Studien über das Anthochlor

(I. Mitteilung)

Von

Dr. Gustav Klein

Assistent am pflanzenphysiologischen Institute der Wiener Universität

Aus dem pflanzenphysiologischen Institute der Wiener Universität (Nr. 141 der zweiten Folge)

(Mit 1 Tafel)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1920)

I. Einleitung.

So mannigfach die Farbenpracht der Blüten unserem Auge entgegentritt, so vieltältig die Nuancen jeder Farbe sind, so wenige Farbstoffe, beziehungsweise Farbstoffgruppen sind es, deren die Natur sich bedient, um jene Fülle von Farben hervorzurufen, in der die Blütenwelt uns erscheint. Der Großteil der gelben Blütenfarben wird durch die Gruppe der Carotine und Xanthophylle bedingt, die immer an Chromatophoren gebunden auftreten und die Marquart¹ schon 1835 unter dem Namen »Anthoxanthine« zusammenfaßte. Sämtliche Farben von Scharlachrot über Violett bis Lichtblau sind auf die Gruppe der Anthokyane zurückzuführen, die immer im Zellsaft gelöst sind. Daneben gibt es eine dritte Gruppe von Farbstoffen, die ebenfalls im Zellsaft gelöst erscheinen, blaßgelb, zitron- oder dunkelgelb gefärbt sind und von den Botanikern Anthochlor genannt werden.

Seit mehr als 50 Jahren beschäftigten sich nun die Botaniker sehr eifrig mit den Blütenfarbstoffen und studierten eingehendst die Verbreitung und Verteilung der beiden ersten Gruppen im Pflanzenreich.

Auch die chemische Beschaffenheit dieser beiden Farbstoffe wurde vielfach studiert. Die Chemie der Carotinoide ist zum Teil erforscht und dank der mikrochemischen Vorarbeiten von Molisch² wurde die Konstitution

¹ Marquart L. A., Die Farben der Blüten, Bonn 1835.

² Molisch H., Über amorphes und krystallisiertes Anthokyan. Bot. Ztg. 1905, p. 159.

der Anthokyane, deren Ertorschung sich zufolge den früheren Untersuchungen als schwierig erwiesen hatte, in den großartigen Arbeiten von Willstätter¹ aufgedeckt. Um so verwunderlicher ist es, daß vom Anthochlor nur spärliche und kurze Notizen vorliegen, die sich überdies noch öfter widersprechen. Dies mag darauf zurückzuführen sein, daß das Anthochlor nur vereinzelt im Pflanzenreich vorkommt und man sich überdies daran gewöhnt hatte, die gelbe Färbung der Blüten in Bausch und Bogen dem Carotin zuzuschreiben. Es erschien daher als eine dankbare Aufgabe, auch diesen Blütenfarbstoff eingehend zu untersuchen, seine Verbreitung und Verteilung im Pflanzenreiche festzustellen und sein chemisches Verhalten zu prüfen.

II. Historisches.

Die erste Angabe über einen im Zellsaft gelösten gelben Farbstoft finde ich bei Fremy et Cloëz.² Sie unterscheiden den in Wasser unlöslichen gelben Blütenfarbstoff (Xanthin) von dem in Wasser löslichen (Xanthein), welchen sie bei den gelben Dahlia-Varietäten fanden. Das Xanthein soll in Wasser, Alkohol und Äther '3 löslich, aber aus keinem der Lösungsmittel krystallisierend sein. Alkalien färben stark braun, *3 Säuren bringen diese Färbung zum Verschwinden. Metalloxyde geben gelbe bis braune unlösliche Lacke.

Hildebrand! erwähnt in seiner Untersuchung, die sich hauptsächlich mit Carotin und Anthokyan beschäftigt, einen im Zellsaft gelösten gelben Farbstoff bei den gelben Varietäten von Dahlia variabilis und einigen Acacia-Arten.

Rosanoff⁵ findet einen gelben Zellsaft bei Papaver alpinum und nuclicante.

Prantl⁶ widmet dem Farbstoff eine eigene Untersuehung, aus der ich das Wichtigste erwähne. Er führt einige Pflanzen an, die blaßgelb gefärbt sind und einen wasserlöslichen gelben Farbstoff im Zellsaft enthalten wie

¹ Willstätter R., Untersuchungen über die Anthokyane 1.—XVIII. Lieb. Ann. d. Chem., Bd. 401 (1913), 408 (1915), 412 (1917).

² Fremy et Cloëz, Note sur les matières colorantes des fleurs. Journal de pharmacie et chimie, t. XXV, année 1854, p. 241.

³ Die mit Sternchen bezeichneten Befunde früherer Arbeiten haben sich bei den eigenen Untersuchungen als irrig herausgestellt und werden der Einfachheit halber erst im Verlaufe der Ausführungen an den entsprechenden Stellen richtiggestellt.

⁴ Hildebrand F., Anatomische Untersuchungen über die Farben der Blüten. Jahrb. f. wiss. Bot. 1863, B. 3, p. 64.

⁵ Rosanoff, Mem. de la Soc. des Scienc. nat. de Cherbourg, XIII, p. 211.

⁶ Prantl K., Notiz über einen neuen Blütentarbstoff. Bot. Ztg. 1871, Jg. 29, p. 425.

Linaria-Arten, Digitalis tutea, *1 Aconitum Lycoctonum, *1 Trifolium pannonicum, *1 Cephalaria tartarica, Lotus corniculatus, Primula- und Acacia-Arten. »Dieser neue Farbstoff, den ich einstweilen als Anthochlor bezeichnen will, zeigt ganz ähnlich wie das Anthokyan Farbenwechsel je nach der sauren oder alkalischen Reaktion der Lösung, nur beschränkt sieh derselbe hier auf verschiedene Töne von Gelb. Die Lösungen werden mit Säuren lichtgelb, mit Laugen bräunlichgelb.«

Er betont, daß die Formen mit diesen meist blaßgelben Blüten sämtlich Arten von Gattungen sind, deren übrige Arten Anthokyan besitzen und denen das Anthoxanthin (Carotin) fehlt. 1 * Einen anderen von Anthochlor verschiedenen Farbstoff enthalten nach ihm die gelben *Papaver*-Arten und wieder einen andern die gelben *Dahtia*-Varietäten.

Hansen² zitiert die Arbeit von Prantl und bringt an Neuem nur eine kurze Untersuchung des gelben Farbstoffes der Citrusschale. Er findet ihn wasserlöslich und weist mit Alkalien dunkle Gelbfärbung, mit kochender Natronlauge orangerote und mit Schwefelsäure braune Färbung nach. Aus demselben Jahre stammt eine Untersuchung Schimper's³ über Chlorophyll und Chromoplasten, wo er in einer Tabelle auch die Pflanzen anführt, in deren Blüten er gelben Zellsaft fand. An neuen Befunden wären Verbascum, gelbe Rosen, Calceolaria, Anthirrhinum mains, Astragalus vulpinus und Opuntia Ratinesquiana zu nennen.

Weiss⁴ untersucht in einer Notiz die schwefelgelbe Partie an der Basis der Blütenblätter von gelbblühenden *Papaver*-Arten. Bei Einwirkung von Alkohol, Essigsäure und einigen anderen Reagentien wird diese Partie grün, aus dem Zellsaft fällt der Farbstoff in gelbgrünen, wurmartig gekrümmten, ansehnlichen Gebilden heraus, die aus gebogenen Nadeln zusammengesetzt erscheinen.

Am eingehendsten beschäftigen sich mit dem Anthochlor zwei Arbeiten von Courchet⁵ und Dennert.⁶

Courchet studiert eingehendst die verschiedenen Formen der Chromoplasten (Chromoleucites) im Pflanzenreich, trifft dabei auch auf einige Formen

¹ Bei diesen Pflanzen konnte ich Anthochlor nicht finden.

² Hansen A., Die Farbstoffe der Blüten und Früchte. Verh. d. phys. med. Ges. zu Würzburg, N. F. B. 18, Nr. 7, 1884.

³ Schimper A. F. W., Untersuchungen über die Chlorophyllkörner und die ihnen homologen Gebilde. Jahrb. f. wiss. Bot. 1885, B. 16, p. 132.

⁴ Weiss A., Über einen eigentümlichen gelösten gelben Farbstoff in der Blüte einiger *Papaver*-Arten. Sitzb. d. Akad. d. Wissensch. in Wien, 1884, Bd. 90, p. 108 und 109.

⁵ Courchet M., Recherches sur les chromoleucoites. Ann. des scienc. nat. 7, ser. Botanique 1888, T. 7, p. 361 u. 362.

⁶ Dennert E., Anatomie und Chemie des Blumenblattes. Bot. Zbl. 1889, Bd. 38, p. 430.

mit gelbem Zellsaft, den er chemisch näher prüft. In Betracht kamen Linaria Iulea, Eschscholizia californica, Mesembryanthemum aureum, Lotus corniculatus und die Staubfäden von Dianella. Er ist der einzige, dem es gelang, den Farbstoff zur Krystallisation zu bringen. Er konzentrierte die äthylalkoholische Lösung und erhielt bei Linaria und Eschscholizia Nadeln, beziehungsweise Sphärokrystalle. Er findet bei Linaria blutrote Fürbung mit konzentrierter Schwefelsäure, mit konzentrierter Kalilauge Lösung in gelber Farbe*, bei Lotus mit beiden Reagentien Orange-, bei den Staubfäden von Dianella Scharlach-, beziehungsweise Purpurrotfärbung, bei Eschscholizia nur mit Kalilauge ein dunkleres Gelb. Seine Zusammenfassung sagt: Im großen und ganzen unterscheiden sich alle diese Substanzen wesentlich nur dadurch von Chromoleucitenfarbstoffen, daß sie sich mit konzentrierter Schwefelsäure nicht blau färben.

Dennert, dessen Untersuchung in letzter Linie die enge Verwandtschaft zwischen Chlorophyll und Anthoxanthin einerseits, Anthokyan und Gerbstoff anderseits dartun will, erwähnt nebenbei auch den im Zellsaft gelösten gelben Farbstoff, dem er nahe Verwandtschaft zum Anthokyan zuspricht. Er nennt eine Anzahl neuer Arten, die gelben Zellsaft führen, nämlich Chrysanthemum-Arten, Calliopsis, Coreopsis, Ruta, Muscari comosum, gelbe Althaea und Gladiolus psitlacinus, einige Formen, bei denen in derselben Zelle neben Carotin Anthochlor vorkommt, wie Primulaarten und die fünf erst genannten und einige, bei denen der gelbe Farbstoff aus Chlorophyll hervorgehen soll wie die gelbe Varietät von Althaca rosea; dann Bluten, wo der rote und gelbe Farbstoff ineinander übergehen, so bei Dahlia-Varietäten, Carthamus linctorius und Calliopsis Drummondi, woraus er auf die Identität der beiden schließt. Er prüft mit Kalilauge und findet bei Verbascum die gelbe Farbe unverändert, bei Anlhirrhinum* und Tropaeolum* (enthält aber nur Carotin) orange, bei Althaea und Dahlia rot verfärbt. Da Gerbstoffe ebenfalls mit Kalilauge Gelb- oder Rotfärbung geben, hält er einen genetischen Zusammenhang des gelben Farbstoffes ebenso wie des Anthokyans mit den Gerbstoffen für erwiesen.

Dann sind zwei Arbeiten von Tschirch¹ zu nennen, der mit Hilfe der Spektralanalyse die Verwandtschaft der natürlichen gelben Blüten-, Fruchtund Blattfarbstoffe untereinander und mit bekannten künstlichen Farbstoffen zu ermitteln sucht. Dabei berücksichtigt er aber nicht den Unterschied zwischen der an Chromatophoren gebundenen Carotingruppe und dem im Zellsaft gelösten Anthochlor, auch nicht, daß in vielen der von ihm untersuchten Blüten Carotine, Flavone und Anthochlorfarbstoffe zusammen vorkommen. Zum Beispiel stellt er als Untergruppe der Xanthocarotine die

¹ Tschirch A., Untersuchungen über das Chlorophyll, 1884. — Tschirch A., Vergleichende spektralanalytische Untersuchungen der natürlichen und künstlichen gelben Farbstoffe mit Hilfe des Quarzspektrographen. Ber. d. D. bot. Ges., Bd. XXII, 1904.

Verbascumgruppe mit zwei Absorptionsbändern und Endabsorption auf, zu der er zählt: *Verbascum* (enthält nur Anthochlor), *Viola tricolor* (enthält Carotin und Violaquercitrin, ein Flavon) und *Tulipa* (Carotin).

Die zur Reinigung der Farbstoffe angewandte Kapillaranalyse dürfte doch nicht genügen, denn es wäre sehr merkwürdig, daß chemisch so verschiedene Stoffe dasselbe Absorptionsspektrum geben, während die einander nahestehenden Carotine ganz verschiedene Spektren liefern, und man sieht sich zur Frage gedrängt, ob da nicht doch Verunreinigungen die Hauptrolle spielen. Tschirch sagt ja selbst, daß Cholesterine etc. schwer zu entfernen waren. Solange die Stoffe nicht rein krystallisiert sind, lassen sich solche Versuche wohl nicht einwandfrei durchführen. Aber auch die Richtigkeit der Absorptionsergebnisse angenommen, ließe sich daraus noch immer kein Schluß auf die chemische Verwandtschaft ziehen, wie ja die erwiesenermaßen ganz verschiedene Zusammensetzung der hier in Betracht kommenden Stoffe zeigt.

Auch Willstätter¹ erwähnt in einer seiner Anthokyanuntersuchungen die *noch nicht chemisch untersuchten, im Zellsafte gelösten gelben Farbstoffe, welche von Botanikern als Anthochlor bezeichnet werden«. Die Farbe der orange- und scharlachroten Dahlien wird durch Mischungen von Pelargonin mit dem eigentümlichen Dahliengelb bedingt. Er trennt die beiden Farbstoffe durch Ausschütteln der wässerigen sauren Farbstofflösung mit Amylalkohol, wobei das Pelargonin (und dies ist für die Anthokyane typisch) in der wässerigen Schicht bleibt, während das Dahliengelb vollständig in den Amylalkohol übergeht. Die gelbe Lösung gibt das Pigment an Soda mit intensiver Orangefarbe ab.

In einer späteren Untersuchung² berührt er auch den Farbstoff von *Papaver alpinum* und sagt, daß hier ein im Zellsaft gelöster, rein und intensiv gelber Blütenfarbstoff von Glykosidnatur auftritt, der den Anthokyanen im wesentlichen analog ist; die rein gelbe, wässerige Lösung gibt mit Alkali eine intensivere Gelbfärbung.

III. Eigene Untersuchungen.

Die eigenen Untersuchungen wurden im Jahre 1916 während einer militärischen Rekonvaleszenz begonnen und im Frühjahr 1919 wieder aufgenommen. Es wurden alle gelben Blüten, die ich erreichen konnte, untersucht und auf ihre Zugehörigkeit zum Carotin oder Anthochlor geprüft. Die Blüten wurden zum Großteil in der näheren und weiteren Umgebung Wiens, aber auch am Isonzo, in Italien, Dalmatien und Montenegro. von

¹ Willstätter R. und Mallison H., Über Variationen der Blütchfarben. Lieb. Ann. d. Chemie, 1915, Bd. 408, p. 158 ff.

² Willstätter R. und Weil Fr., Mohnfarbstoffe I. Lieb. Ann. d. Chemie, 1917, Bd. 412, p. 139 ff.

fremdländischen Pflanzen im botanischen Garten und im Rotschildgarten in Wien gesammelt.¹

Infolge der in jeder Hinsicht beschränkten Verhältnisse des letzten Jahres erhebt die Zusammenstellung keinen Anspruch auf Vollständigkeit und werde ich in einer folgenden Mitteilung Gelegenheit nehmen, Ergänzungen anzuführen. Es würde zu weit führen, alle untersuchten Arten mit gelben Blüten (zirka 300) anzuführen, ich beschränke mich nur auf diejenigen, bei welchen im Zellsaft gelöster gelber Farbstoff gefunden wurde.

Nachweis des Anthochlors in der Pflanze.

Wie schon betont wurde, kann die Gelbfärbung einer Blüte durch Carotin oder Anthochlor bedingt sein. Von einer Ausnahme soll später noch gesprochen werden. Man könnte nun glauben, die Gegenwart von Anthochlor oder Carotin lasse sich schon makroskopisch feststellen und so eine ungefähre Trennung der Blüten nach diesen beiden Farbstoffen durchführen. Ich konnte mich aber immer wieder überzeugen, daß man aus der Nuance der Blütenfarbe keinen Schluß ziehen darf. Prantl führt als Kennzeichen für Anthochlor die blaßgelbe Blütenfarbe an. In der Tat führen viele blaßgelbe Blüten diesen Farbstoff. Andrerseits haben zahlreiche typisch blaßgelbe Blüten, wie die blaßgelben Tropacolum-Sorten, die blaßgelben Stiefmütterchen, die lichtgelben Arten von Digitalis (D. ambigna, nervosa etc.), von Aconitum (A. Lycoctonum, Gmelini), von Rosa (R. Eclanteria und viele Gartenhybriden), von Chrysanthemum, von Iris (J. ochroleuca, aurea, gracilis, Mathioli etc.), von Gladiolus und viele andere überhaupt kein Anthochlor, sondern nur spärliches Carotin. Bezeichnen wir aber, und das soll vorläufig festgehalten werden,2 alle im Zellsaft von Blüten gelöst vorkommenden gelben Farbstoffe als Anthochlor, so läßt sich äußerlich überhaupt kein Anhaltspunkt finden.

Betrachtet man die intensiv gelben, matt glänzenden Blütenblätter einer *Oenothera* neben denen von *Verbascum thapsus* oder *macrurum*, so wäre man entschieden geneigt, ihnen denselben Blütenfarbstoff zuzusprechen, so ähnlich ist

¹ Für die Überlassung des Materials sage ich auch an dieser Stelle den Leitern dieser Gärten meinen ergebensten Dank.

² Molisch H., Mikrochemie der Pflanze. Verlag Fischer 1913, p. 242.

347

ihr Äußeres. Und doch enthält *Oenothera* nur Carotin, *Verbascum* hingegen rein Anthochlor.

Die einzig sichere Methode, um nachzuweisen, in welcher Form der gelbe Farbstoff in der Blüte vorkommt, ist ein Querschnitt durch das Blumenblatt, denn nur an diesem kann man feststellen, ob in der einzelnen Zelle gelber Saft oder Chromoplasten vorhanden sind.

Neben dem Querschnitt wurde überdies von allen Blüten in angesäuertem Wasser bei einer Temperatur von 20 bis 50° C. ein Extrakt hergestellt. Die Carotine sind als Kohlenwasserstoffe in Wasser gänzlich unlöslich, die im Zellsaft gelösten gelben Farbstoffe hingegen leicht löslich. Eine Gelbfärbung des Extraktes weist also auf Anthochlor. Die Prüfung des Extraktes war speziell in manchen Fällen notwendig, wo die spärlichen, lichten und fast gar nicht konturierten Chromoplasten schwer festzustellen waren. Bei Digitalis- und Aconitum-Arten sieht man oft nur einen lichtgelben Schein. Die eventuell noch in Betracht kommenden, wasserlöslichen Flavone sind in neutraler oder saurer Lösung fast farblos und tragen zur Färbung der Blüten überhaupt nicht merklich bei. Nach Willstätter¹ enthalten die tiefgelben Blüten einer Varietät von Viola tricolor ein Viertel ihres Trockengewichtes an Violaquercitrin, einem Flavon. Extrahiert man dieses mit heißem Methylalkohol, so sind die Blüten unverändert orangegelb. Nicht die große Menge des Quercitrins, sondern der kleine Gehalt von Carotin bedingt die Farbe.2

Verbreitung im Pflanzenreich.

Die Tabelle I zeigt die Verbreitung des Anthochlors im Pflanzenreich und die Verteilung im Blütenblatt. Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, daß das Vorhandensein oder Fehlen des Farbstoffes in den gelben Blüten von der systematischen Stellung und Zugehörigkeit der Pflanze ganz

¹ L. c.

² Mikroskopisch kann man sich das Violaquereitrin leicht darstellen, wenn man ein gelbes Blütenblatt in einen Tropfen heißen Methylalkohol legt. Nach einer Stunde liegen am Rande des Deckglases lauter farblose bis lichtgelbe Nadeldrusen.

Tabelle

				Das Antho	ochlor findet
P		Farbe	i	m Blumenbl	att
Familie	Art	der Blüte	allein	neben Chromo- plasten	neben Anthokyan
Polyonaieae	Eriogonum umbellatum	zitron- gelb	+		_
Nyclagi- naceae	Mirabilis Jalapa	blaßgelb		+	
Aizoaceae	Mesembryan- themum linquiforme	intensiv gelb	+	_	_
	Saxifraga scardica			_	
	Opuntia Ratinesquei	lichtgelb	+		_
Cactaceae	Opuntia Engelmanni	lichtgelb	+		_
Caryo- phyllaceae	Dianthus Caryophyllus Gartenhybride	lichtgelb	-+-		_
	Papaver Kerneri	dunkel- zitrongelb		-	
	Papaver nutans	intensiv gelb	+		
Papa- veraccae	Papaver aurantiacum	dunkelgelb bis orange- gelb			
	Glaucium flavum	intensiv gelb	+-		_
	Eschscholtzia californica	intensiv gelb		+	
Resedaceae	Reseda lutea und luteola	blaßgelb	+		
Malvaceae	Allhaea rosea gelbe Varietät	blaß- zitrongelb	+		

I.

sich						
in	der	Farbe der wässerigen	Anmerkung			
oberen	unteren	angesäuerten Lösung				
Epide	ermis					
+	+ +					
+		blaßgelb	In der roten Form vertritt das Anthokyan auch in der Verteilung das Antho- chlor			
-+-	+	beim Austritt aus der Zelle verblaßt der Farbstoff	Beim Verblühen werden die Blüten orangerot			
+-	+	blaßgelb				
+	+	lichtgelb				
+	+	blaßgelb	Von derselben Art gibt es eine dunkelrote Varictät, die nur Anthokyan führt			
+	· +	lichtgelb	Alle anderen Formen führen in derselben Verteilung Anthokyan			
. +-	-+-	intensiv gelb	Überall ein schwefelgelber Fleck an der Basis der			
+	-+-		Blütenblätter, beim Eintrocknen wird die gelbe			
-	+	orangegelb	Blüte dunkelorange; in wässeriger und verdünnt alkoholischer Lösung blaßt der Farbstoff aus			
+	+					
+	.+	intensiv gelb	lm oberen Teil der Platte neben Carotin auch Anthochlor, sonst nur Carotin			
+	-+-	blaßgelb				
+ -		lichtzitrongelb	In den roten Varietäten vertritt der rote den gelben Farbstoff			

			Das Anthochlor findet					
Familie	Art	Farbe	im Blumenblatt					
ramme	Art	der Blüte	allein	neben Chromo- plasten	neben Anthokyan			
Rutaceen	Ruta graveolens	intensiv gelb	 ,	-1-	_			
Mimosáceae	Acacia roslellifera	gelb	-1-	_				
	Coronilla cappadociea	dunkelgelb	-+-	Washin.				
Papiliona- ceae	*			-+	-			
			-+-					
	Primula vulgaris	lichtgelb	+	nur in der Röhre und				
Primnlaceae	Primula elalior		+	den Makeln	_			
	Primula veris	dunkelgelb		+	manchmal rot an- gelaufen			
Scrophu-	Verbascum thapsus macrurum phlomoides olympicum, lychnilis austriacum nigrum	tief zitrongelb	-+-	_	_			
lariaceae	Calceolaria rugosa var. aurea	dottergelb		+				
	Linaria vulgaris	lichtgelb, Gaumen orangegelb	+	im Gaumen am Grunde der Haare auch Carotin	_			

Studien über das Anthochlor.

sich	der	Farbe der wässerigen	Anmerkung			
oberen	unteren	angesäuerten Lösung	Annerkung			
Epide	ermis					
- 	+ +		Neben den beiden Blüten- farbstoffen reichlich Rutin vorhanden; läßt sich mit Methylalkohol leicht krystallisieren			
Blumenblätter und C			In jeder Zelle neben einer Anthochlorvakuole eine farblose Vakuole			
-1-	+	gelb				
+	_	dunkelgelb	Auf der Fahne fünf ro Anthokyanstreifen			
in der Fahne	+ nur oberseits	dunkeigeib	Farbstoff löst sich schnell, Blüte wird farblos			
+	+					
+	+	zitrongelb				
+	-					
+	+	tiefzitrongelb	Hybriden enthalten statt oder neben Anthochlor Anthokyan; trübrote Färbung			
+	+	tiefgelb				
+ -		lichtgelb orangegelb	Die letzten Blüten im Herbst sind sehr blaßgelb, Gau- men fast nicht dunkler			

				Das Antho	chlor findet
		Farbe	i	m Blumenbl	att
Familie	Art	der Blüte	allein	neben Chromo- plasten	neben Anthokyan
Scrophu-	Linaria genistifolia	gleichmäßig zitrongelb	neben Hesperidin	-	
lariaceae	Anthirr- hinum mains	tief zitrongelb			-+-
Labiatae	Sideritis montana hyssopifolia scorioides	blaßgelb	-+-		
Dipsacaceae	Cephalaria alpina tartarica pilosa	lichtgelb	-		_
	Scabiosa ochroleuca		+		
	Anthemis rigescens		Accordance	+	
	Chrysan- themum carinatum macrophyllum	gelb		+	
	Coreopsis longifolia	orangegelb		+	+
Compositae	Dahlia variabilis	zitrongelb	+	_	+
	Centaurea rupestris	tiefgelb	+	Alastica.	_
	Centaurea alpina, ruthenica	blaß- lichtgelb	+-	_	_
	Centaurea glastifolia	J		+	
	Centaurea macrocephala	tiefgelb		+	

Studien über das Anthochlor.

sich					
in	der	Farbe der wässerigen			
oberen	unteren	angesäuerten Lösung	Anmerkung		
Epide	ermis				
-+-	+		Blüten nach dem Extra- hieren tiefgelb; Gewebe erfüllt von Nadelbüscheln, dem von Molisch auf- gefundenem Hesperidin		
-+-	_	zitrongelb	in der gelb-rot gefärbten Blüte vertreten sich die beiden Farbstoffe voll- kommen		
+	+				
-+-	+	lichtgelb			
+	-+				
+					
+		gelb			
+	+	zitrongelb			
-+-	+	dunkelzitrongelb	Alle Farbenübergänge von Gelb, Scharlachrot bis Dunkelpurpur		
+	+	tiefgelb			
in einzelnen langgestreckten Zellen und Zellgruppen der Epidermis über den Gefäß- bündeln in einigen langgestreckten Zellen über den Gefäß- bündeln					
		lichtgelb	Die übrigen Zellen der Epidermis führen Carotin		
Zellstriemen Sieb			Sonst im Gewebe Carotin		

-					Dos Antho	ablar findat				
				Das Anthochlor findet						
	Familie	Art	Farbe	iı	n Blumenbla	ıtt				
			der Blüte	allein	neben Chromo- plasten	neben Anthokyan				
	Compositae	Carthamus tinctorius	tiefgelb bis scharlach- rot	-+-		beim Ver-, blühen in einen orangeroten Farbstoff übergehend				
		Helenium antumnale	dunkelgelb		+	SEC Process				
	Litiaceae	Muscari comosum	braungrau		+					
	Iridaceae	Gladiolus primulinus	sattgelb		+					
	Orchidaceae	Orchis pallens, provincialis, sambucina		+		rote Flecken auf der Lippe				
			*							

unabhängig ist, wie dies ja auch von den andern Blütenfarbstoffen gilt. Selbst nahe verwandte Formen verhalten sich verschieden. Primula vulgaris und elatior führen in den Corollzipfeln nur Anthochlor, Pr. auricula und verticillata z. B. nur Carotin. Die beiden erstgenannten enthalten aber an den dunkleren Makeln an der Übergangsstelle der flachen Korolle in die Röhre beide Stoffe, in der Röhre nur Carotin. Primula veris zeigt einen Übergang, sie führt in allen Epidermiszellen beide Farbstoffe. Doch tritt hier beim Altern der Blüte eine Anreicherung an Carotin ein, die sich schon äußerlich in einer dunkleren, mehr orangegelben Färbung zu erkennen gibt. Andrerseits fand ich von Primula veris auch lichter gelbe Blüten, die nur Anthochlor führten.

Auch die verschiedenen gelben Gartenhybriden von *Primula* nehmen eine Mittelstellung ein. Sie führen in der Epidermis am Grunde der Zelle licht- bis dunkelgelbe Chromatophoren, in den Papillen Anthochlor. Die

sich	der	Farbe der wässerigen					
oberen unteren		angesäuerten Lösung	Anmerkung				
Epide	ermis						
+	+- +-		In der orangeroten Blüte ist gelber und roter Farbstoff vorhanden				
Zellstriemen Gewebe über		lichtgelb	Die das Anthochlor ent- haltenden Zellreihen zie- hen wie Schläuche durch das ganze Blütenblatt				
+			Die darunter liegende Zell- schichte führt Antho- kyan und Carotin, die innerste nur Carotin				
+	+	tiefgelb					
+ +		blaßgelb	Am selben Standort blaß- gelbe und dunkelrote Formen derselben Art				

lichteren Formen enthalten viel gelben Saft neben wenig lichtgelben Körnchen am Grunde der Zelle, die dunkelgelben weniger Anthochlor, dafür viele dunkelgelbe Chromatophoren am Grunde und auch 1 bis 2 Körnchen an der Spitze der Papille. Bei den lichtgelben Formen findet man häufig auch Zellen, die nur gelben Saft enthalten. Aus dem botanischen Garten stand mir Primula austriaca zur Verfügung, die Wettstein durch Kreuzung aus Pr. acaulis und pannonica gezogen hat. Pr. acaulis führt, wie schon mehrmals erwähnt, in der Korolle nur Anthochlor, pannonica nur Carotin in Form von dunkelgelben Körnchen, nicht nur in der beiderseitigen Epidermis, sondern auch im Grundgewebe. Alle Kreuzungsformen ähneln der pannonica insofern, als sie die Einzelblüten auf einem gemeinsamen Blütenstiel tragen; in der Färbung und Farbstoffverteilung konnte ich drei Typen feststellen.

Eine lichtgelbe Form, etwas dunkler als acaulis; in jeder Zelle sind neben viel Anthochlor nur einige kleine lichtgelbe Chromoplasten. Die zweite Form ist dunkler als die erste, enthält neben Anthöchlor viele kleine Chromoplasten zu Haufen geballt und führt im Grundgewebe kein Carotin. Eine dritte Pflanze hat noch dunklere Blüten, aber lichter als pannonica. Die Blüten zeigen viel Carotin neben wenig Anthochlor, auch in den Papillen und im Grundgewebe.

Dieses Beispiel nur möge die Variation der Farbstoffe bei nahe verwandten Formen demonstrieren.

Bei den Papaveraceen enthalten die gelben Papaverarten Anthochlor, Chelidonium mains Carotin, Eschscholtzia Carotin und Anthochlor. Selbst bei den Scrophularineen, die in überwiegender Anzahl Anthochlor führen, finden sich wieder Spezies nur mit Carotin, wie Minnulus luteus (dottergelb) oder die schon genannten Digitalisarten (lichtzitrongelb) zeigen. Innerhalb der engsten Verwandtschaft freilich ist die Einheitlichkeit und Konstanz im Vorkommen der Blütenfarbstoffe häufig gewahrt, so bei Verbascum, Papaver, Linaria, Cephalaria, Sideritis und Acacia. Bei diesen Arten enthalten die gelben Blüten nur im Zellsaft gelösten gelben Farbstoff.

Verteilung in der Pflanze.

Das Anthochlor hat immer seinen Sitz in der Epidermis, beziehungsweise im Epithel der Blütenblätter, entweder in der oberen und unteren oder in einer von beiden, nie aber im darunterliegenden Mesophyll.

Kommt das Anthochlor in Verbindung mit Carotin vor, so trifft man immer das Carotin im Grundgewebe verteilt, in den Oberhautzellen beide Farbstoffe in ein- und derselben Zelle. Meist sind die Chromoplasten am Grunde, der gelöste Farbstoff in der äußeren Hälfte, bei papillösen Zellen in den kegelförmigen Papillen. Sehr schön ist dies zu sehen bei den Primulaceen, bei *Ruta*, *Lotus* und *Coreopsis*.

Beziehungen zum Anthokyan.

Am interessantesten sind die Beziehungen zwischen Anthochlor und Anthokyan. Erstens findet man Anthochlor speziell bei Arten, deren andere Varietäten rot gefärbt sind, z. B. bei Dahlia, Anthirrhinum, Linaria, Althaea und Primula. — Zweitens läßt sich feststellen, daß sich bei den Arten, die rote und gelbe Varietäten aufweisen, die beiden im Zellsaft gelösten Farbstoffe in Lagerung und Verteilung genau ersetzen. Sowie der gelbe tritt auch der rote Farbstoff in vielen Fällen nur in der Epidermis, immer aber bloß in den äußersten Schichten auf.

Drittens lösen die beiden Farbstoffe einander oft in derselben Blüte, ja von Zelle zu Zelle ab. Da diese Fälle als Beispiel für die nahen Beziehungen der beiden Farbstoffe sehr instruktiv sind, seien einige ausführlicher besprochen. — Verschiedene Primulaarten blühen in unseren Gärten sowohl in gelben wie roten Varietäten. Bei beiden findet man am Querschnitt homogenen, gefärbten Saft in der Epidermis, bei den gelben Anthochlor, bei den roten Anthokyan. So gibt es eine blaue Gartenform von *Primula acaulis*. Die Oberseite ist azurblau, die Unterseite blauviolett. Diese zeigt im Mikroskop von der Fläche betrachtet in jeder Zelle eine andere Farbe, von rosa über violett bis blau alle möglichen Mischfarben.

Primula rnbra hat violetten Zellsaft. Eine Hybride von rubra und acaulis¹ ist lichtviolett. Die Blüte enthält beide Farben; unter dem Mikroskop sieht man in der Epidermis manche Zellen und Zellgruppen gelb, andere rosa, in den meisten Zellen ist Gelb und Rot zu den verschiedensten Nuancen gemischt. In der Natur findet man manchmal Blüten von Primula veris, die an der Unterseite rot angehaucht sind; hier zeigt sich dasselbe.

Bei *Calliopsis Drummondi* sind die Zungenblüten goldgelb, an der Basis dunkelrot. Der Querschnitt zeigt im Basalteil jeder Epidermiszelle Carotinkörner, in der Papille an den gelben Stellen Anthochlor, an den roten Anthokyan.

Die Blüten von Anthirrhinum mains sind in der Naturform dunkelrot mit gelbem Gaumen. Auf der Oberseite sieht man an der Übergangsstelle von Gelb in Rot schon mit bloßem Auge eine Mischungszone, die in trübroter Mischfarbe erscheint. Erst zirka ¹/₂ cm von der Übergangsstelle entfernt sind die Farben wieder rein gelb, beziehungsweise so rotviolett, wie die ganze Unterseite ist. Der Querschnitt zeigt das Entsprechende: Wir finden nicht gelbe Zellen und angrenzend rote, auch nicht gelbe zwischen den roten mosaikartig verstreut, sondern in derselben Zelle ein Gemisch beider Farbstoffe; erst rein zitrongelbe, dann schmutziggelbe,

¹ Alle Formen standen aus dem botanischen Garten zur Verfügung.

orangerote, schmutzigrote, blutrote und dann erst rein rotviolette Zellen. Dabei ist in der einen Zelle die Basis rötlich, der Kegel gelb, in der andern der Kegel rot und die Basis gelb und zwischen mehr roten Zellen liegen noch mosaikartig verstreut mehr lichtere, gelbliche. Es ist also ein allmähliches Mischen und Ineinanderübergehen der beiden Farbstoffe, ganz so wie bei den Farbennuancen des Anthokyans bei der blauen *Primula acaulis*.

Es gibt eine weißrote Dahlia-Varietät, bei der im Sommer jede Zungenblüte weiß und von scharlachroten Rändern umsäumt ist. An der Übergangsstelle von Rot in Weiß sieht man schmale gelbe Zonen, die Unterseite ist immer lichter, also orange gefärbt. Gegen den Herbst sind die Blüten orange gerändert; die Oberseite zeigt wie bei Anthirrhinum eine Mischung von Rot und Gelb, die Unterseite ist bloß gelb. Die letzten Blüten sind schon rein gelb umrandet und zeigen oben und unten rein gelbe Farbe. Im Sommer überwiegt, wie ich später noch durch Ausschüttelung zeigen werde, der rote Farbstoff, er nimmt im Herbst ab und in den letzten Blüten ist nur gelber vorhanden.

Carthamus tinctorius blüht in rein gelber Farbe. Beim Verblühen wird der Blütenstand von außen nach innen allmählich intensiv orange- bis feuerrot und welkt in dieser Farbe. Der Querschnitt zeigt bei den jungen Blüten in den längsgestreckten Epidermiszellen zitrongelben, in den alternden orangeroten Zellsaft. Diese Blüten geben orangeroten Extrakt. Die Lösung aus den gelben Blüten ist lichtgelb, wird aber bald dunkelorange. Dasselbe erreicht man, wenn man zu den gelben Blüten oder dem gelben Extrakt Lauge oder konzentrierte Schwefelsäure zusetzt. Mischungen von Gelb und Rot sind in den Zellen nicht zu sehen, es scheint also der gelbe Farbstoff homogen in eine rote Modifikation überzugehen, worauf später noch zurückzukommen ist.

Endlich treffen wir Gattungen, deren einzelne Arten oder Arten, deren Varietäten in allen Abstufungen von Zitrongelb über Rot bis Violett gefärbt sind. Ein Beispiel für den ersten Fall bietet *Papaver*, für den zweiten *Dahlia*. Alle Papaverarten führen, wenn sie überhaupt Farbstoff enthalten, diesen

359

nur im Zellsaft gelöst. Papaver Burseri und Sendtneri unserer Alpen haben überhaupt keinen Farbstoff, sind weiß. Papaver Kerneri (Illyrien) ist zitrongelb, nudicaule und nutans intensiv gelb, aurantiacum orangegelb, rhoeas und dubium orangebis feuerrot und somniferum zeigt alle Nuancen von rot bis tiefpurpur und lila. Interessant ist, daß alle diese Blüten beim Eintrocknen bis zur Nuance der nächstgenannten Art nachdunkeln, eine Erscheinung, die, wie wir bald sehen werden, auch unter dem Einfluß von Reagentien erreicht werden kann. Löst man den eingetrockneten Farbstoff in Wasser, so bleibt die dunkle Nuance in der Lösung erhalten. Dasselbe bunte Bild zeigen die Dahliavarietäten unserer Gärten, eine Farbenpalette von Weiß, Zitrongelb, Orange, Scharlach, Carmoisin bis Dunkelpurpurn und Violett. Überall ist in der beiderseitigen Epidermis homogener gefärbter Zellsaft.

Die verschiedenen roten Farbstoffe von *Papaver* und *Dahlia* wurden von Willstätter und seinen Mitarbeitern bereits als Anthokyane aus der Gruppe der Cyanine und Delphinine festgestellt, der Nachweis der chemischen Zugehörigkeit der rein gelben Farben zu den roten steht noch aus.

Chemisches Verhalten.

Eine Unterscheidung der verschiedenen gelben Farbstoffe gibt uns die anatomische Betrachtungsweise nicht. Den Einblick in das Wesen und die Unterschiede der einzelnen Farbstoffe bietet erst die chemische Untersuchung. Diese wurde zuerst rein mikrochemisch auf dem Objektträger, später in Eprouvettenversuchen durchgeführt. Gerade die mikrochemische Methodik war hier zur ersten Aufdeckung der all'gemeinen chemischen Eigenschaften und mangels an reichlicherem Material und Chemikalien das einzig Mögliche.

1. Die Löslichkeitsverhältnisse sind bei allen im Zellsaft gelösten gelben Farbstoffen die gleichen. Sie decken sich im allgemeinen mit denen des Anthokyans. Die Farbstoffe sind löslich in destilliertem Wasser, besser in angesäuertem Wasser, sehr gut löslich in Säuren und Alkalien, häufig mit

roter Farbe. Sie sind sehr gut löslich in Äthylalkohol und Essigsäure mit intensiv gelber Farbe, gut löslich in Methylalkohol. In den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Petroläther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Azeton und Anilin sind sie vollkommen unlöslich. Äther und Azeton, die Wasser enthalten, nehmen den Farbstoff an und färben sich lichtgelb.

- 2. Auch die gelben Farbstoffe zeigen ähnlich wie das Anthokyan Farbenumschläge bei Behandlung mit verdünnten Säuren und Alkalien. Nur sind sie hier nicht so markant und bei den einzelnen Farbstoffen verschieden. Die Farbstoffe der Dahliagruppe zeigen mit Alkali orangegelbe bis orangerote Farbe, mit Säure schlagen alle in zitrongelb um, das Papavergelb ist mit Alkali dunkelgelb, mit Säure zitron, das Verbascumgelb endlich zeigt kaum einen Unterschied, es ist mit Lauge tiefgelb, mit Säure wird es lichtgelb mit grünlichem Stich, erst nach Stunden wird es grünlich bis braungrün. Dieser letzte Farbenumschlag ist natürlich keine Indikatorreaktion wie beim Anthokyan.
- 3. Sehr instruktiv ist das Verhalten des Farbstoffes im Blütenblatte gegen Säuren und Alkalien, besonders gegen konzentrierte Schwefelsäure und Kali- oder Natronlauge. In vielen Fällen tritt intensive Rotfärbung auf, in manchen andern nicht. Die folgende Tabelle II gibt ein Bild dieser Verhältnisse.

Die Farbenreaktionen wurden an Stücken der frischen Corolle auf dem Objektträger durchgeführt und mit freiem Auge sowie unter dem Mikroskop bei 130 facher Vergrößerung geprüft. Die Farbennuance ist beidemal fast die gleiche.

Eine Gruppe gibt mit Alkalien und konzentrierter Schwefelsäure rote Farben. Ihre Hauptvertreter sind *Dahlia*, *Anthirrhinum*, *Linaria*, *Althaea*, *Acacia* und *Coreopsis*. Diese geben intensivrote Farben.

Die blaßgelben Blüten, die Prantl's Anthochlor enthalten, bieten orange Farbennuancen. Zwischen diesen beiden Typen finden wir in der Gruppe alle Übergänge in der Farbenintensität. Mesembryanthemum und Gladiolus zeigen ein abweichendes Verhalten.

Der gelbe Papaverfarbstoff stellt eine von der vorgenannten abweichende, eigene Gruppe vor. Der Farbstoff tritt, mit den Reagentien behandelt, rasch aus und zeigt nur intensiver gelbe bis orange Färbung.

Eine dritte von beiden verschiedene Form bildet der Verbascumfarbstoff. Er gibt keine Färbung, sondern speziell mit Laugen eine sichere und schöne, gelbe Krystallbildung.

Neben diesen beiden Reagentien geben auch andere Säuren und Basen Färbungen. Salz- und Salpetersäure reagieren ähnlich wie Schwefelsäure, aber nicht so intensiv. Die konzentrierte Salpetersäure rötet, die Färbung verblaßt aber bald und wird schließlich gelblich bis farblos. Natriumund Kaliumkarbonat, Kalziumhydroxyd, Barytwasser und Ammoniak färben ähnlich wie die Alkalihydroxyde, aber die drei letzten schwächer. Organische Säuren, z. B. Essigsäure, färben nur ganz konzentriert dunkler gelb, sonst lösen sie in gelber Farbe. Eine Tabelle mag dies veranschaulichen. Tabelle III.

Die Konzentration der Reagentien ist für den Ausfall der Färbung durchaus nicht gleichgültig, bei Säuren und Laugen aber verschieden.

Während die Alkalien, speziell die Alkalihydroxyde auch verdünnt noch starke Färbungen geben, tritt diese nur bei konzentrierten Säuren auf. Die folgende Tabelle IV zeigt dies.

Die Proben wurden in Schälchen in die Reagentien eingetragen, um schnelles und gleichmäßiges Eindringen des Reagens zu ermöglichen.

In der Wirkungsweise der Säuren und Alkalien ist ein prinzipieller Unterschied, indem erstere nur in konzentrierter Form Färbungen hervorrufen, während letztere, speziell die starken Laugen, auch bei weitgehender Verdünnung noch gleich intensiv färben.

Alle diese Reaktionen wurden auch mit Farbstofflösungen ausgeführt. Die Färbungen sind ähnlich wie im Blumenblatt, nur infolge Verdünnung des Farbstoffes meist weniger intensiv.

.

Anmerkung				Nach dem Extrahieren noch immer tiefgelb, Gewebe voll Hesperidin- krystalle								Farbstoff tritt beim Extrahieren rasch aus	
Fürbung durch H ₂ SO ₄	blutrot	blutrot	blutrot	blutrot	blutrot	orangerot	weinrot	orangerot	orange	orange	orange	orangerot bis blutrot orange bis orangerot	
Farbe der Blüte Färbung durch KOH Fürbung durch H2SO4	kirschrot	kirsehrot	orangerot	dunkelrot	kirschrot	blutrot	Blütenblätter und Griffel orangerot bis blutrot	blutrot	orangerot bis blutrot	blutrot	orangerot bis blutrot	orangerot bis blutrot	
Farbe der Blüte	ticfzitrongelb	licht- bis tiefgelb	Blüte lichtgelb Gaumen orangegelb	tiefzitrongelb	dunkelgelb	lichtgelb	tiefgelb	orangegelb	orangegelb	tiefzitrongelb	zitrongelb	lichtgelb	
Name der Pflanze	Dahlia variabilis	Anthirrhimm mains	Linaria vulgavis	Linaria genistifolia	Corcopsis longifolia	Althaea rosea	scacia rostellifera	Coronilla cappadocea	Lotus corniculatus	Eriogonum umbellalum	Sideritis scorioides und Ilyssopifotia	Primula acaulis und clatior	

Studien über das Anthochlor.

	Farbstoff tritt beim Extrahieren in wenigen Minuten aus, die Blüten- blütter sind dann farblos		Bei der letztgenannten Art verlaufen nach der Reaktion die Zellstriemen markant rot durch das Präparat				Der gefärbte Anthochlorschlauch zieht sich wie ein roter Faden durch das ganze Blütenblatt		Blüten werden beim Verblühen orangerot bis scharlachrot			Farbstoff verblaßt beim Austritt aus dem Gewebe, beim Verblühen orange gefärbt
orange	orangegetb	orangegelb	orangegelb	orangegelb	orangegelb	orangegelb	orangerot	orangerot	orangerot	orange	dunkelgeib	orangegelb
orangerot	orangerot	orangerot	orangerot	orangerot	orangerot	orange	orangerot	orangegelb	orangegelb	orange	dunkelgelb	entfärbt
gelb	dunkelgelb	blaßgelb	blaßelb tiefgelb	blaßgelb	verschiedene Nuancen von Gelb	lichtgelb	dunkelgelb	lichtgelb	tiefgelb	dottergelb	blaß lichtgelb	dunkelgelb
Ruta graveolens	Lathyrus pratensis	Cephalaria alpina, tartarica und pilosa	Centaurea alpina, ruthenica macrocephala etc.	Scabiosa ochrolenca	Chrysanthemum carinatum und macrophytlum	Anthemis rigescens	Hetenium anlumnale	Gartennelke gelbe Hybride	Carthanns tinctorius	Calceolaria rugosa var. aurea	Mirabilis Jalappa	Mesembryanthemum linguiforme

	1	1	1	1
Anmerkung		Dunklerfärbung beim Trocknen		
Färbung durch KOH Färbung durch H ₂ SO ₄	dottergelb	dunkler gelb	Farbe bleibt. Nach einigen Tagen gelbe Körnchen und Klumpen	
Färbung durch KOH	rotviolett	dunkelgelb	Farbe bleibt. Nach wenigen Minuten zitrongelbe Nadel- büschel und -kugeln	
Farbe der Blüte	sattgelb	lichtgelb tiefgelb orangegelb	lichtgelb bis tiefgelb	
Name der Pflanze	Gladiolus primulinus	gelbe Papaverarten	alle gelben Verbascumarten	

Tabelle III.

konz. Ba(OH) ₂	tiefblutrot	orangerot	
konz. Ca (OH) ₂	tiefblutrot	orangerot	
konz. Na ₂ CO ₃	liefrot	orangerot	
konz. NH ₃	blutrot	ziegelrot	
400/ ₀ KOH	kirschrot	blutrot	
Eisessig	tiefgelb	tiefgelb	
konz. HNO ₃	orangerot	orangerot	
konz. HCl	blutrot	ziegelrot	
konz. H ₂ SO ₁	tiefblutrot	blutrot	
Name	Blumenblatt von Dablia	von Linaria	

365

Tabelle IV. Farbenreaktionen bei Dahlia-Blumenblatt.

	1:100					orangerot		
	1:50	Bu			t blutrot			
	1:40	keine Färbung	keine Färbung	keine Färbung	noch immer sofort blutrot	licht blutrot	ng	
	1:20	keine F keine F keine F	noch ir	licht	keine Färbung			
Grad der Verdünnung	1:10							×
Grad der	1:5	an den Rändern leicht rot anlaufend			blutrot	blutrot		
	1:2	an den Rändern leicht rot anlaufend	dunkelgelb	Ränder dunkelgelb				
	1:1	lichter-rot	gerötet	Ränder orangerot leicht rot anlaufend	sofort tiefrot	utrot	dunkelgelb	
	9:1		etwas gerötet	orangerot	- on	tief blutrot	dunk	
	konz.	tiefblutrot	orangerot	rot	40 0/6 sofort tiefrot		orange	
Reage	610,600	H ₂ SO ₄	HNO_3	НСІ	КОН	NH3	Eisessig	

Die Blüten wurden in mit Salz- oder Schwefelsäure angesäuertem Wasser kalt extrahiert. Der Farbstoff tritt bei den einzelnen Arten verschieden schnell aus. Manche Blüten sind sehr bald vollständig entfärbt, z. B. Lathyrus, Mesembryanthemum und auch Primula, andere bleiben noch stark gelb, z. B. Dahlia und Verbascum.

Die eingetretene Rotfärbung bleibt dauernd erhalten. Durch Säuren oder Alkalien rot gefärbte Lösungen werden beim Neutralisieren wieder gelb, im Überschuß der Lauge oder Säure, mit der man neutralisiert, schlagen sie abermals in Rot um, eine Erscheinung, die man beliebig oft wiederholen kann.

Aus einer auftretenden Färbung darf man indes nicht ohneweiters auf Anthochlor schließen, ehe man sich durch einen Querschnitt oder eine Extraktion hievon überzeugt hat. Es geben ja auch andere Inhaltsstoffe, z. B. Gerbstoffe, Glykoside und Eiweißstoffe ähnliche Färbungen. Gerbstoffe geben mit Alkalien gelbe bis rote Töne, die Anthrachinonglykoside mit Alkalien und Schwefelsäure rote Färbungen, Eiweißstoffe bei Gegenwart von Zucker mit Schwefelsäure intensiv rote Farbe (Raspail'sche Reaktion), Eiweißstoffe allein gelbe Töne mit Alkalien. Auch Carotin enthaltende Blumenblätter geben mit Alkali orange Färbung. Hiefür einige Beispiele in Tabelle V.

Tabelle V.

Name der Pflanze	Färbung mit H ₂ SO ₄	mit KOH
Narcissus rein weiß	zitrongelb	zitrongelb
Balsamina rein weiß	zitrongelb	zitrongelb
Dahlia rein weiß	lichtrot, wohl etwas Anthokyan	dunkelgelh
Tropaeolum lichtgelb nur Carotin	blau	rötlich
		,

Chlor bleicht sämtliche gelben Farbstoffe. In Chlorwasser eingetragene Corollstücke sind nach einiger Zeit farblos. Chlorkalklösung entfärbt nicht.

4. Die Anthochlorfarbstoffe sind reduktionsfähig. Doch verhalten sich die einzelnen Farbstoffe verschieden. Auch die Reduktionsmittel wirken nicht gleich. Die folgenden Tabellen geben ein Bild der Verhältnisse. Tabelle VI, VII und VIII.

Durch schweflige Säure werden die Angehörigen der Papaver- und Verbascumgruppe entfärbt. Die Papaverfarbstoffe sehr leicht und schnell, der Verbascumfarbstoff langsamer und schwerer. In der Dahliagruppe entfärbt schweflige Säure nicht. Mit dieser behandelte Blumenblätter und Lösungen bleiben auch nach langer Einwirkung normal gelb. Dasselbe gilt vom gasförmigen Schwefeldioxyd. Nach mehrtägiger Einwirkung werden die Farbstoffe der Dahliagruppe in saurer wie alkalischer Lösung nur lichtgelb. Dagegen fördert die schweflige Säure, wie später noch gezeigt werden soll, das Krystallisieren eines dieser Farbstoffe.

Naszierender Wasserstoff reduziert viel energischer. So tritt bei Behandlung der Farbstoffe mit Zinkstaub und Salzoder Essigsäure bei *Verbascum* und *Papaver* sofort, bei den anderen Farbstoffen nach längerer Reduktionsdauer Entfärbung ein. In alkalischer Lösung mit Zinkstaub und Kalilauge behandelt, werden die Papaver- und Verbascumfarbstoffe farblos, die orange bis rot gefärbten Vertreter der Dahliagruppe lichtgelb.

Natriumamalgam wirkt in saurem und alkalischem Bade ähnlich.

Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natriumamalgam trat eine merkwürdige Erscheinung zutage. Reduziert man nämlich mäßiger durch längere Zeit (mit verdünnter Salzsäure oder mit Essigsäure), so tritt bei gewissen Farbstoffen, z. B. von Anthirrhinum, Linaria und Primula nicht Entfärbung, sondern von der Oberfläche der Lösung nach unten intensive Rotfärbung auf, die erhalten bleibt. Reduziert man die rote Lösung weiter, so folgt Entfärbung; nur die oberste Schicht, speziell der an der Oberfläche stehende Schaum bleibt rosenrot. Bei Luftabschluß tritt bleibende vollständige Entfärbung

Tabelle VI.

	Redu	ktion mit sc	hwefliger Sä	iure		
	in saure	r Lösung	in al	lkalischer Lösung		
bei	be i Farbe		Farbe vorher	Farbe nachher	Nieder- schlag	
Dahlia	etwas lichter gelb	gelbbraune Körnchen	blutrot			
Linaria	etwas lichter gelb	im Blumen- blatt Krystall- bildung, in Lösung gelbe Stäbchen	orangerot	orangerot Farbe etwas lichter F1		
Primula	etwas lichter gelb	gelbe Körnchen	orange			
Verbascum	sehr lichtgelb	gelbe Kugeln	tiefgelb	lichtergelb	dichter lichtgelber Nieder- schlag	
Papaver	farblos ++H Cl gelb		dunkelgelb	gelh	Warranten St.	
Coreopsis	lichter gelb	lichtgelber Nieder- schlag	tiefrot	orange Flecken	gelbe Körnchen und Nadeln	
Carlhamus	lichtgelb	gelbe Kügelchen	orangegelb	dunkelgelb	Körnchen	

Tabelle VII.

Reduktion mit naszierendem Wasserstoff aus Zinkstaub											
	in saure	r Lösung	in alkoholischer Lösung								
bei	Farbe bei starker Einwirkung	Farbe bei mäßiger Einwirkung	Farbe vor der Einwirkung	Farbe nach der Einwirkung							
Dahlia	farblos		blutrot	lichtgelb							
Linaria	farblos	granatrot	orangerot	lichtgelb lichtgelb							
Anthirrhinum	farblos	rosenrot	blutrot								
Primula	farblos	rosenrot	orangerot	gelb							

Studien über das Anthochlor.

Reduk	tion mit naszier	rendem Wasser	rstoff aus Zink	staub	
	in saure	r Lösung	in alkalischer Lösung		
bei	Farbe bei starker Einwirkung	Farbe bei mäßiger Einwirkung	Farbe vor der Einwirkung	Farbe nach der Einwirkung	
Centaurea	farblos	farblos rosa		farblos	
Althaea	farblos	_	orangerot	lichtgelb	
Acacia	farblos	agricultural	orange		
Dianthus	farblos		orangegelb	farblos	
Carthamus	farblos	_	orangegelb		
Coreopsis	farblos		tiefrot	gelb	
Verbascum	farblos		tiefgelb	farblos	
Papaver	farblos		dunkelgelb	farblos	

Tabelle VIII.

F	Reduktion mit 10/0	Natriumamalgam			
	in saurer Lösung	in alkalischer Lösung			
beı	Farbe	Farbe vor der Einwirkung	Farbe nach der Einwirkung		
Dahlia	farblos	blutrot	farblos		
Linaria	rotbraun	orangerot	farblos		
Anthirrhinum	karminrot	blutrot	rotorange		
Primula	rosenrot	orange	farblos		
Carthamus	zitrongelb	orangegelb	farblos		
Centaurea	farblos				
Verbascum	lichtgelb	zitrongelb	farblos		
Papaver	farblos	tiefgelb	farblos		
Gladiolus	farblos	purpurviolett	lichtgelb		

370 G. Klein.

ein. Setzt man zu der entfärbten, vordem roten Lösung Wasserstoffsuperoxyd, so erscheint die rote Farbe wieder. 1

Die roten Lösungen bleiben mit Mineralsäuren versetzt gleich rot, mit Lauge werden sie intensiv gelb, im Überschuß der Lauge nehmen sie den für den normalen Farbstoff der Dahliengruppe charakteristischen orangen bis blutroten Ton an. Die entfärbten Lösungen werden mit Laugen wieder tiefgelb, mit konzentrierter Schwefelsäure orange bis blutrot.

Die mit konzentrierter Salpetersäure lichtgelb bis farblos gewordenen Farbstoffe nehmen mit Lauge ebenfalls orange bis blutrote Färbung an; selbst *Verbascum* wird orange, welche Färbung ich hier sonst nie erzielen konnte.

5. Zu betonen ist noch, daß der Papaverfarbstoff in wässeriger alkoholischer Lösung verblaßt, bis die Lösung farblos ist. Bei Zusatz von Salzsäure wird die Lösung nach Erhitzen lichtgelb, mit Alkali sofort tiefgelb. Es scheint also der Farbstoff in eine Pseudobase überzugehen, wie dies für die roten Mohnfarbstoffe und alle Anthokyane charakteristisch ist.

Aus Mesembryanthemum geht der Farbstoff mit lichtgelber Farbe in den wässerigen Alkohol über, mit verdünnter HCl wird er sofort farblos, mit Alkali wieder gelb.

6. Metalloxyde und deren Salze geben mit den Anthochlorfarbstoffen in saurer und alkalischer Lösung gelbe, orange, braune oder rote Metallniederschläge, die mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure gespalten, das entsprechende Metallsalz und den gelben Farbstoff in Lösung geben. Z. B. zeigen die ziegelroten Bleiniederschläge mit Säure gespalten dichte Massen von Bleisulfat oder -chlorid und den Farbstoff wieder in gelber Lösung. Die folgende Zusammenstellung zeigt die bei einigen Farbstoffen mit den einzelnen Metallsalzen erzielten Niederschläge. Tabelle IX.

¹ Auch bei der Reduktion von typischen Flavonkörpern, spez. Quercitrin, Quercetin und Morin, ist es Stein. Hlasiwetz und Pfaundler, Everest und Willstätter gelungen, intensiv rote, anthokyanähnliche Reduktionsprodukte zu erhalten. Siehe Willstätter, Untersuchungen über Anthokyane, III., Lieb. Ann. d. Chem., Bd. 408, Jhrg. 1915, p. 26 bis 28.

rabelle IN.

	Рарався	wenige lichtbraune Flocken	wenige lichtbraune Flocken	wenige gelbe Flocken		dunkelgelb		gelbbraun, Lösung farblos	orange	gelb
	Primula Verbascum	tiefgelh	braun	gelb	lichtgelb	braun	lichtgelb	zitrongelb	dunkelgelb	trübgelb gelatinös
	Primula	gelb		1	gelb					
hlag bei	Centaurea	orange	1	,	gelb					
erzeugt folgenden Niederschlag bei	Carthannus Centaurea	dunkelgelbe Sphäritc			gelb			[Tarrish and Salahan Managara	
seugt folgeno	Coreopsis	braun			gelb	-				
erz	Authirr- hinam	braun	braun	braun	gelb	1	1		The state of	
	Linaria	gelbrot	schwarz- braun	lichtbraun	gelb	rotbraun	dunkel- braun	tiefgelb	braunrot	dunkelgelb, gelatinös
W.	Dalilia	ziegelrot	dunkel- braun	dunkel- braun	gelb	orange	gelblich	tiefgelb	dunkel- orange	dunkelgelb
;	Reagens	Bleiacetat Bleiritrat Bleichlorid	Eisenchlorid	Kupferacetat	Zinkchlorid	Wismutchlorid	Quecksilberchlorid	Kalialaun	Kaliumchromat	Gelbes Blut- laugensalz

7. Dementsprechend bilden die Farbstoffe auch auf gebeizter Faser Metallsalzniederschläge. Sie färben aber schwach, der Farbstoff läßt sich relativ leicht ausziehen. Die Tabelle X zeigt die beizenziehende Kraft der einzelnen Farbstoffe. Am besten färben *Dahlia* und *Verbascum*.

Tabelle X.

	Baumwolle fürbt an									
b	ei	ohne Beize in saurem Bade	mit Alaun gebeizt in saurem Bade	mit Tannin gebeizt in saurem Bade	ohne Beize in alka- lischem Bade					
Dal	ılia	zitrongelb	tiefgelb	tieforange	orangerot					
Line	aria	lichtgelb	intensivgelb	tiefgelb	orangegelb					
Prin	นนใส	lichtgelb	lichtgelb	lichtgelb	orange					
Carth	amus	zitrongelb	zitrongelb	tief zitrongelb	tiefgelb					
Core	psis	zitrongelb	zitrongelb	braunorange	orangebraun					
Latl	צווזיע	sehr lichtgelb	sehr lichtgelb	lichtbraun	schwach orange					
Verbe	18611111	tiefgelb	tiefgelb	tiefgelb	tiefgelb					
Pap	aver	schwach gelb	schwach gelb	gelb	gelb					

8. Willstätter hat bei seinen Anthokyanuntersuchungen eine Reaktion verwendet, die bei allen untersuchten Farbstoffen dieser Gruppe gleichmäßig verläuft und als eine Erscheinung der Glykosidspaltung zu erklären ist.

Die angesäuerte Farbstofflösung gibt nämlich beim Durchschütteln mit Amylalkohol an diesen nichts ab, er bleibt farblos. Wird aber die stark saure Lösung $^{1}/_{4}$ bis $^{1}/_{2}$ Stunde gekocht, so wird das Glykosid gespalten und der gespaltene Farbstoff, d. h. die zuckerfreie Komponente, das Aglykon, läßt sich nun gänzlich mit Amylalkohol auszichen. Das Glykosid ist also in Amylalkohol unlöslich, der zuckerfreie Farbstoff sehr gut löslich, er geht in diesen über und gibt aus ihm durch Ausschütteln mit Wasser oder Natriumazetat nicht das mindeste ab. Mit wässeriger Sodalösung geschüttelt, geht der Farbstoff mit blauer Farbe vollständig in die wässerige

Schicht über. Aus diesem Verhalten zog Willstätter den Schluß auf die einheitliche Glykosidnatur aller Anthokyane, eine Annahme, die durch die nachfolgenden Untersuchungen bestätigt wurde.

Diese einfache Probe wurde auf die beschriebenen gelben Farbstoffe angewendet und gab folgendes in Tabelle XI zusammengestelltes Resultat: Die gelben Mohnfarbstoffe verhalten sich genau so wie die roten und zeigen hiedurch ihre nahe Verwandtschaft zu den Anthokyanen. Der Farbstoff gibt in mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung an Amylalkohol nichts ab, nach viertelstündigem Kochen geht er beim Ausschütteln vollständig in den Amylalkohol über. An Soda gibt der Amylalkohol den Farbstoff mit dunkelgelber Farbe ab. Ebenso verhält sich eine Reihe von Farbstoffen aus der Dahliagruppe, die andern Angehörigen dieser Gruppe, darunter Dahlia, ebenso wie der Verbascumfarbstoff zeigen das entgegengesetzte Verhalten. Sie gehen aus wässeriger, angesäuerter Schicht vollständig in den Amylalkohol über und lassen sich aus diesem nicht auswaschen. Nach Hydrolyse gehen sie ebenso in den Amylalkohol über. Auch gegen Sodalösung ist das Verhalten einheitlich. Vor der Hydrolyse gehen diejenigen, welche sich mit Amylalkohol ausschütteln ließen, nach der Hydrolyse alle in die Sodalösung über. Das Verhalten der intakten Farbstoffe gegen Amylalkohol ist also verschieden, nach der Hydrolyse und gegen Soda einheitlich.

Daraus kann man wohl schließen, daß man es überall mit Glykosiden zu tun hat.

Der direkte Beweis für die Glykosidnatur läßt sich freilich nur mit reiner, krystallisierter Substanz durchführen, die ich in der erforderlichen Menge noch nicht zur Verfügung hatte. Denn wenn auch die Farbstofflösungen nach dem Kochen mit Säure sowohl nach der Fehling'schen wie nach der Osazonmethode viel mehr Zucker aufwiesen wie vor dem Kochen, so könnte man diesen Befund ebenso mit der Spaltung von anderen in der Blüte enthaltenen Glykosiden eiklären.

Schließlich sei noch betont, daß der zuckerfreie Farbstoff so wie beim Anthokyan in konzentrierter Säure unlöslich,

Tabelle XI.

	Anmerkung								4
n gekocht,	Amylalkohol gegen Sodalösung	Sodalösung	dunkelgelb	gelb	orangegelb	rotbraun	rotbraun	orange	dunkelgelb
Farbstoff mit 200/0 H ₂ SO ₄ 5 Minuten gekocht, ausgeschüttelt	Amylalko Sodal	Amyl- alkohol	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
nit 200/ ₀ H ₂ S ausgeso	saure Lösung gegen Amylalkohol	Wasser	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Farbstoff 1	saure Lüsı Amyla	Amyl- alkohol	gelbe Körnchen- masse	gelb	gelbe Flocken	rotbraune Flocken	schwarz- braune Flocken	braune Flocken	gelb
ng aus-	ol gegen	Sodalösung	dunkelgelb	bräunlich- gelb	tiefrot	orangegelb	tiefrot- rotbraun	blutrot	orange
intakter Farbstoff in saurer Lösung aus- geschüttelt	Amylalkohol gegen Sodalösung	Amyl- alkohol	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Farbstoff in saure geschüttelt	saure Lösung gegen Amylalkohol	Wasser	gelb	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
intakter	saure Lös Amyla	Amyl- alkohol	farblos	grünlich	tiefgelb	gelb	gelb	gelb	gelb
	Name der Pflanze	Name der Pflanze			Dahlia, gelb	Linaria	Anthirrhimm mains	Coreopsis tennifolia	Acacia rostellifera

dunkelgelb	dunkelgelb	dunkelgelb	tiefgelb	orangegelb	orange	orange	gelb	orangerot	orange	gelb	
farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	
tarblos	farblos	farblos	farblos	tarblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	
gelh	gelb	gelb	gelbes Gerinnsel	gelbbraun	gelb	gelb	gelb	gelb	gelb	gelh	
violett	dunkelgelb	dunkelgelb	tiefgelb	gelb	orange	orange	orange	orangerot	orange	ora ge.	
farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	
farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	rosa	gelb	selb	dunkelgelb	tiefgelb	gelb	
gelb	gelb	zitrongelb	gelb	gelb	dunkelgelb	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	
Gladiolus primulinus	Cardhamus tinctorius	Eriogonum	Diauthus	Reseda lutea	Lolus	Primula acaulis und elatior	Centaurea- arten	Lallyvrus praleusis	Calceolaria	Mirabillis	

in verdünnter schwer löslich ist und infolgedessen nach der Hydrolyse in Form von Körnchen oder Flocken in der Säure erscheint; beim Ausschütteln löst er sich meist nicht ganz, sondern sammelt sich in Form von Flocken an der Grenze der beiden Schichten an.

Die orange und scharlachrot gefärbten Dahliensorten enthalten, wie schon erwähnt, ein Anthokyan, Pelargonin und Anthochlor, das Dahliengelb. Behandelt man den angesäuerten Extrakt dieser Blüten mit Amylalkohol, so ist die saure Lösung rot, die Amylalkoholschichte intensiv gelb. Auf diesem Wege hat Willstätter die beiden Farbstoffe voneinander getrennt.

Die bei der Reduktion rot gefärbten Farbstoffe zeigen dasselbe Verhalten gegen Amylalkohol wie die intakten gelben. So gibt das rot gefärbte Anthochlor von *Anthirrhinum* an Amylalkohol nicht das Mindeste ab, nach der Hydrolyse geht es vollkommen in die Amylalkoholschicht über. Aus dieser geht es mit gelber Farbe in wässerige Sodalösung.

Auch mit Phenol läßt sich Anthochlor aus wässeriger, saurer Lösung ausschütteln, wie folgt:

	Name	Dahlia	Linaria	Verbascum	Papaver	
	Phenol	tiefgelb	braun	tiefgelb	dunkelgelb	
	wässerige Schicht	farblos	farblos	farblos	farblos	
-						

Tabelle XII.

Krystallisation.

1. Im Blumenblatt.

Vom Anfang an war mein Bestreben darauf gerichtet, die gelben Farbstoffe in krystallisierter Form zu erhalten, wie es Molisch in so schöner und einfacher Weise beim Anthokyan gezeigt hatte. Doch gelang es nur in wenigen Fällen auf diese Art Krystallbildung zu erzielen, wohl aber

377

erhielt ich Krystallisation im Blumenblatt auf verschiedene andere Weise.

Nach Molisch legt man ein rotes Blumenblatt von Rosa, Pelargonium und anderen in verdünnte Salzsäure, Essigsäure oder auch destilliertes Wasser und erhält nach einiger Zeit im Blumenblatt und außerhalb, speziell am Rande des Deckglases, rote Nadeln und Nadelbüschel von Anthokyan.

Papaver. Behandelt man die schwefelgelbe Partie am Grunde der Corollblätter von Papaver Kerneri und auvantiacum mit Alkohol, Essigsäure oder angesäuertem Wasser, so krystallisiert der Farbstoff sofort aus; in vielen Zellen findet man gelbliche oder gelbgrüne wurstförmige Gebilde und gekrümmte, spirillenförmige Stäbchen von Krystallnatur, die aber bald in Körnchen zerfallen und sich mit lichtgelber Farbe lösen. Sie geben mit Lauge und Schwefelsäure orangerote Färbung, die beim Neutralisieren wieder in Gelb zurückkehrt. Der Farbstoff dieser schwefelgelben Partie, die beim Trocknen, beziehungsweise beim Absterben tiefgrün wird, ist also verschieden von dem des Corollblattes.

Dahlia. Legt man ein Stück eines Corollblattes der gelben Georgine in konzentrierte Zuckerlösung, so tritt in kurzer Zeit Plasmolyse ein, in jeder Zelle findet man eine dunkelgelbe Kugel. Wäscht man nun die Blattstücke rasch in Wasser ab, zieht einigemale durch Alkohol, überträgt wieder in die Zuckerlösung auf einen Objektträger und läßt die Präparate einige Stunden unter einer Glocke liegen, so sieht man in manchen mächtige, gelbe Nadelsphärite das Gewebe erfüllen. Fig. 1. Sie geben mit Schwefelsäure und Kalilauge die typischen roten Farben.

Linaria. Die Blüten zeigen nach längerer Einwirkung von Essigsäure derbe gelbe Spieße, meist zu Bündeln vereinigt, im Gewebe.

Auch mit konzentrierter Zuckerlösung erhält man speziell im Sporn, der den Farbstoff am konzentriertesten enthält, Krystalle. Legt man nämlich etwas angetrocknete Blütensporne in Zuckerlösung, so findet man in wenigen Minuten in jeder Zelle schöne Krystalle des rhombischen Systems oder lange, breite Nadeln; waren die Blumenblätter stärker eingetrocknet, so bildet sich nur Krystallsand.

Die meisten Zellen sind angefüllt von kleinen gelben Nädelchen und Stäbchen.

Dieselben Krystalle erhält man beim Einlegen in wenig Amylalkohol, schweflige Säure, Schwefeldioxyd oder Natriumbisulfitlösung. Fig. 2.

Diese Krystalle werden mit konzentrierter Schwefelsäure unter Lösung blutrot, mit 50% Kalilauge färben sie sich kirschrot bis purpurn und lösen sich schließlich mit violetter bis tiefblauer Farbe, eine sehr auffallende Erscheinung, die ich sonst nie beobachten konnte.

Verbascum. Sehr leichte, sichere und schöne Krystallbildung zeigt der Verbascumfarbstoff sowohl im Blumenblatt wie außerhalb beim Zusatz von Alkalien. Versetzt man ein Blumenblatt von Verbascum mit wässeriger oder alkoholischer Alkalilauge, so fällt bei einer Laugenkonzentration über 20% sofort, bei niedrigerem Gehalt nach einiger Zeit der gesamte Farbstoff krystallisiert aus; in den Zellen in Nädelchen, Nadelbüscheln und ganzen Sträuchern von zitrongelber Farbe, außerhalb des Präparates in Kugeln, die aus lauter gekrümmten, schmalen, rhombischen Blättchen bestehen und am Rande des Deckglases in mächtigen, bärlappähnlichen Sträuchern bis zu 2 mm Größe, aus lauter gelben Nädelchen gebildet. Fig. 3, 4 und 5. Ähnliche Bildungen, nur langsamer, erhält man mit allen anderen Alkalien.

Der Verbascumfarbstoff zeigt aber auch sonst Neigung zur Krystallisation und ein von den andern gelben Farbstoffen abweichendes Verhalten. Besonders auffallend ist die Wirkung von Essigsäure, die olivgrüne Färbung und Bildung von grünen Krystallen bedingt.

Tabelle XIII.

40 ⁰ / ₀ KOH	Eisessig	Konz. HCl	Konz. H ₂ SO ₄	Konz. HNO ₃
intensiv gelbe Nadeln und Nadelbüschel	homogene Grünfärbung nach einiger Zeit olivgrüne Nadeln und Nadelbüschel	braungrüne Nadeln und Büschel	dunkelgelbe bis braune gekrümmte Nadelbüschel	sehr lichtgelbe, meist farblose Nadelbüschel aus kurzen, kompakten Nadeln

Nimmt man die Säuren in einer Verdünnung von 1:3, so ist die Färbung bei Salzsäure gelbgrün, bei Schwefelsäure gelbbraun und bei Salpetersäure lichtgelb. Mit Lauge werden diese mit Säuren entstandenen Bildungen wieder tiefgelb.

Überträgt man andrerseits die in Lauge eingelegten Blütenblätter in die Säuren, so erhält man ähnliche Resultate wie mit frischen. Es verwandeln sich die gelben Nadelgebilde in Eisessig in grüne, in Salzsäure in gekrümmte gelbbraune, in Schwefelsäure in dunkelgelbe bis braune, in Salpetersäure in lichtgelbe bis farblose gebogene Nadeln und Nadelbüschel.

In organischen Lösungsmitteln, in welchen die Farbstoffe unlöslich sind, erhält man ebenfalls Krystallisationen, wenn man die Blumenblätter länger in diese einlegt.

Tabelle XIV.

Lösungsmittel	Dahlia	Linaria	Verbascum	Papaver
Petroläther	im Präparate und auf der Oberfläche gelbe, seiden- glänzende Nadelbüschel	rhombische Prismen, Krystallsand und Klumpen	gelbe Klumpen mit radialer Streifung	gelbe Nadeln und sehr viele gelbe Klumpen
Äther	ähnlich wie bei Petroläther			
Amylalkohol	große gelbe Nadeln quer durch die Zelle und gelbe Klumpen	gelbe typische Nadeln und Klumpen	gelbe Sphäro- krystalle in Gruppen im Gewebe	

2. Im Extrakte.

Auch mit Farbstoffextrakten in verschiedenen Lösungsmitteln, also außerhalb des Gewebes, wurde im kleinen Maßstabe Krystallbildung versucht und mehrfach erzielt.

Dahlia. Der wässerige angesäuerte Extrakt läßt, im Vakuum bei Zimmertemperatur in Krystallisierschalen eingedampft, nach längerer Zeit lauter feine, kurze, beiderseits zugespitzte, lichtgelbe Nädelchen ausfallen.

Mit 3% alzsäure zu gleichen Teilen versetzt, zeigt der Extrakt bei derselben Behandlung große, dichte Nadelkugeln, die durch die dichte Lagerung dunkelorange erscheinen. In zehnprozentiger salzsaurer Lösung erhält man kleine Sphärite, bei noch höherer Konzentration in der Hauptmenge nur mehr Körnchen- und Stäbchenaggregate neben typischen Einzelnadeln. Konzentrierte Salzsäure gibt nur eine orange bis rostrot gefärbte Masse, aus Körnchen und Stäbchen zusammengesintert. Alle diese Bildungen lösen sich in konzentrierter Salz- und Schwefelsäure mit orangeroter, in Kalilauge mit blutroter Farbe.

Der Eisessigextrakt zeigt, über Schwefelsäure im Vakuum eingedampft, blutrote Lösung und rostroten Niederschlag; dieser besteht aus orangeroten Kugeln und Schollen, die sich durch die radialen Risse als Sphärokrystalle zu erkennen geben. Kalilauge löst blutrot.

Bei Äthylalkohol, in dem sich Anthochlor am reichlichsten löst, tritt im konzentrierten Extrakt relativ leicht Krystallisation ein. Legt man eine Anzahl Einzelblüten in wenig 96 prozentigen Alkohol, so daß die Lösung unvollständig bleibt, so hat der Alkohol bald eine goldgelbe Farbe erreicht, die Blätter sind noch gelb. In dem Falle tritt nach einiger Zeit Trübung ein, die immer mehr zunimmt und aus lauter reinen, lichtgelben Nädelchen besteht. Fig. 6.

Aus der konzentrierten Lösung fällt etwas Farbstoff aus, dadurch kann sich neuer lösen usw.

Dieselben Nadeln erhält man beim langsamen und vorsichtigen Verdunsten des Alkohols.

Beim schnellen Eindampfen bildet sich nur ein amorpher Rückstand. Immer wird beim Eindunsten die Lösung dunkelgelb, dann orange bis rot, erst bei dieser Konzentration tritt Krystallisation ein. Die alkoholische Lösung gibt auch beim Versetzen mit konzentrierter Salzsäure oder methylalkoholischer Salzsäure bald Nadeln und Körnchenmassen.

Leichter und schneller erreicht man Krystallbildung beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit chemisch indifferenten organischen Lösungsmitteln, die den Farbstoff unverändert fällen. So fällt absoluter Alkohol typische gelbe Nädelchen und orange Tropfen, die allmählich in feste Kugeln übergehen; aus diesen entwickeln sich schließlich Sphärokrystalle und schöne Nadelbüschel. Fig. 8. Sie werden mit Lauge blutrot. Aceton gibt Nadeln und mächtige orange Kugeln, die sich in Sphärokrystalle umwandeln. Fig. 7. Äther fällt durchaus reine Nadeln, die mit Lauge dunkel- bis orangegelb werden. In all den genannten Fällen zerfließen die Nadeln, auf den Objektträger gebracht, sehr rasch, unterm Deckglas nicht. Die Nadeln sind in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich, in Alkalien löslich mit dunkel- bis orangegelber Farbe, in konzentrierten anorganischen Säuren unlöslich.

Auch die Amylalkoholausschüttelung gibt bei vorsichtigem Eindunsten neben orange gefärbten Kugeln nur einen körneligen Rückstand, mit alkoholischer zweiprozentiger Salzsäure aber neben Körnchen auch viele große orangerote Sphärokrystalle, die sich aus Alkohol umkrystallisieren lassen.

Linaria. Der Farbstoff von Linaria ist ziemlich empfindlich. Extrahiert man den Farbstoff mit 5 bis 10% Salzoder Schwefelsäure oder mit 50% Essigsäure in der Kälte, so gibt der Helm eine lichtgelbe, der Gaumen orangegelbe Lösung; die Farbe bleibt dauernd. Bei 60° aber schon erhält man braune bis schwarzbraune Lösung, aus der nach einiger Zeit ein schwarzer Niederschlag ausfällt, der in wenigen Tagen fast vollständig ist.

Mit konzentrierten Mineralsäuren oder bei starkem Erhitzen beziehungsweise Kochen der verdünnten Lösung erreicht man dasselbe in einer Viertelstunde. Der fast schwarze Niederschlag zeigt sich aus lauter dunkelgelben Körnchen und Stäbchen zusammengesetzt. Er ist in kaltem und heißem Wasser unlöslich, in angesäuertem Wasser fast unlöslich, in Alkohol mit tiefgelber, in Essigsäure mit dunkelgelber, in Salzsäure mit zitrongelber und in Alkalien, z. B. Kalilauge oder Ammoniak mit orangeroter Farbe leicht löslich.

Die alkalische Lösung wird mit Säuren wieder lichtgelb.

Von den übrigen Farbstoffen zeigt nur das Verbascumgelb Ähnliches. Die andern Blüten, z. B. das nahverwandte Anthirrhinum maius geben bei 60° reingelbe Lösungen. Der wässerige oder alkoholische Extrakt gibt beim langsamen Eindunsten eine gelbe Masse aus Körnchen bestehend. Diese geben mit Kalilauge orangerote Färbung. Kalte salz- oder essigsaure Lösung gibt mit Äther gelbe Körnchenaggregate. Der Amylalkoholauszug zeigt im Vakuum eingedampft, schwarzgrüne Lösung und ebensolchen Niederschlag.

Der lichtgelbe Farbstoff von Helm und Sporn und der orangegelbe des Gaumens sind voneinander verschieden. Nicht die Konzentration des Farbstoffes bedingt die mehr minder intensive Färbung; denn die lichtgelben Partien der Blüte geben immer lichtgelben Extrakt, die orangegelben auch bei starker Verdünnung orangegelben. Die Farbenreaktionen sind bei beiden gleich intensiv. Im Sporn ist tiefzitrongelber Farbstoff in sehr konzentrierter Form; er krystallisiert, wie schon gezeigt, unter den verschiedensten Bedingungen sehr leicht und gibt tiefrote Farbenreaktionen.

Verbascum. Der Farbstoff von Verbascum gibt, wie schon geschildert, wie im Blumenblatt, so auch im Extrakt leicht Krystallisation beim Versetzen mit Alkalien. Wässerige und alkoholische Lösungen geben mit 40 bis 100% Kalilauge herrliche tiefgelbe Nadelkugeln, -büschel und -sträucher. Schüttelt man eine Lösung mit Amylalkohol aus und unterschichtet diesen Auszug mit Lauge, so bilden sich an der Grenzzone, sowie der Farbstoff in die alkalische Schicht übergeht, dieselben Nadeln und Bäumchen in sehr reiner Form.

Auch mit Ammoniak erhält man nach längerem Stehen Krystallbildung, und zwar meist regelmäßige tetraederähnliche Formen oder sechsseitige Plättchen. Fig. 12.

Lösungen mit Essig- oder Salzsäure versetzt, werden bald oliv- bis dunkelgrün, nach einiger Zeit fallen grüne Körnchen und Tropfen, die sich in lichtgrüne Sphärokrystalle und Büschel verwandeln. Diese grünen Krystalle geben mit Alkalien wieder tiefgelbe Lösung. Mit Säuren kann man also hier nie bleibend gelbe Lösungen erhalten.

Die gelben Krystalle des Verbascumfarbstoffes sind leicht löslich in Alkohol, schwerer löslich in Wasser, unlöslich in den anorganischen Säuren.

Papaver. Das Papavergelb gibt in angesäuerter, wässeriger Lösung beim Eindampfen gelbe Körnchenaggregate und dunkelgelbe Kugelsphärite, aus denen lichtgelbe Nadeln herauswachsen. Der alkoholische Auszug gibt lauter goldgelbe Nadelbüschel und Drusen. Diese Bildungen werden mit KOH dunkelgelb bis orange gelöst. Mit 10% Salzsäure fallen nach einiger Zeit kleine gelbe Nadelkugeln.

Endlich geben auch die Metallsalze relativ leicht neben den schon besprochenen amorphen Metallniederschlägen Krystallbildungen des reinen Farbstoffes. Diese zeigen nämlich mit Alkalien und Schwefelsäure die für den intakten Farbstoff charakteristischen Rotfärbungen, während die Metallverbindung damit nur dunkelgelbe bis orange Färbung gibt. Um Wiederholungen zu vermeiden, seien alle mit anorganischen Säuren, Basen, mit Metallsalzen etc. erzielten Krystallisationen in kurzer tabellarischer Übersicht gegeben. Tabelle XV. Die Metallsalzniederschläge sind in Wasser unlöslich, in Alkohol unlöslich, in Säuren mit gelber bis roter Farbe sofort löslich, ebenso in Alkalien mit den charakteristischen Farben.

Schwefelsäureprodukt.

Schließlich sei noch eine interessante Erscheinung betont, die ich freilich bis jetzt nur bei *Dahlia* konstatieren konnte. Versetzt man eine Eisessiglösung des Dahlienfarbstoffes mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure, so bilden sich vorerst gelbe Nadelkugeln, die nach einigen Tagen schmutzigrot und schließlich granatrot werden. Fig. 9. Sie gleichen im Aussehen vollkommen den Anthokyankrystallen. Mit Lauge lösen sie sich in tiefpurpurner bis dunkelvioletter Farbe. Versetzt man mit Wasser, so werden die roten Krystalle wieder rein gelb. Diese zeigen mit Schwefelsäure Lösung in roter, mit Kalilauge in purpurvioletter Farbe. Die gelben Nadelbüschel bleiben in der mit Wasser verdünnten Lösung

abelle NV.

	Anmerkung				
Alkohol extrahiertem	Papaver Kerneri	L. braunrot, braun- L. orangerot, dunkel-sehwarze Kugel-sphäite und Körn-chenaggregate zelne Kugelsphärite	L. farblos + KOH tiefgelb	tiefgelbe L.	farblose L.
Nach 24 Stunden eingetretene Krystallbildung bei mit $960/_0$ Alkohol extrahiertem Anthochlor von	Verbascum thapsus	L. braunrot, braun- sehwarze kügel- sphäiite und Körn- chenaggregate	L. gelb, dann farb- los + KOH tiefgelb, kleine gelbe Kügelchen	gelbgrüne L., grün- liche Kugeln und Nadelbüschel	sehr lichtgelbe L., gelbe Nadelaggregate
ngetretene Krystallbile Anthoch	Linaria vulgaris	L. tiefblutrot, gelbe Nadeln und weiche Tropfen+KOH blut- Trot. Später bilden Körnchen und Stäb- tich granatrote Nadel- ugeln+KOH purpur (Fig. 9)	L. orangegelb, lauter gelb, dann farb- große orangegelbe los + KOH tiefgelb, Kugelsphärite(Fig.11) kleine gelbe + KOH orangerot	rotbraune L., gelbe Kugel- und Stäbchenaggregate	lichtgelbe L., tief- gelbe Kugeln und Ballen
Nach 24 Stunden ei	Dahlia variabilis	L. tiefblutrot, gelbe Nadeln und weiche Tropfen+KOH blut- rot. Später bilden sich granatrote Nadel- kugeln+KOH purpur (Fig. 9)	L. erst orangerot, dann tiefgelb, gelbe Nadeln und große orange Kugelsphärite +KOH orangerot	orangerote L., lauter gelbe Nadeln und große Nadelkugeln, sehr rein + KOH kirschrot	lichtgelbe L., sehr viele gelbe Nadeln und Körnchen
	Reagens	Konz. Schwefelsäure	Konz. Salpetersäure	Halbkonz. Salzsäure	Chlorwasser

	1					1	
ht-		",		od date	pun		
iarblose L., licht- gelbe Körnchen	tiefgelbe L.	dunkelgelbe L., gelbe Schollen und Kugeln	tiefgelbe L.	gelbe L., gelbe Körnchen und Stäbchenaggregate	lichtbraune L. und wenig Flocken		
iarblose L. + KOH gelb	lichtgelbe L., licht- gelbe Körnchen	typische gelbe Nadelbüschel und Krystallbäumchen	lichtgelbe L., viele leuchtend gelbe Kugeln	lichtgelbe L., gelbe Dendrite	geibbraune L., fest- weiche gelbe Massen, gelbe Nadelbüschel und Drusen		
tiefgelbe L., gelbe Kügeln und Körnchenaggregate	lichtgelbe L., gelbe Kugeln und Nadel- büschel	blutrote L.	orangerote L., gelbe Körnchen und Nadeln	orangerote L., gelbe Kugeln und Tropfen	schwarzbrauner N., gelbe Kügelchen und Stäbchen		iederschlag.
tiefgelbe L., tiefgelbe Nadeln, Kugeln und Tropfen + KOH blutrot	tiefgelbe L., gelbe Nadeln und dunkel- gelbe Kugeln +KOH purpurrot	dunkelrote L.	blutrote L., dichte gelbe Kugeln und Körnchen	blutrote L., gelbe Kugeln und feine kurze Nadelbüschel +-KOH orange	dunkelbraunes Gerinnsel, gelbe Nadeln und Kugel- sphärite +-KOH blutrot		Abkürzungen: L. = Lösung, N. = Niederschlag
Bromwasser	4º/n Borsäure	50%, Kalilauge oder Soda	Kalkwasser	Barytwasser	wässerige 300 Eisenchloridlösung		Abkürzungen: 1

	1			THE ENGINEERING	
	farblose L., gelbe Körnchenaggregate	tiefgelbe L., gelbe Kugeln und lange haarfeine Nadeln	dunkelbraune L. und dunkelgelbe Körnchen + KOH rot	gelbe L., viele gelbe Nadeln und orange- gelhe Kugeln auch im Rumenblatt	konz. wässerige Schwefelkalium- lösung
	gelbe L., gelatinös, kleine gelba Körnchen	gelbe L. stark gelatinös, gelbe Kugeln und Sphärite	gelbe L., stark gelatinös, gelbe Kugeln und Sphärite	dunkelgelbe L flockig gelatinös, gelbe Nadeln und Kugeln	50% wässerige gelbe Blutlaugensalzlösung
in ammoniakalischer Lösung grauschwarzer N. L. farblos.	farblose L., dichte gelbbraune Körnchenmassen	gelbe Körnchen und schwarzbraune Körnchen	gelbbraune Körnchen und schwarzbraune Körnchen	gelbe L., gelbe Körnchen und Schollen	10º/ ₀ wässerige Silbernitratlösung bei saurer Lösung
	gelbe L.	lichtgelbe L., gelbe Kugelsphärite	gelbe L., gelbe Körnchen	gelbe L., große harte Massen, sehr reine Nadeln und Kugeln	100 _{/0} wässerige Zinkchloridlösung
	dunkelgelbe L. und wenige Flocken	gelbe L. und Massen, schöne gelbe Drusen	gelbrotes Gerinnsel, gelbe Kugeln (Fig. 10) und Stäbchen	ziegelrotes Gerinnsel, viele gelbe Nadeln und dunkelgelbe Kugelsphärite	gesättigte wässerige Bleiacetatlösung, neutral und sauer
	dunkelgelbe L. und wenige Flocken	dunkelgelbe L., gelbe Klumpen, Sphärite und Drusen	braune L. und Gerinnsel, feine gelbe Nadelkugeln und Schollen zu vielen beisammen	dunkelbraune L. und Gerinnsel, gelbe Tropfen und Nadelkugeln	wässerige 30/ ₀ Kupferacetatlösung
	Papaver Kerneri	Verbascum thapsus	Linaria vulgaris	Dahlia variabilis	
Anmerkung	Alkohol extrahiertem	Nach 24 Stunden eingetretene Krystallbildung bei mit 96% Alkohol extrahiertem Anthochlor von	ingetretene Krystallbil Anthoch	Nach 24 Stunden e	Reagens

unverändert erhalten. Die Lösung ist immer vollständig farblos. Auch mit dem Farbstoff in wässeriger Lösung erhält man bei Zusatz von Schwefelsäure nach wochenlangem Stehen trübrote Nadelbüschel.

IV. Überblick.

Überblicken wir die Resultate der bisherigen Untersuchung, so ist festzustellen:

1. Daß die als Anthochlor bezeichneten gelben Blütentarbstoffe in bezug auf Verteilung und Verbreitung in der Zelle und im Gewebe der Blüten sowie in den Löslichkeitsverhältnissen mit den Anthokyanen übereinstimmen.

Die Amylalkoholprobe weist bei allen auf Glykosidnatur hin. Aus ihrem Verhalten gegen Säuren läßt sich schließen, daß Oxoniumbasen vorliegen und daß hier wie bei den Anthokyanen beim Lösen in verdünnten Säuren Oxoniumsalzbildung eintritt.

Auch die Reduktionsfähigkeit und die Bildung von Metalloxydniederschlägen, die bei den einzelnen Farbstoffen mehr oder weniger stark auftreten, sind für alle charakteristisch und zeigen wieder Analogie zu den Anthokyanen.

Sie geben ebenso wie die Anthokyane Farbenumschläge mit Säuren und Alkalien, nur sind diese hier nicht so auffällig und bei den einzelnen Farbstoffen verschieden intensiv. Endlich sind auch hier die intakten Farbstoffe in Säuren leicht, die zuckerfreien schwer löslich.

2. Wohl unterschieden sind sie aber von den Anthokyanen durch ihre Resistenz auch gegen konzentrierte Alkalien, ihr charakteristisches Verhalten Alkalien und Säuren gegenüber und die Bildung eines krystallisierenden Säureadditionsproduktes mit konzentrierter Schwefelsäure, das mit Wasser wieder zerlegt wird (Dahlia). Dies sind aber Eigenschaften der eigentlichen Flavonfarbstoffe. Daß sich aber diese gelben ebenso wie die roten Blütenfarbstoffe von den

¹ Rupe H., Die Chemie der natürlichen Farbstoffe, 1900, Verlag von Fr. Vieweg.

Flavonen, beziehungsweise deren Derivaten ableiten, kann auch jetzt schon, ohne makrochemische Analyse behauptet werden.

Die Flavone (z. B. Quercitin, Rutin, Chrysin, Morin, Luteolin etc.) sind mehr minder löslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Alkalien mit intensiv gelber, orangeroter oder roter Farbe, meist unlöslich in Äther. Sie geben mit Metalloxyden orange, rote oder braune bis schwarze wasserunlösliche Metallsalze und ziehen infolgedessen gut auf Beizen; sie werden ja heute noch technisch als Farbstoffe verwendet. Sie lassen sich leicht reduzieren und geben öfter mit Natriumamalgam in angesäuerter, alkoholischer Lösung rote Produkte. Diese roten Körper können wieder in das Ausgangsprodukt zurückverwandelt werden. Sie reduzieren leicht Silbernitrat- und Fehling'sche Lösung, oft schon in der Kälte. Auch geben sie mit Phloroglucin und mit Anilinnitrat in salpetrigsaurer Lösung rote Niederschläge. Fast alle diese Eigenschaften wurden auch bei den Anthochlorfarbstoffen festgestellt.

Gerade hier kann aber nur die Analyse weiterführen, die mikrochemische Methodik zeigt nur die mehr äußerlich auffälligen Eigenschaften auf.

- 3. Haben nun die Anthochlorfarbstoffe die wichtigsten Eigenschaften gemeinsam, so zeigen sie nach ihrem feineren chemischen Verhalten charakteristische Unterschiede, die sie in drei Gruppen unterscheiden lassen.
- a) Das Papavergelb zeigt in der Art zu krystallisieren, in der leichten Reduktionsfähigkeit, in der Bildung von Pseudobasen, in der Amylalkoholprobe etc. vollständige Analogie mit den roten Papaverfarbstoffen. In der Gattung Papaver finden wir denn auch alle Blütenfarben von Gelb bis Dunkelviolett einander vertreten.
- b) Die zweite Gruppe, die ich nach dem bestuntersuchten und auffälligsten Farbstoff der Dahlia vorläufig die Dahliagruppe nennen will, zeigt als charakteristische Eigenschaft mehr minder intensive Rotfärbungen mit Alkalien und konzentrierten Mineralsäuren.

Dieselbe Erscheinung finden wir bei einer Reihe von Glykosiden, den Anthrachinonglykosiden und deren Derivaten. Nicht für die Glykoside als solche ist die Reaktion typisch, sondern für das Aglykon. Hierher gehören die Glykoside von Rhammus (Emodin und Chrysophansäure), von Aloe (Aloin), Rubia (Krappfarbstoffe), Morinda etc. Sie sind in unverändertem Zustand gelb und krystallisieren in gelben Nadeln. In ihren sonstigen Eigenschaften stimmen sie mit den Anthochlorfarbstoffen nicht überein; sie sind in Äther, Benzol, Chloroform löslich, in Wasser nicht, sublimieren leicht etc.; wohl aber zeigen sie so wie die Farbstoffe der Dahliagruppe die typischen Färbungen, Reduktionsvermögen etc. Man wird nicht irre gehen, wenn man die chinoide Bindung als die gemeinsame Ursache für das gleiche Verhalten sonst verschiedener Stoffe annimmt.

Alle Farbstoffe dieser Gruppe geben intensiv gefärbte Verbindungen mit Metallsalzen. Gegen Amylalkohol zeigen sie kein einheitliches Verhalten; die einen lassen sich ausschütteln, die andern in Analogie zu den Anthokyanen nicht. Die hydrolysierten Farbstoffe aber verhalten sich alle gleich. Alle lassen sich zu farblosen Verbindungen reduzieren, in manchen Fällen tritt ein rotes beständiges Zwischenprodukt auf, das wieder in den gelben Farbstoff zurückgeführt werden kann.

Mit der Tatsache der Einreihung in diese Gruppe soll nicht gesagt sein, daß die hierher gestellten Farbstoffe auch wirklich zusammengehören. Bei genauerer Prüfung werden sich gewiß Unterschiede, bei manchen auch andere Zusammenhänge ergeben. Lediglich auf Grund der gemeinsamen Eigenschaften, besonders mit Säuren und Alkalien und da mir keine spezifischen Unterschiede vorliegen, seien sie vorläufig zusammengestellt.

Nun kennen wir bereits einen Farbstoff, das Helichrysin aus *Helichrysum bracteatum*, *arenarium* und einigen anderen Pflanzen, das sich in seinen Eigenschaften mit denen der Dahliagruppe fast deckt. Nach Rosoll,¹ dem wir die Kenntnis

¹ Rosoll A., Beiträge zur Histochemie der Pflanze. Sitzber. d. Akad. d. Wiss., Bd. 89, Jhrg. 1884, p. 138.

dieses Stoffes verdanken, ist es in Wasser, Alkohol, organischen Säuren und Äther löslich, in Benzol etc. unlöslich, wird durch Mineralsäuren und Alkalien purpurrot, von Metalloxyden mit roter Farbe gefällt, von schwefliger Säure und Natriumamalgam in alkalischer Lösung stark reduziert; im getrockneten Blütenköpfchen sitzt der Farbstoff in der Membran, im jungen. lebenden im Zellinhalt, seiner Meinung nach im Protoplasma, und geht erst beim Absterben der Zelle in die Membran über. Rosoll hält diesen Farbstoff für eine chinonartige Verbindung. Mir stand nur ein junges Köpfchen von Helichrysum arenarium zur Verfügung, ich fand aber die Farbstoffverteilung so wie bei den anderen Anthochlorfarbstoffen; speziell Eriogonum zeigt den Farbstoff ebenfalls im Zellsaft, solange die Pflanze lebt, dann in der Membran. Eine genauere Untersuchung dieser und ähnlicher Membranfarbstoffe wird folgen. Jedenfalls ist das Helichrysin dem Anthochlor sehr nahestehend, wenn nicht mit ihm identisch.

c) Der Farbstoff von Verbascum endlich weist ein abweichendes Verhalten auf. Die leichte Krystallisierbarkeit mit Alkalien, die Fähigkeit mit Säuren grüne Verbindungen zu geben und das Ausbleiben der roten Farben mit konzentrierten Säuren und Alkalien charakterisieren den Farbstoff und weisen auf Unterschiede gegenüber den beiden anderen Gruppen hin. Es scheint, daß nicht die Unlöslichkeit des Farbstoffes in Säuren und Alkalien Ursache der Krystallbildung sind, sondern daß schwerlösliche Alkalisalze, beziehungsweise Säureverbindungen des Farbstoffes entstehen.

Anhang.

Der gelbe und der rote Farbstoff von Carthamus tinclorius wurde hier als zusammengehörig, respektive ineinander übergehend betrachtet, wofür ja auch die hier angeführten Tatsachen sprechen. In der chemisch-technischen Literatur¹

¹ Salvetat, Ann. chim. phys. (3), 25, 337, nach Rupe.

Schlieper A, Über das rote und gelbe Pigment des Saflors. Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 57, Jhrg. 1846, p. 357.

Malin G., Über das Carthamin, ebendort, Bd. 136, Jhrg. 1865, p. 115.

werden sie aber immer als zwei verschiedene Farbstoffe beschrieben.

Der gelbe Farbstoff ist das Safflorgelb, er ist in Wasser leicht löslich; der rote heißt Carthamin und ist in Wasser schwer löslich. Nur der rote wird in der Färberei verwendet. Diese beiden Farbstoffe sind wenig untersucht und noch nicht krystallisiert erhalten worden. Nach Salvetat finden sich in der Blüte zirka 28% gelber, in kaltem Wasser löslicher Farbstoff, 5% gelber, nur in alkalischem Wasser löslicher und 0.5% roter in Alkohol und Alkalien löslicher Farbstoff. Für die Untersuchungen wurde wie bei der technischen Verwertung das Safflorgelb durch längeres Waschen mit Wasser entfernt, das Carthamin mit Sodalösung gelöst und auf Baumwolle niedergeschlagen, nachdem es durch Essigsäure in Freiheit gesetzt war. Dem Stoff wurde das Carthamin wieder mit Sodalösung entzogen, mit Säuren gefällt, in Alkohol gelöst und eingedampft.

Man erhält so dunkelrote, grünschillernde Krusten. Dieses Carthamin ist in Wasser und Äther schwer löslich, in Alkohol leicht. Durch Kochen der alkoholischen Lösung entsteht eine gelbe Verbindung, ebenso beim Erhitzen oder längerem Stehen mit Alkalien. Die Safflorgelblösung läßt aber nach meinen Erfahrungen einen gelbroten, in Wasser unlöslichen Niederschlag fallen. Dies alles zusammen mit dem bereits früher Angeführten bestärkt mich in der Meinung, daß man es hier mit ein und demselben Farbstoff in zwei verschiedenen chemischen Formen zu tun hat. Möglicherweise ist der rote eine durch die Alkalität beim Absterben der Blüte bedingte hydroxylreichere Modifikation des gelben Farbstoffes.

Hierzu sei noch bemerkt, daß auch bei Mesembryanthemum der gelbe Farbstoff der Blüte beim Eintrocknen derselben in eine rote, wasserunlösliche Modifikation übergeht.

Endlich möchte ich noch erwähnen, daß ein anscheinend in die Gruppe der Anthochlore gehöriger Farbstoff bereits makrochemisch durch Perkin untersucht wurde. ¹

¹ Perkin A. G., Journ. Chem. Soc. 1899, 75, p. 161, 825.

Perkin A. G., Die Farbstoffe der Baumwollblüten, Journ. Chem. Soc. 1909, 95, p. 2181.

Dieser Forscher findet in den gelben Blüten von Gossypium herbaceum, der Baumwolle, ein in Wasser leicht lösliches Glykosid, wahrscheinlich ein Kaliumsalz, das er Gossypetin nennt. Es ist ein Flavonkörper, gibt gelbe Nadeln, die sich in Alkali mit orangeroter Farbe lösen, zeigt mit Bleiazetat einen roten Niederschlag, gibt in der Alkalischmelze Protokatechusäure und hat nach der letzten Analyse die Formel C₁₅H₁₀O₂.

Daneben findet Perkin noch einen zweiten Flavonkörper Quercimeritrin, das bei der Spaltung Dextrose und Quercetin liefert.

Auch in *Hibiscus sabdariffa* findet Perkin² Gossypetin neben zwei anderen Flavonen, Quercetin und gelbem Hibiscetin.

Die Beziehungen speziell des Gossypetins zu den Flavonen einerseits, den Anthokyanen andrerseits liegen klar zutag.

Der Farbstoff steht den zur Dahliagruppe gestellten Anthochloren bestimmt sehr nahe.

Soweit führt die Mikrochemie. Sie zeigt die Krystallisationsmöglichkeiten, findet wichtige Reaktionen, die für den Stoff charakteristisch sind und deckt Zusammenhänge und Unterschiede mit anderen bekannten Stoffen auf. Die Analyse, die Ermittlung der Konstitution, des feinen chemischen Aufbaues bleibt der makrochemischen Untersuchung überlassen. Unter Verwertung des hier schon Gefundenen und in vielfacher Anlehnung an die mustergültigen Anthokyanstudien Willstätters wird sie nicht mehr schwer fallen.

Ich hoffe im kommenden Herbst bereits die wichtigsten Vertreter der geschilderten Farbstoffe bearbeiten zu können.

Schließlich ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Molisch, für das Interesse, das er ständig der Arbeit entgegenbrachte, wärmstens zu danken.

Herrn Demonstrator Josef Kisser danke ich herzlichst für die freundliche Anfertigung der Zeichnungen.

² Perkin A. G., Die Farbstoffe der Blüten von *Hibiscus sabdariffa* und *Thespasia lampas*. Journ. Chem. Soc. 1909, *95*, p. 1855.

Zusammenfassung.

Neben den Carotinen und Anthokyanen findet sich bisweilen auch ein im Zellsaft gelöster gelber Farbstoff in Blüten vor, das Anthochlor.

- 1. Dieser Farbstoff wurde auf seine Verbreitung im Pflanzenreich und Verteilung im Gewebe der Blütenblätter hin untersucht. Von zirka 300 untersuchten Arten mit gelben Blüten führen 60 Anthôchlor, die übrigen meist Carotin.
- 2. Es wurde sein gelegentliches Zusammenvorkommen mit Carotin, Flavon und Anthokyan geprüft und seine nahen Beziehungen zum Anthokyan bei nahe verwandten Pflanzen und in ein- und derselben Blüte anatomisch festgestellt.

Seine chemischen Eigenschaften wurden mikrochemisch untersucht.

3. Danach ist das Anthochlor nicht ein einziger Farbstoff, sondern stellt wie die anderen Blütenfarbstoffe eine Gruppe von verschiedenen, einander nahestehenden Farbstoffen vor.

Seine Löslichkeitsverhältnisse decken sich im allgemeinen mit denen des Anthokyans.

Wie dieses zeigt auch das Anthochlor Farbenumschlag mit Säuren und Alkalien, nur häufig nicht so intensiv und bei den einzelnen Farbstoffgruppen verschieden.

- 4. Die Glykosidnatur der Anthochlorfarbstoffe wurde wahrscheinlich gemacht.
- 5. Besonders charakteristisch ist das Verhalten gegen konzentrierte Mineralsäuren, speziell Schwefelsäure, und gegen Alkalien, auch in verdünnter Form, sowohl im Blumenblatt wie in der Lösung.

Danach kann man drei Gruppen deutlich voneinander unterscheiden.

Eine große Gruppe gibt mit den genannten Reagenzien rote Farbentöne, was auf eine chinoide Bindung im Molekül schließen läßt.

Mit konzentrierter Schwefelsäure wurde ein rotes, in Wasser zersetzliches Krystallisationsprodukt erhalten (Dahlia).

Eine zweite Gruppe zeigt dunkelgelbe bis orangegelbe Farbe (*Papaver*).

Die dritte gibt mit Säuren grüne bis braune, mit Alkalien tiefgelbe Krystallisationsprodukte (*Verbascum*).

6. Die Anthochlore lassen sich zu farblosen, beziehungsweise roten Körpern reduzieren (Flavone).

Sie geben mit Metallsalzen gelbe bis rote Metallniederschläge und färben gebeizte Faser schwach an.

Sie sind höchstwahrscheinlich Flavonabkömmlinge mit nahen Beziehungen zum Anthokyan, dem der gelbe Papaverfarbstoff am nächsten steht.

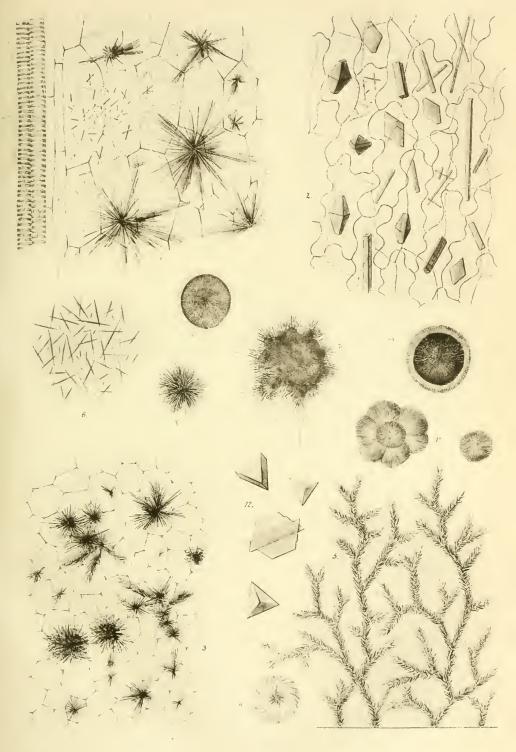
7. Endlich wurden Vertreter der einzelnen Gruppen auf mehrfache, verschiedene Art und Weise zur Krystallisation gebracht und die hiebei auftretenden Erscheinungen näher studiert, so daß eine Reindarstellung für die makrochemische Analyse möglich gemacht erscheint.

Figurenerklärung

- Fig. 1. Dahlia variabilis (gelb), Stück eines Blumenblattes. Anthochlorkrystalle nach Behandlung mit konzentrierter Zuckerlösung-Alkohol. Vergr. 460.
- Fig. 2. Linaria vulgaris, Sporn. Anthochlorkrystalle nach Behandlung mit Amylalkohol. Vergr. 285.
- Fig. 3. Verbascum lhapsus, Blumenblatt, Anthochlorkrystalle nach Behandlung mit $40\,^{0}/_{0}$ Kalilauge. Vergr. 285.
- Fig. 4. Verbascum thapsus, ebenso behandelt, ein Anthochlorkrystallaggregat außerhalb des Blattes unterm Deckglas. Vergr. 460.
- Fig. 5. Verbascum thapsus, dendritische Krystallbildungen nach Behandlung mit 40% Kalilauge am Deckglasrande anschießend. Vergr. 285.
- Fig. 6. Dahlia variabilis (gelb), Einzelnadeln von Anthochlor aus äthylalkoholischer Lösung. Vergr. 460.
- Fig. 7. Dahlia, Sphärokrystalle von Anthochlor durch Einengen der wässerigen Lösung mit Aceton. Vergr. 285.
- Fig. 8. Dahlia, Nadelbüschel von Anthochlor durch Einengen der alkoholischen Lösung. Vergr. 285.
- Fig. 9. *Dahlia*, rote Nadeldrusen aus essigsaurer Lösung durch konzentrierte Schwefelsäure. Vergr. 40.
- Fig. 10. Linaria vulgaris, Anthochlor, Nadelsphärite durch Bleiacetat gefällt. Vergr. 285.
- Fig. 11. *Linaria vulgaris*, Anthochlor, Sphärokrystalle nach Behandlung mit Salpetersäure. Vergr. 460.
- Fig. 12. Verbascum thapsus, Anthochlor, Krystalle aus alkoholischer Lösung mit konzentriertem Ammoniak gefällt. Vergr. 460.

Download from The E	Biodiversity Heritage Library http://www.biodi	versitylibrary.org/; www.biologiezentrum
		•
AU		

lein, G.: Studien über das Anthochlor.
Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum



Kisser fec.

Sitzungsberichte d. Akad. d. Wiss., math.-naturw. Klasse, Bd. 129, Abt. 1, 1920.