben einer einfachen Wanderung ist die Umwandlung in zwei Doppelbindungen möglich.

Die Isomerisierung der Dreifachbindung in zwei kumulierte Doppelbindungen, die sogenannte Propargyl-Umlagerung, sollte besonders beim einfachsten substituierten Acetylen, dem Methylacetylen oder Propin zu beobachten sein:



Bei den höheren Acetylenen ist zu erwarten, daß sie gegenüber der Umwandlung in energetisch begünstigte konjugierte Systeme weniger hervortritt, z. B.:



Die thermochemischen Daten für Propin und Propadien sind recht gut bekannt<sup>1,2)</sup>, und es ist leicht möglich, die Lage des Isomerisierungsgleichgewichtes für größere Temperaturbereiche daraus zu berechnen.

Experimentelle Untersuchungen zur Umwandlung Propin  $\rightleftharpoons$  Propadien sind bisher kaum durchgeführt worden. Außerdem ist aus den spärlichen Angaben nicht mit Sicherheit zu erkennen, ob überhaupt ein Gleichgewichtszustand erreicht wurde oder erreicht werden kann.

Die älteste Untersuchung stammt von SLOBODIN<sup>3)</sup>, der an Floridin als Kontakt einen recht hohen Propadienwert fand (Abbild. 1). Eine später von FRANK-KAMENETZKI<sup>1)</sup> durchgeführte Berechnung der Gleichgewichtslage lieferte sehr stark davon abweichende Ergebnisse (Abbild. 1), und die Zuverlässigkeit von Slobodins Resultaten wurde angezweifelt. Das sind bisher die einzigen Mitteilungen, in denen von einem Gleichgewicht gesprochen wird.

Nach einer amerikanischen Patentschrift<sup>4)</sup> liefert die Pyrolyse von Isobuten ein Propin-Propadien-Gemisch. Die Einstellung eines Gleichgewichtes ist unter den Versuchsbedingungen kaum zu erwarten; der angegebene Wert für den Propadiengehalt des Endgases ist aber in Abbild. 1 mit vermerkt. Schließlich beschreibt eine Patentschrift<sup>5)</sup> die Isomerisierung von Propadien zu Propin. Die Berührungszeiten an den Katalysatoren sind aber so kurz und die Ergebnisse so schwankend, daß sich ebenfalls kaum Gleichgewichtswerte einstellen konnten. Der zur stärksten Umwandlung gehörige Wert ist in Abbild. 1 notiert; er besagt, daß ein Gleichgewicht keine höheren Propadien-Konzentrationen aufweisen kann.

Wir haben daher zu ermitteln versucht, unter welchen Bedingungen die Umwandlung herbeigeführt werden kann und ob Gleichgewichtszustände reproduzierbar herzustellen sind.

In Übereinstimmung mit Literaturangaben<sup>6)</sup> wurde in einigen Vorversuchen festgestellt, daß sich das Propin in Glasgefäßen bis zu Temperaturen um 400° nicht verändert. Bei noch höheren Temperaturen beginnen Polymerisations- und Crackreaktionen. Bringt man das Propin jedoch in Berührung mit Katalysatoren, so kann die Isomerisierung schon bei relativ tiefen Temperaturen einsetzen. Diese Eigenschaften des Propins waren für die Technik der experimentellen Untersuchung von erheblicher Bedeutung.

Vom Propadien ist bekannt, daß es thermisch weniger stabil<sup>6)</sup> ist als das Propin.

Da die Isomerisierung ausschließlich am Katalysator stattfindet, ändert sich das dort eingestellte Mengenverhältnis von Propin und Propadien nach der Entfernung

<sup>1)</sup> D. A. FRANK-KAMENETZKI und V. G. MARKOVICH, Acta Physicochim. U. R. S. S. 17, 308 [1942], zit. nach C. A. 37, 6527 [1943].

<sup>2)</sup> H. KIENITZ, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 50, 216 [1944] und neuere Zusammenfassungen, z. B. American Petroleum Institut Res. Proj. 44, Thermodynamische Daten von Kohlenwasserstoffen, oder H. ZEISE, Thermodynamik, Bd. III/1, Verlag Hirzel, Leipzig 1954.

<sup>3)</sup> J. M. SLOBODIN, J. allg. Chem. (russ.) 6, 1806 [1936], zit. nach C. 1937 I, 4491.

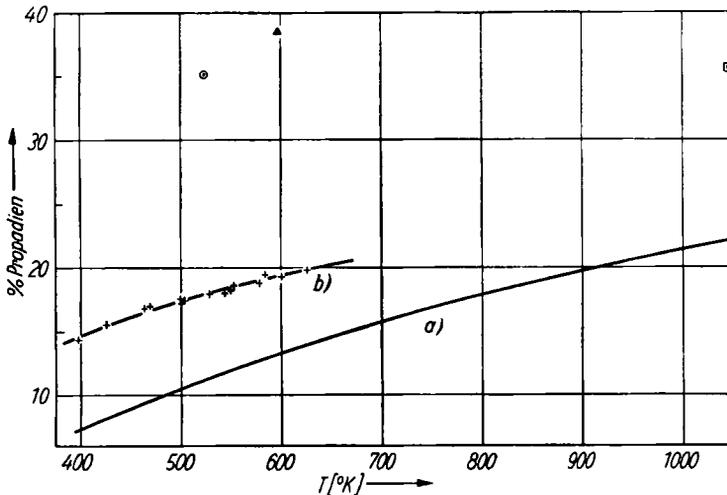
<sup>4)</sup> F. O. RICE, Amer. Pat. 2429566; C. A. 42, 749 [1948].

<sup>5)</sup> IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD. (Erf. M. L. ALLAN), Engl. Pat. 670992; Dtsch. Bundes-Pat. 869061; Amer. Pat. 2594706; C. 1954, 2708.

<sup>6)</sup> H. J. SCHUMACHER, Chemische Gasreaktionen, Verlag Th. Steinkopf, Dresden 1938, 305.

des Gases vom Kontakt nicht mehr. Der einmal erreichte Zustand läßt sich also leicht einfrieren. In den Versuchen wurde das Gas in einem geschlossenen System im Kreis gepumpt. Es durchströmte dabei ein beheizbares Gefäß mit dem Katalysator und eine in einen Infrarotspektrographen eingebaute Gasküvette. Die Zusammensetzung des strömenden Gases konnte den in gewissen zeitlichen Abständen aufgenommenen Spektren qualitativ und quantitativ entnommen werden. Wurde der Spektrograph auf die Wellenlänge einer geeigneten Absorptionsbande fest eingestellt, so konnte ferner die Zu- oder Abnahme der Konzentration von einer der beiden Komponenten mit der Versuchszeit, also die Kinetik des Isomerisierungsvorganges, lückenlos verfolgt werden. In den Versuchen wurden beide Methoden miteinander kombiniert. Aus dem Reaktionsablauf und den Endkonzentrationen war dann der Schluß auf eine Gleichgewichtslage der Isomerisierung möglich. Ferner konnten evtl. eintretende Nebenreaktionen erkannt und ihre Bedeutung abgeschätzt werden. Über die kinetischen Messungen soll später gesondert berichtet werden.

Die Versuchsergebnisse (Tab. 1, Abbild. 1) zeigen, daß sich bei allen verwendeten Katalysatoren ein nur von der Temperatur abhängiges Isomerisierungsgleichgewicht



Abbild. 1. Das Isomerisierungsgleichgewicht

- a): Theoretisch berechnete Kurve<sup>1,2)</sup>.      Δ : Wert nach SLOBODIN<sup>3)</sup>.  
 b): Experimentell ermittelte Kurve mit      □ : Wert nach Amer. Pat. 2429 566<sup>5)</sup>.  
 + : eigenen Meßwerten.                      ○ : Wert nach Dtsch. Bundes-Pat. 869061<sup>5)</sup>.

einstellt. Für die Auswertung wurden nur solche Versuche herangezogen, bei denen sich über einen längeren Zeitraum eine konstante Endkonzentration erkennen ließ. Dieser Zustand war immer zu erreichen, wenn die Versuchszeit hinreichend ausgedehnt wurde und die Temperatur nicht so hoch war, daß die Isomerisierungsreaktion von Nebenreaktionen gestört wurde. Die Bestimmungen der Gleichgewichtskonzentrationen konnten in den einzelnen Messungen mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.5\%$  (absolut) durchgeführt werden. Im allgemeinen wurde Propin als Ausgangsgas einge-

setzt; Versuch 15 zeigt aber, daß auch bei Verwendung von Propadien keine abweichenden Ergebnisse erhalten wurden.

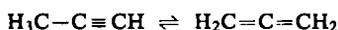
Tab. 1. Versuchsergebnisse

Ausgangsgas war bei den Versuchen 1 bis 14 Propin, bei Versuch 15 Propadien

Versuch Nr.	Kontakt	Kontakttemp. (°C)	Propadiengehalt %
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	196	17.0
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	152	15.6
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	125	14.4
4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /F	327	19.3
5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /F	270	18.0
6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /F	190	16.8
7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /F	227	17.6
8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /F	280	18.6
9	SiO <sub>2</sub>	353	19.8
10	SiO <sub>2</sub>	278	18.2
11	SiO <sub>2</sub>	230	17.5
12	SiO <sub>2</sub>	255	18.0
13	SiO <sub>2</sub> /Pd	227	17.3
14	SiO <sub>2</sub> /Ag	305	18.8
15	SiO <sub>2</sub> /Ag	310	19.5

Tab. 2. Berechnete und gefundene Werte für das Gleichgewicht

Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten errechnet sich für die Enthalpie der Reaktion



experimentell:  $\Delta H = 0.81$  kcal/Mol, theoretisch:  $\Delta H = 1.51$  kcal/Mol

T °K	$\frac{\Delta^B G_T^0}{T}$	$\frac{\Delta^B G_T^0}{T}$	$\Delta \frac{\Delta^B G_T^0}{T}$	$c_{\text{Dien}}$	$c_{\text{Dien}}$	$\Delta \frac{\Delta^B G_T^0}{T}$	$K_p$
	Propadien	Propin	theoret.	theoret.	exp.	exp.	exp.
	$\frac{\text{cal}}{\text{Grad}\cdot\text{Mol}}$	$\frac{\text{cal}}{\text{Grad}\cdot\text{Mol}}$	$\frac{\text{cal}}{\text{Grad}\cdot\text{Mol}}$	%	%	$\frac{\text{cal}}{\text{Grad}\cdot\text{Mol}}$	
400	123.23	118.23	5.01	7.42	14.7	3.50	0.172
450					16.1	3.28	0.192
500	100.66	96.45	4.21	10.71	17.4	3.10	0.211
550					18.5	2.94	0.227
600	85.80	82.09	3.71	13.39	19.5	2.81	0.242
650					20.3	2.72	0.255

Die von uns experimentell ermittelten Gleichgewichtswerte liegen erheblich über den theoretisch berechneten. Tab. 2 zeigt die verschiedenen Daten nebeneinander. Es sind auch die für die Berechnung herangezogenen Werte der freien Enthalpien für die Bildungsreaktionen von Propin und Propadien verzeichnet sowie deren Differenzen,

aus denen sich unmittelbar die Gleichgewichtslage ergibt. Dazu sind die entsprechenden Zahlen für diese Differenzen vermerkt, wie sie umgekehrt aus der experimentell gefundenen Lage des Gleichgewichtes resultieren. Bei der Berechnung werden also aus relativ großen Zahlen kleine Differenzen gebildet. Bei den Daten für die freien Bildungsenthalpien genügen Ungenauigkeiten von  $1/2$  bis 1%, damit die experimentellen Resultate innerhalb der Fehlergrenzen der theoretischen Rechnung liegen. Damit folgt schon eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie.

Die Wirksamkeit der Katalysatoren zeigte, wie nicht anders zu erwarten war, von Fall zu Fall gewisse spezifische Eigentümlichkeiten, z. B. im Hinblick auf Nebenreaktionen. Alle Kontakte veranlaßten mit steigenden Temperaturen zunächst die Isomerisierung. Die Temperatur, bei der die Isomerisierung zuerst mit merklicher Geschwindigkeit zu beobachten war, schwankte von einer Substanz zur anderen recht stark. Wurden mit steigenden Temperaturen die Umwandlungsgeschwindigkeiten größer, so begannen meist schon langsam Nebenreaktionen. Ab 400 bis 450° war dann stets (wie auch ohne Kontakt) das Propin thermisch nicht mehr stabil.

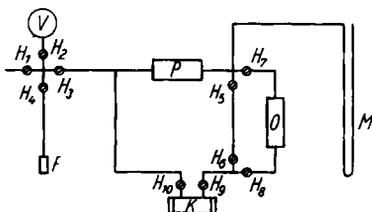
Bei manchen Kontakten war ein Zwischengebiet festzustellen, in dem praktisch nur Nebenreaktionen beobachtet wurden. Es bleibt offen, ob sie mit Propin direkt abliefen oder erst nach einer sehr schnellen Isomerisierung vom Propadien ausgingen. Wahrscheinlich ist das letztere der Fall<sup>7)</sup>. Diese besondere Aktivität zeigte z. B. das reine Aluminiumoxyd. Die Nebenreaktionen setzten so schnell ein, daß die Isomerisierung oberhalb von 200° nicht mehr einwandfrei beobachtet werden konnte und der Propadiengehalt nur noch sehr niedrige Werte erreichte.

Für wohlwollende Unterstützung dieser Untersuchung möchten wir Herrn Dr. H. KIENITZ (besonders im Hinblick auf Beschaffung und Diskussion der thermochemischen Daten) und Herrn Dr. K. WINTERSBERGER danken. Für verständnisvolle Hilfe bei der Auswertung der zahlreichen IR-Spektren danken wir Herrn cand. phys. R. JÖCKLE.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### 1. Versuchsanordnung

Die Versuchsanordnung ist in Abbild. 2 schematisch wiedergegeben. Von der Kühlfalle F aus wird der Vorratskolben V mit dem Ausgangsgas gefüllt. Als Umlaufpumpe P verwendeten wir eine elektromagnetische Kolbenpumpe<sup>8)</sup> mit einem in einem Glasrohr schwingenden Eisenkern. Die Küvette K befand sich während der Versuche im Strahlengang eines IR-Spek-



Abbild. 2. Versuchsanordnung

V = Vorratsgefäß für das Ausgangsgas

F = Kühlfalle

P = Umlaufpumpe

O = Ofen mit Katalysatorgefäß

K = IR-Gasküvette

M = Manometer

H<sub>1</sub>–H<sub>10</sub> = Hähne

trographen (Perkin-Elmer, Modell 21, NaCl-Optik, Spaltprogramm 960,  $d = 10$  cm). Mit dem Manometer M konnte der Gesamtdruck des Gases während der Versuche verfolgt werden.

<sup>7)</sup> A. T. BLOMQUIST und J. A. VERDA, J. Amer. chem. Soc. 78, 109 [1956].

<sup>8)</sup> E. LEHRER, Chem. Fabrik 5, 33 [1932].

## 2. Eichung

Als besonders geeignet für eine quantitative Auswertung erwiesen sich die C—C-Valenzschwingungsbande des Propin<sup>9)</sup> bei 2150/cm und die

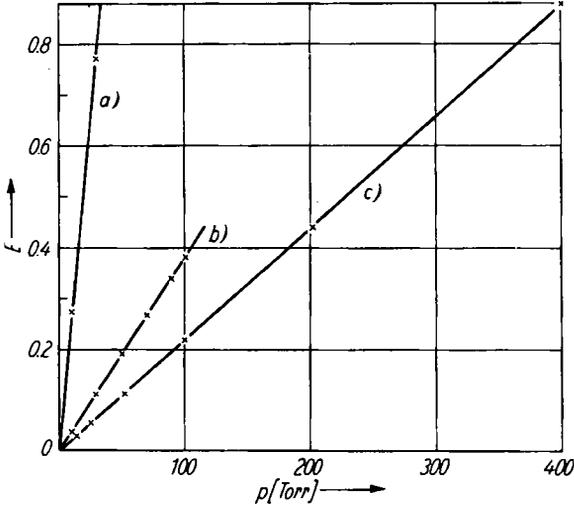


Abbildung 3. Eichkurven. a) Propadienbande bei 1970/cm  
b) Propadienbande bei 1670/cm; c) Propinbande bei 2150/cm

während der Versuche in der Regel das Propin gegenüber dem Propadien im großen Überschuß vorlag, wurde die Küvette bei den Eichaufnahmen mit Propadien stets mit Stickstoff bis zu einem Gesamtdruck von 400 Torr aufgefüllt. Die Eichspektren mit Propin wurden ohne Stickstoff aufgenommen.

## 3. Versuchsführung

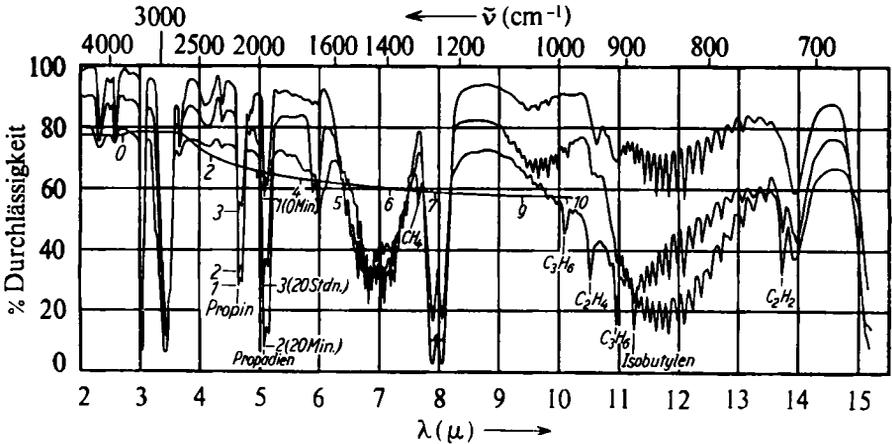
Zu Beginn eines Versuches wurde aus V (Abbildung. 2) die vorher über  $H_1$  evakuierte Apparatur bei geschlossenen Hähnen  $H_7$  und  $H_8$  mit dem Ausgangsgas (in der Regel Propin) bis zu einem Druck von 250–400 Torr gefüllt. Darauf wurde  $H_3$  geschlossen, die Umlaufpumpe eingeschaltet und ein Spektrum des Ausgangsgases aufgenommen. Mit Propin als Ausgangsgas war es zweckmäßig, eine kleine Menge Propadien beizumischen, um schon vor Versuchsbeginn die Lage der stärksten und am besten auswertbaren Banden des Diens erkennen zu können. Auf die Wellenlänge des Maximums einer der beiden Banden wurde anschließend der Spektrograph eingestellt, und die kinetische Messung konnte schon im wichtigen Anfangsteil der Isomerisierung einsetzen.

Der Ofen mit dem Kontaktgefäß war inzwischen auf die gewünschte Temperatur gebracht worden. Mit Versuchsbeginn wurden die Hähne  $H_5$  und  $H_6$  geschlossen und  $H_7$  und  $H_8$  geöffnet. Der dabei auftretende Druckabfall (das Gas dehnte sich in den evakuierten Katalysatorbehälter aus) markierte den Zeitpunkt des Versuchsbeginns auf dem Spektrogramm. In den Versuchen strömte das Gas mit einer Geschwindigkeit von etwa 20 l/Stde. durch die Apparatur. Bei einem Gesamtvolumen der Kreislaufapparatur von etwa 400 ccm dauerte ein Umlauf 1 bis 1.5 Minuten. Das Kontaktvolumen, das natürlich vollständig innerhalb der temperaturkonstanten Zone des Ofens untergebracht sein mußte, betrug etwa 50 ccm. Damit ergab sich bei jedem Umlauf eine mittlere Verweilzeit des Gases am Kontakt von rund 10 Sekunden.

<sup>9)</sup> American Petroleum Inst. Res. Proj. 44; Nat. Bur. Standards, Serial No. 45 (1943).

<sup>10)</sup> Dokumentation der Molekülspektroskopie, Substanzkarte Nr. 1622.

Um das Prinzip der Methode zu veranschaulichen, aber die Übersichtlichkeit zu wahren, sind einige charakteristische Originalaufnahmen aus einem Versuch (Nr. 5) ausgewählt und mit versetzten Anfangspunkten in ein einziges Diagramm umgezeichnet worden (Abbild. 4). Das Spektrum des Ausgangsgases ist mit „1 (0 Min.)“ gekennzeichnet. Zum Versuchsbeginn wurde der Spektrograph in diesem Versuch auf die Wellenlänge der Propadienbande bei 1670/cm fest eingestellt, und die Absorption dieser Bande wurde gegen die Zeit aufgezeichnet. Bei der Marke „0“ begann der Versuch. Weiterhin wurden von Minute zu Minute Zeitmarken in die Kurve gelegt, hier für den Zeitraum von 0 bis 10 Minuten. Anschließend wurde das vollständige Spektrum „2 (20 Min.)“ aufgenommen. Schließlich zeigt Abbild. 4 noch ein nach



Abbild. 4. Originalaufnahmen aus Versuch 5

20 Stdn. Versuchszeit registriertes Spektrum. Man sieht, daß sich verschiedene gasförmige Nebenprodukte gebildet haben, wie z. B. Propen, Äthylen, Acetylen, Methan und Isobuten.

Solange keine Nebenprodukte auftraten, stimmten die aus den Spektren gewonnenen Summen der Partialdrücke gut mit den am Manometer M abgelesenen Drucken überein. Wenn gasförmige Nebenprodukte auftraten, zeigten sich hier bald Differenzen. Eine Abnahme des Gesamtdruckes (an M) deutete auf die Bildung kondensierter Nebenprodukte hin.

#### 4. Katalysatoren

Als Katalysatoren, die die Propargyl-Umlagerung veranlassen können, wurden bisher besonders basische Substanzen genannt<sup>11)</sup>. Wir verwandten folgende Präparate (Tab. 1.):

$\text{Al}_2\text{O}_3$  : Aluminiumoxyd „nach Brockmann“ von Merck.

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{F}$  : Aus Aluminiumnitrat mit Ammoniak gefälltes Aluminiumhydroxyd wurde mit Ammoniumhydrogenfluorid (30%) vermischt und bei 450° getrocknet (Katalysator A nach Dtsch. Bundes-Pat. 869061<sup>5)</sup>).

$\text{SiO}_2$  : Kieselsäurestränge (KSK — technisches Produkt).

$\text{SiO}_2/\text{Pd}$  : Kieselsäurestränge (KSK) mit 3% Palladium(II)-chlorid getränkt und bei 150° getrocknet.

$\text{SiO}_2/\text{Ag}$  : auf Kieselsäuresträngen mit Rohrzucker niedergeschlagenes Silber (nach Dtsch. Bundes-Pat. 945 508).

<sup>11)</sup> E. MÜLLER, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1957, S. 436.

Vor Beginn einer Versuchsreihe wurde der Katalysator gründlich an der laufenden Hg-Pumpe ausgeheizt, in der Regel für etwa 48 Stdn. bei 350 bis 400°. Diese Behandlung wurde vor jedem neuen Versuch für einige Stunden wiederholt.

### 5. Ausgangsprodukte

Die reinen Gase Propin und Propadien wurden durch Hydrolyse des Magnesiumcarbids,  $Mg_2C_3$ , gewonnen<sup>12)</sup>. Mit Hilfe einer Podbielniak-Kolonnen konnte die Trennung so weit getrieben werden, daß die jeweils unerwünschte Komponente IR-spektroskopisch nicht mehr nachzuweisen war.

<sup>12)</sup> J. F. CORDES und K. WINTERSBERGER, Z. Naturforsch. 12b, 136 [1957].

ERNST BAYER

Über Anthocyan Komplexe, II

## Farbstoffe der roten, violetten und blauen Lupinenblüten

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe  
(Eingegangen am 29. Dezember 1958)

Die Farbstoffe der verschiedenfarbigen Blüten der Staudenlupine wurden isoliert und die Anthocyan Komponenten identifiziert. In den blauen Lupinen kommt ein nicht dialysierbarer Anthocyan Komplex mit Delphinidin-glykosid als Anthocyan Komponente vor. Die roten Lupinen enthalten Pelargonidin-glykoside, welche keine blauen Metallkomplexe im sauren Medium ausbilden. Violette Blüten enthalten Mischungen des blauen Anthocyan Komplexes und der Pelargonidin-glykoside. — Da Pelargonidin-glykoside keine Aluminium- und Eisenkomplexe im  $p_H$ -Bereich der Zellsäfte (4–6) bilden, wird verständlich, daß die nur Pelargonidinderivate enthaltenden Blüten nicht tiefblau sind.

In einer vorausgegangenen Mitteilung<sup>1)</sup> ist im Zusammenhang mit der Isolierung des Farbstoffes der blauen Kornblume die Komplexbildung des Cyanins mit verschiedenen Metallen untersucht worden. In Übereinstimmung mit Befunden am Farbstoff der Kornblume sind Aluminium- und Eisenionen als die Metallionen erkannt worden, welche im schwach sauren  $p_H$ -Bereich (3–7) stabile Komplexsalze ergeben.

Nach diesen Untersuchungen lag es nahe, die Unterschiede zwischen tiefblauen und roten Blüten ganz allgemein auf das Vorliegen von Metallkomplexen bei blauen Blüten zurückzuführen.

Ein hier interessierendes Wechselspiel zwischen blaßroten, violetten und blauen sowie dazwischen liegenden Farbtönen bieten die Blüten der *Staudenlupinen* (*Lupinus polyphemus*).

<sup>1)</sup> I. Mittel.: E. BAYER, Chem. Ber. 91, 1115 [1958].