

Analyse des verwendeten Violaxanthins:

$C_{40}H_{56}O_4$	Ber. C 79,95	H 9,38%
	Gef. „ 79,86	„ 9,36%

Analyse des Perhydro-violaxanthins<sup>1)</sup>:

$C_{40}H_{76}O_4$	Ber. C 77,34	H 12,34%
	Gef. „ 77,42	„ 12,10%

Wir glauben daher, dass für Violaxanthin 10 Doppelbindungen wahrscheinlicher sind als 11. Die Lage der Absorptionsbanden (in Schwefelkohlenstoff: 500, 469, 440  $m\mu$ ) steht dieser Auffassung nicht entgegen. Ein Carotinoid der  $C_{40}$ -Reihe muss bei 10 konjugierten Doppelbindungen aller Voraussicht nach die angegebenen Absorptionsmaxima besitzen. Wären 11 Doppelbindungen vorhanden, so könnte das Spektrum nur in dem Fall, dass 2 Äthylenlücken ausserhalb der Konjugation ständen, so kurzweilig wie jenes des Violaxanthins sein.

11  $\overline{=}$  in Konjugation (z. B. Zeaxanthin), langwelligste Bande in Schwefelkohlenstoff: 519  $m\mu$ ; 10  $\overline{=}$  konjugiert, 1  $\overline{=}$  isoliert (z. B. Xanthophyll), langwelligste Bande in Schwefelkohlenstoff: 508  $m\mu$ .

Die Hydrierungszahl des Taraxanthins, dessen Absorptionsbanden mit denjenigen des Violaxanthins übereinstimmen, sollte ebenfalls überprüft werden.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

#### 124. Zerlegung natürlicher Anthocyangemische durch chromatographische Adsorptionsanalyse II. Über „Althaein“

von P. Karrer und H. M. Weber.

(25. VIII. 36.)

Der Farbstoff der schwarzen Malve, „Althaein“, wurde von *Willstätter* und *Martin*<sup>2)</sup> erstmals isoliert und für ein Monoglucosid eines Delphinidin-monomethyläthers gehalten. *P. Karrer* und *R. Widmer*<sup>3)</sup> haben später gezeigt, dass die Übereinstimmung der Analysenwerte des Althaeins mit denjenigen eines Delphinidin-monomethyläther-monoglucosids zufällig waren, indem sich nach alkalischer Hydrolyse des Pigments Syringasäure gewinnen liess, also Delphinidin-dimethyläther im Farbstoff enthalten sein musste. *Karrer* und *Widmer* betrachteten daher Althaein als ein Gemisch von Monoglucosiden des Syringidins und Delphinidins, eventuell mit solchen eines Delphinidin-monomethyläthers<sup>3)</sup>. Eine Trennung dieser Bestandteile war mit den damals üblichen Methoden (fraktionierte Krystallisation etc.) nicht zu erzielen.

<sup>1)</sup> Vgl. auch B. 64, 332 (1931). Die dort mitgeteilten Analysen des Perhydro-violaxanthins passen ebenfalls besser auf  $C_{40}H_{76}O_4$  als auf  $C_{40}H_{78}O_4$ .

<sup>2)</sup> A. 408, 110 (1915).

<sup>3)</sup> Helv. 10, 5 (1927).

Nach der erfolgreichen Zerlegung des Roh-Paeonins in Paeonin und Cyanin durch *P. Karrer* und *F. M. Strong*<sup>1)</sup> mittels der Chromatographie haben wir auch die Trennung der Bestandteile des „Althaeins“ durch chromatographische Adsorptionsanalyse auszuführen versucht. Eine Schwierigkeit bildete hier zunächst die Wahl des richtigen Adsorptionsmittels. Aluminiumoxyd, welches sich bei der Trennung des Roh-Paeonins bewährt hatte, konnte beim Althaein nicht gebraucht werden, da es die Pigmente zu stark adsorbierte. Versuche mit Calciumhydroxyd, Calciumcarbonat, Fullererde und Schwespat als Adsorptionsmassen verliefen aus wechselnden Gründen ebenfalls unbefriedigend. Schliesslich wurde im wasserhaltigen Gips ein geeignetes Adsorbens aufgefunden. Nicht jeder Gips ist jedoch brauchbar; bei zu grober Körnung erwies sich das Adsorptionsvermögen zu gering. Die Gipskörner sollen keinen grösseren Durchmesser als 0,0103 bis 0,0105 mm besitzen.

Die Herstellung des Pigments der schwarzen Malve geschah in üblicher Weise<sup>2)3)</sup>. 2 g des Rohprodukts (Chlorids) wurden in Wasser gelöst und die Flüssigkeit durch eine ca. 80 cm lange, mit Gips gefüllte Röhre gesaugt. Hierbei teilte sich das Pigment sofort in zwei Hauptfraktionen. Die eine (Fraktion S) haftete im oberen Teil der Adsorptionssäule, die andere (Fraktion F) wurde durch das Adsorbens hindurchgespült und fand sich im Filtrat.

Fraktion S konnte mit sehr verdünnter Salzsäure durch Erwärmen abgelöst werden. Nach dem Abstumpfen der überschüssigen Säure und Konzentration der Lösung im Vakuum wurde von letzterer nochmals ein Chromatogramm an Gips erstellt. Jetzt erfolgte eine Aufteilung in zwei, in der Farbe deutlich unterschiedene Zonen, die im obersten Teil der Röhre lagen und unmittelbar aufeinander folgten (Fraktion S<sub>I</sub> (oben) und S<sub>II</sub> (unten)). Im Filtrat wurde kein Pigment gefunden.

Nach der Elution der Fraktionen S<sub>I</sub> und S<sub>II</sub> mit verdünnter Salzsäure wurden diese Lösungen sowie Fraktion F im Vakuum bei 30° stark konzentriert und hierauf aus allen 3 Fraktionen mit wässriger Pikrinsäurelösung die Pikrate gefällt.

Die Pikrate krystallisierten wir aus kochendem Wasser um; nach mehrmaligen Krystallisationen bildete das Pikrat der Fraktion F schöne Nadeln. Aus den Pikraten wurden durch Lösen in methylalkoholischer Salzsäure (2% HCl) und Fällern mit Äther die Hydrochloride erhalten.

Das Farbstoffchlorid aus Fraktion F ist das Monoglucosid eines Delphinidin-dimethyläthers. Nach der Analyse enthält die Verbindung 1 Mol H<sub>2</sub>O.

$C_{23}H_{25}O_{12}Cl \cdot H_2O$	Ber. C 50,48	H 4,98	OCH <sub>3</sub> 11,34%
(546,7)	Gef. „ 50,62	„ 5,32	„ 11,49%

<sup>1)</sup> Helv. 19, 25 (1936).

<sup>2)</sup> A. 408, 110 (1915).

<sup>3)</sup> Helv. 10, 5 (1927).

Die Verbindung löst sich in Wasser mit violettstichig roter Farbe; auf Zusatz von Eisen(III)chlorid tritt keine Verfärbung ein. Bei der Verteilung zwischen verdünnter Salzsäure und Amylalkohol<sup>1)</sup> wurden folgende Verteilungszahlen bestimmt:

1. Ausschüttelung 8,6      2. Ausschüttelung 6,1.

Diese Verteilungszahlen stimmen mit jenen von Anthocyanidinmonoglucosiden überein.

Ein Vergleich der Farbnuancen unseres Farbstoffs mit jenen des Oenins in Pufferlösungen ( $p_H$  3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10) ergab für beide Pigmente völlige Übereinstimmung. Somit liegt im Anthocyan der Fraktion F wahrscheinlich Oenin vor.

Aus der Fraktion  $S_{II}$  des Chromatogramms wurde ein Farbstoffchlorid mit 6,28%  $OCH_3$  erhalten. Für ein Delphinidin-monomethyläther-monoglucosid berechnen sich 6,02%  $OCH_3$ . Wässrige und alkoholische Lösungen der Substanz zeigen auf Zusatz von Eisen(III)chlorid Farbumschlag nach violettblau. Die Substanz enthält daher 2 freie, ortho-ständige, phenolische Hydroxyle. Verteilungszahl zwischen verdünnter Salzsäure und Amylalkohol 4,9 (erste Ausschüttelung), 4,15 (zweite Ausschüttelung). — Der Farbstoff scheint demnach ein Monoglucosid des Delphinidin-3'-methyläthers zu sein; möglicherweise ist er noch nicht ganz rein<sup>2)</sup>.

Fraktion  $S_I$  (oberste Chromatogrammzone) ergab ein Farbstoffchlorid mit 5,4%  $OCH_3$ . Verteilungszahl zwischen verdünnter Salzsäure und Amylalkohol 7,44 (erste Ausschüttelung), 5,9 (zweite Ausschüttelung). Wahrscheinlich besteht dieses Präparat aus dem gleichen Delphinidin-3'-methyläther-monoglucosid wie Fraktion  $S_{II}$ , jedoch vermengt mit etwas methoxylfreiem Delphinidin-glucosid.

Die früher von dem einen von uns mit *R. Widmer* ausgesprochene Auffassung, dass der Farbstoff der schwarzen Malve ein Gemisch von Monoglucosiden des Delphinidin-3',5'-dimethyläthers (Syringidin), Delphinidin-3'-monomethyläthers und Delphinidins ist, wird somit durch die vorliegende Untersuchung bestätigt. Das Delphinidin-3',5'-dimethyläther-glucosid ist wahrscheinlich mit Oenin identisch.

Die Brauchbarkeit der chromatographischen Adsorptionsanalyse zur Trennung von Naturstoffen und ihre Überlegenheit über andere Reinigungsverfahren wird durch die Zerlegung des „Althaein“-Gemisches erneut nachdrücklich bewiesen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

<sup>1)</sup> Vgl. *Willstätter* und *Zollinger*, A. **412**, 206 (1916).

<sup>2)</sup> Bei einem später ausgeführten, neuen Versuch erhielten wir aus derselben Chromatogramm-Zone ein Pigment, dessen Methoxygehalt ca. 1% tiefer lag. Es muss also noch eine gewisse Menge Delphinidin-glucosid enthalten haben.