

sich die Farbstoffe in den Pflanzen in Form von Glykosiden, aus denen durch Hydrolyse oder durch Fermentwirkung der Farbstoff abgespalten wird (Ruberythrinsäure, Indikan usw.).

Die Pflanzenfarbstoffe besitzen meist schwach sauren Charakter, der einzige basische Pflanzenfarbstoff ist das, gleichzeitig in die Gruppe der Alkaloide gehörende, Berberin.

Nach ihrer Konstitution lassen sich die Pflanzenfarbstoffe folgendermaßen gruppieren¹⁾:

1. Farbstoffe, die sich vom Orcin und seinen Derivaten ableiten:
(Orseille, Lackmus).
2. Farbstoffe der Pyronreihe:
 - a) Xanthon-Derivate (Gentisin usw.):
(in weiterem Sinne auch Maclurin, Catechin).
 - b) Flavon und Flavonol-Derivate:
(Chrysin, Luteolin usw., Fisetin, Quercetin usw.).
 - c) Chromen-Derivate:
(Brasilin, Hämatoxylin).
3. Farbstoffe der Naphthalinreihe:
(Lapachol, Lomatiol).
4. Farbstoffe der Anthracenreihe:
(Krapp-Farbstoffe).
5. Farbstoffe der Isochinolinreihe:
(Berberin).
6. Farbstoffe der Indolgruppe:
(Indigo).

Lackmus.

Verschiedene Arten von Roccella — Ascolichenes-Roccellaceae.

Lecanora — Ascolichenes-Lecanoraceae.

Ochrolechia — Ascolichenes-Pertusariaceae.

— *Lackmus* wird aus den genannten Flechtenarten dargestellt durch ammoniakalische Gährung unter Zusatz von Pottasche und Kalk und nachträglicher Vermengung mit Kreide oder Gips. Bei der Behandlung derselben Flechten mit Ammoniak und Kalk an der Luft, entsteht Orseille. Als Bestandteile des Lackmus sind isoliert worden²⁾: Azolitmin, Erythrolein, Erythrolitmin, Spaniolitmin. Diese

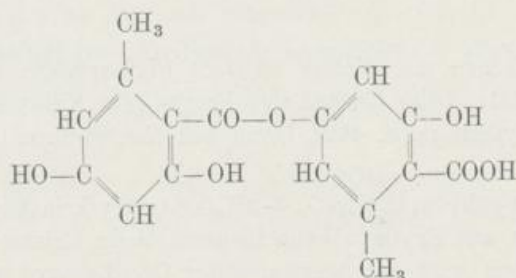
¹⁾ Vgl. Rupe, l. c.

²⁾ Kane, A. 39 (1841) 25. Gélis, Dingl. polyt. Journ. 82 (1841) 50.
Wartha, B. 9 (1876) 217. Brown, Jahresb. d. Chem. 1896, 1636.

noch wenig aufgeklärten Substanzen entstehen aus Orcin¹⁾, und β -Orcin, die sich aus Verbindungen, welche in den zur Lackmusbereitung verwendeten Flechten enthalten sind, abspalten. Derartige Verbindungen sind: Erythrin, Lecanorsäure, Atranorin.

— Lecanorsäure²⁾, $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O$ (Diorsellinsäure, Orsellsäure, Lecanorin), bildet geruch- und geschmacklose, weiße, seidenglänzende Nadeln, welche bei 165–167° schmelzen. Sie ist leicht löslich in heißem Alkohol, weniger löslich in Äther und schwer löslich in Wasser. Die alkoholische Lösung reagiert sauer, und wird durch Chlorkalklösung blutrot, durch Eisenchlorid purpurrot gefärbt.

Die Konstitution der Lecanorsäure entspricht möglicherweise der Formel:



Lecanorsäure

Beim Kochen mit Wasser wird sie in zwei Moleküle Orsellinsäure, beim Kochen mit Barytwasser in Orcin, Kohlensäure und Orsellinsäure zerlegt.

— Erythrin³⁾, $C_{20}H_{22}O_{10} + H_2O$ (Erythrinsäure), kristallisiert aus Äther in feinen, farblosen Nadeln, welche bei 146–148° schmelzen.

¹⁾ Durch Einwirkung von Ammoniak auf Orcin entstehen Orcein (ein Bestandteil der Orseille), ein gelber kristallisierter und ein amorpher lackmusähnlicher Farbstoff (Zulkowsky und Peters, Monatsh. f. Chem. 11 (1890) 227. Lackmusartige Farbstoffe sind auch dargestellt worden durch Oxydation von β -Amino-Orcin (Henrich, B. 30 (1897) 1109; Henrich, Meyer, Dorschky, B. 37 (1904) 1425). Als Lacmoïd wird ein Indikator bezeichnet, welcher durch Zusammenschmelzen von Resorcin und Natriumnitrit entsteht (Traub und Hock, B. 17 (1884) 2615).

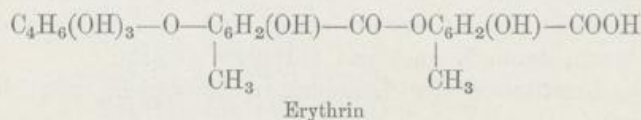
²⁾ Schunck, A. 41 (1842) 158; 54 (1845) 264. Stenhouse, A. 68 (1848) 57; 125 (1863) 353. Strecker, A. 68 (1848) 113. Hesse, A. 139 (1866) 24; Journ. f. prakt. Chem. [2] 57 (1898) 255. Laurent und Gerhardt, Ann. chim. phys. [3] 24. Zopf, Die Flechtenstoffe, Jena, 1907, 134.

³⁾ Heeren, Schweig. Journ. 59 (1830) 346. Schunck, A. 61 (1847) 65. Stenhouse, A. 68 (1848) 73. De Luyne, A. 132 (1864) 355. Lamparter

In heißem Wasser ist es sehr wenig löslich, es löst sich schwer in heißem Äther, besser in heißem Aceton und in heißem Alkohol.

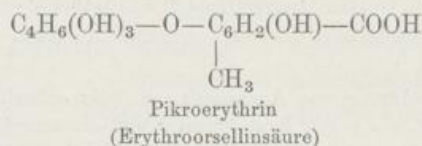
Die alkoholische Lösung rötet Lackmuspapier schwach und wird durch wenig Eisenchlorid rot gefärbt, mit Chlorkalklösung entsteht eine blutrote Färbung.

Erythrin wird aufgefaßt als Erythroleanorsäure von der Formel¹⁾:



Beim Kochen mit Wasser entsteht Pikroerythrin und Orsellinsäure (s. S. 461), beim Kochen mit Baryt- oder Kalkwasser wird es zerlegt in Erythrit (s. S. 462), Orcin und Kohlensäure.

Pikroerythrin, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$ (Amarythrin, Erythrinbitter), entsteht leicht aus Erythrin beim mehrstündigen Erhitzen mit Amylalkohol, daneben wird der Amylester der Orsellinsäure gebildet. Es kristallisiert in weißen, seidenglänzenden Prismen, welche wasserfrei bei 158° schmelzen. Es löst sich leicht in heißem Wasser, kaltem Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser. Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer und wird durch Eisenchlorid purpurviolett gefärbt. Dem Pikroerythrin wird die Formel²⁾:

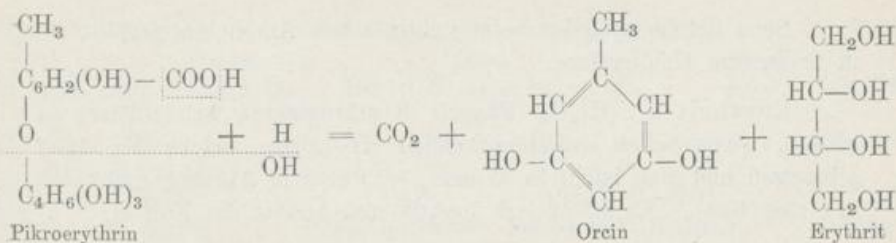


zugeschrieben.

Beim Kochen mit Barytwasser wird Pikroerythrin zerlegt in Kohlensäure, Orcin und Erythrit:

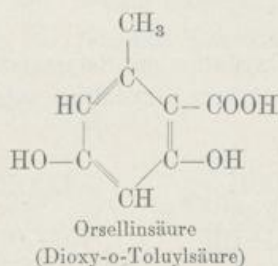
A. 134 (1865) 243. Hesse, A. 139 (1866) 30; Journ. f. prakt. Chem. [2] 57, 257, 261; 73 (1905) 134. Juillard, Bull. soc. chim. [3] 31 (1904) 610. Ronceray, Bull. soc. chim. [3] 31 (1904) 1097.

^{1 u. 2)} Hesse, B. 37 (1904) 4693.



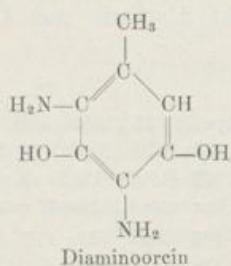
Orsellinsäure¹⁾, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, bildet lange, bitter schmeckende, in Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliche Nadeln, welche bei 176° schmelzen. Mit Eisenchlorid entsteht eine purpurrote, mit Chlorkalklösung eine vorübergehende blaurote Färbung. Die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft purpurrot.

Die Struktur der Orsellinsäure entspricht der Formel²⁾:



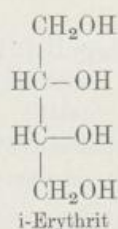
¹⁾ Stenhouse, A. 68 (1848) 61. Lamparter, A. 134 (1865) 246. Hesse, A. 117 (1861) 311; 139 (1866) 35; Journ. f. prakt. Chem. [2] 57 (1898) 268. Henrich und Dorschky, B. 37 (1904) 1416.

²⁾ Die Konstitution der Orsellinsäure wurde u. a. durch folgende Reaktionen bewiesen (Henrich, B. 37 (1904) 1406). Durch Einwirkung von 2 Molekülen Diazoniumchlorid auf Orsellinsäureäthylester wurde Orsellinsäureesterdisazobenzol gebildet. Dieses liefert bei der Reduktion Diaminoorsellinsäureester, aus dem durch Erhitzen mit Salzsäure auf 160° die Karboxäthylgruppe abgespalten werden kann. Dabei entsteht ein Diamin, welches mit dem aus Dinitrosoorcine erhaltenen identisch ist:

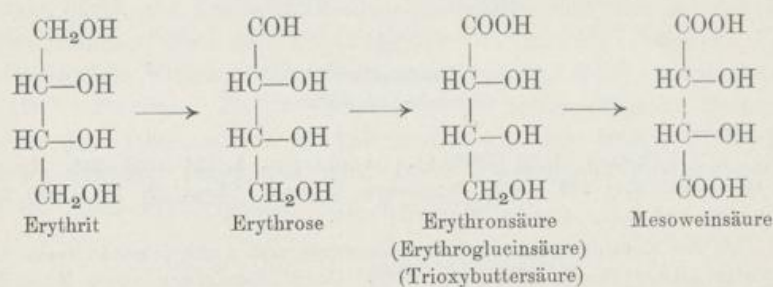


Beim Schmelzen oder beim Erhitzen mit Alkoholen zerfällt sie in Orcin und Kohlensäure.

Erythrit¹⁾, $C_4H_{10}O_4$ (Physcit, Erythroglucin), kristallisiert in großen, wasserhellen süßschmeckenden Kristallen, welche bei 120° schmelzen und sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und nicht in Äther lösen. Er ist optisch inaktiv und besitzt die Formel:



Durch gemäßigte Oxydation mit Salpetersäure geht Erythrit über in Erythrose, durch stärkere Oxydation entsteht Erythrönsäure und Mesoweinsäure:

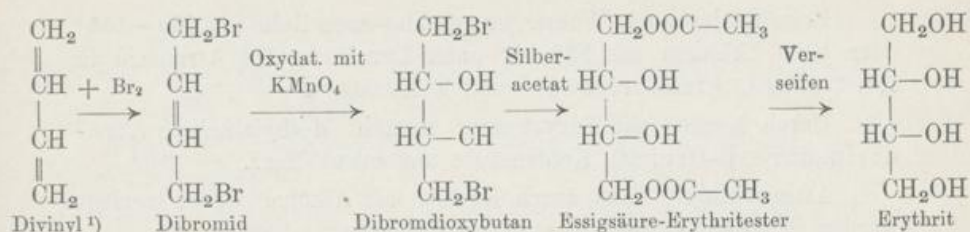


Beim Kochen mit Ameisensäure wird Divinyl (Erythren, Pyrrolylen, Butadiën) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ gebildet.

Synthetisch²⁾ entsteht Erythrit aus Divinyl nach folgenden Reaktionen:

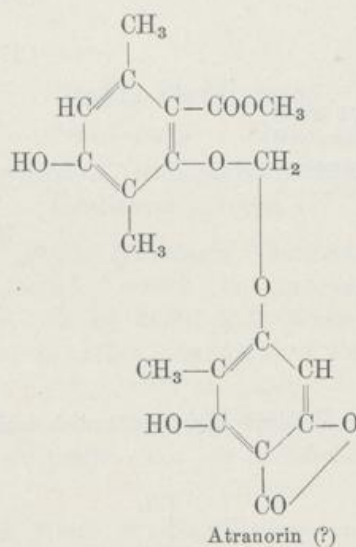
¹⁾ Lamy, Ann. chim. phys. [3] 35 (1852) 138. Przybytek, B. 14 (1881) 1202. Liebermann, B. 17 (1884) 873. Ruff, B. 32 (1899) 3677. Bertrand, Compt. rend. 130 (1900) 1472; 132 (1901) 1565. Maquenne, Compt. rend. 130 (1900) 1402. Maquenne und Bertrand, Compt. rend. 132 (1901) 1419.

²⁾ Griner, Compt. rend. 116 (1893) 724; 117 (1893) 553. Thiele, A. 308 (1899) 333. Lespieau, Chem. Centralbl. 1907, I, 943.



Atranorin²⁾, C₁₉H₁₈O₈ (Atranorsäure), bildet weiße glasglänzende Prismen, welche bei 195—197° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem absolutem Alkohol und in Petroläther, schwer löslich in kaltem Äther, Benzol und Eisessig, leicht löslich in kochendem Chloroform und Xylol. In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe, die beim Stehen allmählich dunkler wird. Durch Kohlensäure wird es aus der alkalischen Lösung ausgefällt.

Für das Atranorin ist folgende Konstitution in Vorschlag gebracht worden:



¹⁾ Divinyl kann dargestellt werden durch Zersetzung von Amylalkoholdämpfen durch Hitze (Caventou, A. 127 (1863) 93; Thiele, l. c. 337).

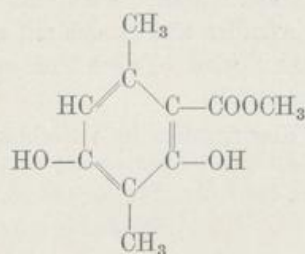
²⁾ Paternò und Ogialoro, Gazz. chim. ital. 7 (1877) 289. Paternò, Gazz. chim. ital. 10 (1880) 157; 12 (1882) 257. Hesse, A. 119 (1861) 365; 234 (1895) 191; Journ. f. prakt. Chem. [2] 57 (1898) 232, 409; 58 (1898) 465. Zopf, Die Flechtenstoffe, Jena 1907, 224.

Beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 150—155° oder beim Erhitzen mit Eisessig unter Druck zerfällt Atranorin in Atrarsäure, Atranorinsäure und Kohlensäure.

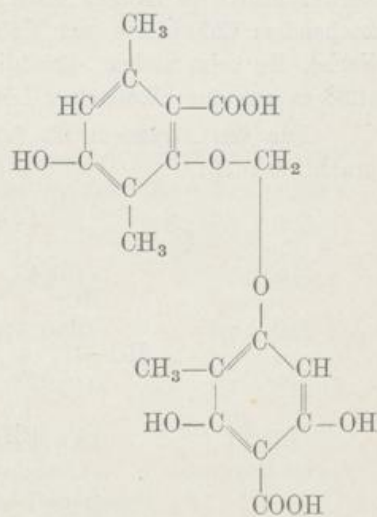
Durch Kochen mit Barytwasser entsteht Methylalkohol, Atranorinsäure, β -Orcin¹⁾, Kohlensäure und etwas Harz.

Atranorinsäure kann durch Kochen mit Alkohol weiter zerlegt werden in Kohlensäure, Physciol und β -Orcin.

Beim Kochen mit Alkohol wird aus Atranorin Hämatomm-säureester gebildet. Für die Konstitution dieser Spaltungsprodukte sind folgende Formeln aufgestellt worden:



Atrarsäure
(Physcianin, Ceratophyllin)
(β -Orcinolkarbonsäureester)
(β -Orcinkarbonsäureester)
(Schmpkt. 143°)



Atranorinsäure

¹⁾ β -Orcin ist aus m-Dinitro-p-Xylol synthetisch erhältlich (Kostanecki, B. 19 (1886) 2321):

