

kausalität (also meine Autonomie) verwirft er, da Kausales stets eindeutig, Finales aber vieldeutig sei; beides passe nicht in einen Begriff zusammen. Mir scheint, dass Vitalkausalität ebenso eindeutig wie anorganische Kausalität wird, wenn man auf die Spezifität aller begleitenden Bedingungen achtet; solches thut meine autonome Vitalkausalität.

Was Wundt (p. 66ff.) positiv vorbringt, ist gar zu allgemein gehalten; auf meine besonderen Gedankenreihen, insbesondere auf die beiden Punkte, wo mir physiko-chemische Kausalität versagte, geht er nicht ein. Warum soll (p. 69) „eine bestimmte Reihe von Lebensvorgängen“ nicht eine „zu allen einzelnen hinzukommende besondere Wesenheit“ sein? Dass Entsprechendes bei der Zusammensetzung mechanischer Bewegungen nicht der Fall ist, besagt doch gar nichts. — Auch ich leite jeden Zeitmoment aus dem unmittelbar Vorhergehenden ab (vgl. p. 70).

Den psycho-physischen Parallelismus vertritt Wundt jetzt noch schärfer als früher; alles scheinbar psycho-physisch Kausale wird ausdrücklich als provisorisch bezeichnet. Hierzu vergleiche man meine „Seele“, auf die Wundt nicht mehr eingehen konnte.

10. September 1903.

Die gelben und roten Farbstoffe der Vanessen.

Von Dr. M. Gräfin v. Linden (Bonn).

In einer Abhandlung über „Die Flügelzeichnung der Insekten“, die im XXI. Bd. Nr. 20, 21, 23 dieser Zeitschrift zum Abdruck kam, habe ich unter anderem die Frage nach der Natur, der Bildungsweise und der Herkunft der Schmetterlingspigmente behandelt. Die Anschauung, die ich mir auf Grund meiner damaligen Untersuchungsergebnisse gebildet hatte, fasste ich in folgenden Worten zusammen: „Die Schuppenpigmente entstehen im Darm der Raupe vor ihrer Verpuppung. Sie erscheinen hier als ein Umwandlungsprodukt der den Darminhalt der Raupe bildenden Chlorophylllösung. Sie erfüllen so wie vorher das gelöste Chlorophyll die Darmepithelien, werden vom Blut aufgenommen und im Körper verbreitet und zwar entweder in körnigem Zustand (Einschlüsse der Blutzellen) oder in Lösung. Auf diese Weise gelangen sie in das Körperepithel, wo sie sich an bestimmten, für die Atmung des Insekts besonders wichtigen Stellen als rote Farben niederschlagen. Ob das rote Pigment indessen irgend welche physiologische Bedeutung für den Gasaustausch hat, konnte ich nicht feststellen“. Es schien mir ferner wahrscheinlich, dass sowohl die gelbbraunen und braunen als auch die orangegelben Farben der Vanessen auf den roten Darmfarbstoff zurückzuführen seien, und ich hielt es auch

für möglich, dass die Pigmente die Fähigkeit besitzen, sich unter bestimmten Verhältnissen im Körper der Raupe und Puppe zu entfärben, um dann unter anderen Bedingungen ihre ursprüngliche Farbe wieder zu erlangen. Eine nähere Beziehung, eine Verwandtschaft des roten Pigmentes mit der Harnsäure, wie sie nach den Untersuchungen von Hopkins und Griffiths bei den gelben Pieridenpigmenten zu bestehen scheint, hielt ich schon damals für ausgeschlossen. Es war mir indessen auf Grund meiner Befunde noch nicht möglich, über die chemische Natur der roten Vanessenfarbstoffe irgendwelche halbwegs begründete Hypothese aufzustellen und damit blieben auch alle Versuche, die physiologische Rolle der Pigmente festzustellen, leere Vermutungen. Im Laufe der letzten zwei Jahre ist es mir nun gelungen, genügendes Material zu sammeln, um auf eine chemische Untersuchung der Pigmente eingehen zu können und auf diese Weise die Lösung der schwebenden Fragen vorzubereiten. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in dem Archiv für die gesamte Physiologie (Bd. 98, 1903, p. 1—89, mit 3 Textfiguren und 1 Tafel) zur Veröffentlichung gelangt, sollen aber auch hier zusammenfassend mitgeteilt werden, da die Resultate nicht nur für den Physiologen, sondern auch für den Zoologen von Interesse sein dürften. Bevor wir indessen auf die Untersuchungsergebnisse eingehen, die uns über die chemische Natur des Pigmentes orientieren sollen, dürfte es nützlich sein, mitzuteilen, was sich über die Entstehung, die Verteilung und das Verhalten des roten Farbstoffes neues ermitteln ließ während der Zeit, da die Pigmente noch in den Körpergeweben der Raupe, der Puppe und des Schmetterlings eingeschlossen sind.

In der oben zitierten Arbeit über die Flügelzeichnung der Insekten ist bereits betont worden, dass bei der Entstehung der Flügelzeichnung der Schmetterlinge, während der Puppenruhe, die verschiedenen Farben in ganz bestimmter Weise aufeinander folgen und zwar so, dass die helleren Töne zuerst, die dunkleren zuletzt auftreten. Der Flügel einer eben verpuppten Raupe von *Vanessa urticae* ist z. B. grünlich, bald wird er gelb, rötlich, rot und ganz zuletzt erscheinen die braunen und schwarzen Töne. Diese Farbenfolge gilt indessen nicht nur für die Vanessen, wir beobachteten ganz dasselbe bei der Puppenentwicklung vieler anderer Tagfalter, überhaupt aller Schmetterlinge, die ich bisher zu untersuchen Gelegenheit hatte und die in ihrer Flügelzeichnung gelbe, rote und braune oder schwarze Töne aufweisen. Es zeigte sich aber, dass auch die Schmetterlingsraupen nicht mit ihrer definitiven Färbung zur Welt kommen, dass auch sie eine Farbenmetamorphose durchmachen, die uns lebhaft an die Succession der Farbtöne auf den Puppenflügelchen der Schmetterlinge erinnern.

Die Körperfarbe der eben aus dem Ei gekrochenen Raupe von *Vanessa urticae* oder *io* ist hellgelb; sobald indessen die Räumchen ihre Geburtsstätte verlassen und auf der Rückseite des das Nest bergenden Blattes ihr Nahrungsbedürfnis befriedigen, beobachten wir schon nach kurzer Zeit, dass die hellgelbe Grundfarbe des Raupenkörpers durch rotbraune Flecken marmoriert erscheint. Der braunrote Farbstoff tritt zuerst am Vorderende des Räumchens auf, so dass es Raupen giebt, die überhaupt nur am Thorax gezeichnet sind; allmählich verbreitet sich indessen das rote Pigment auch auf die abdominalen Segmente. Die Raupenhaut zeigt in diesem Entwicklungsstadium, statt der für die Vanessen charakteristischen Dornen, vier Reihen in weisse Flecke eingesenkte einfache Haare, die den Räumchen den Anschein wenig behaarter Pieridenraupen geben. Nach der ersten Häutung entwickelt sich indessen bereits der Typus der Dornenraupe. Die Farbe der Raupen ist unmittelbar, nachdem sie ihre Hülle abgeworfen haben, hell rotbraun. Der vorher dunkel gefärbte Kopf ist, wie nach jeder späteren Häutung weißlich, und ebenso hell erscheinen die Dornen und die Beine. Nach Verlauf eines halben Tages pflegen indessen Kopf, Dornen und Beine die dunkle Chitinfarbe angenommen zu haben und die Raupe selbst ist jetzt, wenigstens wenn es sich um *Vanessa io* handelt, gleichmäßig braunschwarz gefärbt; bei *V. urticae* treten schon in diesem Entwicklungsstadium die helleren Rücken- und Seitenzeichnungen auf.

Wenn wir nun die Körperhaut einer jüngeren oder älteren Vanessenraupe abpräparieren, so finden wir, dass sich unter der dunkel gefärbten Raupenkutikula hohe Epithelzellen befinden, deren Zellen mit grünlichen, gelbroten und braungelben Farbstoffen erfüllt sind.

Die mikroskopische Untersuchung zeigt, dass sowohl der grünliche, wie auch der rotgelbe und gelbbraune Farbstoff an Körnchen gebunden ist, die innerhalb der Zelle meistens in der Umgebung des Kernes besonders dicht angehäuft sind. Wird nun eine solche Raupe ins Wasser geworfen und dieses bis zum Sieden erhitzt, so sehen wir, dass in demselben Augenblick, wo die allgemeine Muskelstarre die Gerinnung des Körpereiwisses anzeigt, die Farbe der Raupenhaut von Gelbbraun in leuchtendes Karminrot umschlägt: Die ursprünglich gelbgrünen oder rotgelben und gelbbraun gefärbten Körnchen haben sich in karminrote Granulationen verwandelt. Aber auch außerhalb der Epithelzellen hat sich der rote Farbstoff gebildet; wir finden interzelluläre Ansammlungen von roten Körnern und Krystallen, die unter der Epidermis liegenden Fettzellen enthalten das rote Pigment, das jetzt auch die Tracheenendigungen und die Tracheenendzellen färbt und selbst in den Muskeln besonders an deren Insertionspunkten niedergeschlagen

ist. Aber auch in der Puppenepidermis der Vanessen bringen hohe Temperaturen ähnliche Veränderungen hervor, merkwürdigerweise indessen vorzüglich in solchen Puppen, deren Puppenhülle braun gefärbt ist. Die grünen Puppen von *Venessa io* zeigen sehr wenig Neigung rote Farbstoffe zu bilden.

Die Entstehung des roten Pigmentes kann indessen auch noch auf andere Weise eingeleitet werden. Wird z. B. ein Stückchen Raupen- oder Puppenepidermis in Glyzeringelatine eingebettet, so kann manchmal schon nach wenigen Stunden der Farbenwechsel eintreten. Auch trockene Hitze (Ofenwärme, Sonnenbestrahlung) hat die Rotfärbung der Epidermis zur Folge, ebenso tritt die Verwandlung des gelben und gelbbraunen Pigmentes in karminroten Farbstoff ein, wenn wir Vanessenpuppen durch Chloroformdämpfe töten, oder aber unter Wasser, oder in Kohlensäureatmosphäre ersticken. Bekannt ist es ferner, dass Puppen, die mit schmarotzenden Insektenlarven infiziert sind, die Infektion durch intensive Rötung der Puppenhülle zu erkennen geben. Sehr wichtig für das Verständnis des physiologischen Prozesses, der dieser Farbenmetamorphose zu Grunde liegt, ist die Thatsache, dass die Pigmente der Raupenhaut durch reduzierende Mittel (Ammoniumsulfid) sofort in ihre karminrote Modifikation verwandelt werden können.

Eine Umwandlung des gelben und gelbbraunen Farbstoffs in karminrote Granulationen tritt nicht ein, wenn die Raupen oder Puppen vor dem Gekochtwerden in Alkohol gelegen haben, oder wenn der Raupen- oder Puppenkörper mit Wasser zerrieben wird und das Filtrat und der Filtrrückstand erhitzt wurden. Ich schliesse hieraus, dass sowohl durch den Alkohol, wie auch durch die Behandlung der Gewebe mit Wasser die Muttersubstanz des roten Pigmentes verändert oder zerstört, jedenfalls reaktionsunfähig gemacht wird.

Wir haben bis jetzt ausschließlich Fälle kennen gelernt, in denen sich das rote Pigment in der absterbenden Epidermiszelle gebildet hat, es giebt indessen während der Puppenentwicklung der meisten Schmetterlinge einen Zeitpunkt, wo das rote Pigment ganz normalerweise in den Epidermiszellen entsteht, und der ganzen Puppe ein karminrotes Aussehen verleiht. Schäffer spricht daher von einem „roten Stadium“, das die Schmetterlingspuppen durchlaufen. Auch van Bemmelen hat bei seinen Untersuchungen über die Entwicklung der Flügelzeichnung der Vanessen in der Puppenhülle diese eigentümliche Erscheinung beobachtet, und glaubte, dass sich die Rötung der Gewebe unter dem Einfluss der atmosphärischen Luft vollziehe. Ich selbst habe indessen stets gefunden, dass die roten Farbstoffe in der Puppenhülle auftreten, auch ohne dass eine direkte Berührung der Gewebe mit der äußeren Luft stattgefunden hatte.

Unter dem Mikroskop erkennen wir, dass die Epithelzellen in einem derartigen rotgefärbten Stück Puppenepidermis gefärbte Körnchen der verschiedensten Schattierungen enthalten. Während bei den durch Erhitzen rotgefärbten Schmetterlingsraupen oder Puppen fast ausschließlich karminrote Granulationen angetroffen werden, finden wir in den Zellen der auf normale Weise rotgefärbten Puppenhaut neben karminroten Körnchen solche von zinnoberroter, orangeroter, ja selbst grünlichgelber Färbung.

Waren die Puppen von *Vanessa urticae*, deren Epithel durch Eintauchen der Puppe in siedendes Wasser die rote Farbe angenommen hatte, längere Zeit trocken der Luft ausgesetzt, so war der rote Farbstoff bereits im Verlauf von zwei Tagen verschwunden. Statt dessen erschien die Epidermis leuchtend gelb gefärbt und an denjenigen Stellen, wo sich vorher am meisten roter Farbstoff befunden hatte, lagen jetzt zahlreiche gelbe und gelbbraune Körnchen. Die Gewebe, welche vorher sauer reagiert hatten, zeigten nun neutrale Reaktion. Auch Salmiakdämpfe verändern den roten Farbstoff in ähnlicher Weise, die karminroten Körnchen werden unter dem Einfluss der Dämpfe erst orange gelb, dann braungelb. Reduzierende Mittel, z. B. Ammoniumsulfid, verändern die karminroten Pigmente nur wenig, sie werden wohl nach intensiver Einwirkung des Reduktionsmittels noch tiefer violettrot, durch oxydierende Mittel werden sie dagegen in gelbrote bis gelbgrün gefärbte Farbstoffe verwandelt, von derselben Schattierung, wie sie vorher in der Haut des lebenden Tieres angetroffen wurden. Die gelben und roten Pigmente finden sich indessen nicht nur in der Epidermis von Raupe, Puppe und Falter, sie sind auch im Blut dieser Insekten enthalten und krystallisieren in schönen, meist zwiebelrot bis karminrot gefärbten Nadeln oder in klinorhombisch gebauten Plättchen aus, sobald ein Tropfen Blutflüssigkeit unter einem Deckglas langsam verdunstet. Der Farbstoff befindet sich sowohl in der Blutflüssigkeit wie in den Blutzellen und wird auch zu größeren Klumpen zusammengeballt in den im Blut der Raupe schwimmenden Fettzellen beobachtet. Die größte Menge des Pigmentes finden wir indessen, wie bereits in meiner letzten Arbeit erwähnt wurde, in dem Darm der sich zur Verpuppung anschickenden Vanessenraupe. So lang die Raupe noch Nahrung zu sich nimmt, ist ihr Darm von einer alkalisch reagierenden Chlorophylllösung erfüllt und auch die meisten Epithelzellen sind von grünen Tröpfchen durchsetzt. Das ganze Darmepithel erscheint daher grünlich gefärbt und giebt unter dem Spektroskop das charakteristische Spektrum des Chlorophyllans. In einzelnen Darmzellen beobachten wir indessen jetzt schon gelbliche Granulationen und wenn wir dem Präparat etwas Essigsäure zusetzen, um Zellgrenzen und Zellkerne deutlicher sichtbar zu machen,

so geht auch der grünliche Inhalt der übrigen Zellen in gelb über, ja wir beobachten, dass selbst die Chlorophyllkörner der aus dem Darminhalt stammenden Pflanzenzellen ebenso in gelbliche Granula verwandelt werden. Diese Bildung gelber Farbstoffe in den Epithelzellen des Darmes, die offenbar aus der Einwirkung einer in den Epithelzellen produzierten organischen Säure auf die resorbierte Chlorophylllösung zu erklären ist, wird um so intensiver, je älter die Raupe wird, je mehr die Zeit der Verpuppung herannaht.

Öffnen wir den Darm einer Raupe unmittelbar vor ihrer Verpuppung, so finden wir zu unserer Ueberraschung, dass ihr Darm statt der alkalisch reagierenden Chlorophylllösung eine zwiebelrote Flüssigkeit enthält von ausgesprochen saurer Reaktion. Wir finden ferner neben Blattüberresten, deren Zellen mehr oder weniger zerfallene Chlorophyllkörper und einen gelben krümligen Farbstoff enthalten, abgelöste in der roten Flüssigkeit flottierende Darmepithelien, die ebenfalls rot pigmentiert sind. Auch die Zellen, welche jetzt den Epithelüberzug des Darmes bilden, enthalten zum Teil wenigstens roten Farbstoff. Besonders ist es, wie ich früher schon beschrieben habe, die Umgebung der Kerne, welche intensiv pigmentiert erscheint, allmählich verwandelt sich jedoch der ganze centrale Teil der Zelle in eine rotgefärbte Masse, die sich von dem peripheren Zellplasma scharf abgrenzt. Der Zellkern wird aus seiner ursprünglichen Lage im mittleren Teil der Zelle verdrängt und erscheint in derartig umgebildeten Darmzellen als halbmondförmiger Körper, der an die Seite oder an die Spitze der Zelle angepresst ist. Schließlich lösen sich die in dieser Weise degenerierten Darmepithelien aus ihrem Zusammenhang los und flottieren in der den Darm erfüllenden Flüssigkeit. Es wurde bereits erwähnt, dass diese letztere statt grün, zwiebelrot gefärbt ist und es wird sich fragen, ob hier eine Verwandlung der früher vorhandenen Chlorophylllösung stattgefunden hat, oder ob der Darminhalt ein Abscheidungsprodukt der degenerierten Darmepithelzellen darstellt. Dass eine große Anzahl der untergegangenen Darmepithelzellen ihren Inhalt an die Darmflüssigkeit abgiebt, ist wohl nicht zu bezweifeln, dennoch ist anzunehmen, dass bei der eintretenden sauren Reaktion im gesamten Verdauungstraktus auch eine direkte Umwandlung der alkalischen grünen Chlorophylllösung in eine sauer reagierende gelbe, schließlich gelbrote Flüssigkeit eintritt. Dieser rote Darmfarbstoff wird nun, wie ich ebenfalls schon früher festgestellt habe, während der Puppenruhe teils durch den Blutstrom, teils durch amöboide Zellen im ganzen Körper des Insekts verschleppt und gelangt so bis in die peripheren Teile, bis unter die äußere Haut. Auf Präparaten finden wir das Pigment in Gestalt kleiner roter Körnchen wieder, die hauptsächlich am Rand der Blutbahnen besonders im Fettgewebe und unter der Epidermis an-

gehäuft sind. Sehr reichlich ist die Ansammlung roten Farbstoffs stets in der Nähe der Stigmen, hier ist er auch zuerst in den Epithelzellen enthalten, so dass ich früher eine direkte Einwanderung des roten Farbstoffs in die Epithelzellen angenommen hatte. Seitdem mir aber der Versuch gezeigt hat, dass der rote Farbstoff auch unmittelbar aus den grün- und rotgelben Granulationen der Epithelzellen hervorgeht, halte ich es für fraglich, ob in dem gegebenen Fall thatsächlich an eine Einwanderung von Farbstoff gedacht werden kann. Der Transport des roten Farbstoffs wird, wie schon erwähnt, zum Teil durch amöboide Zellen besorgt, die in einem bestimmten Zeitpunkt der Puppenruhe in den Darm eindringen und sich mit den degenerierten und abgestoßenen Epithelien beladen. Eine amöboide Zelle habe ich bis zu sieben Darmzellen in sich aufnehmen sehen. Die Zellmembranen scheinen ziemlich rasch verdaut zu werden, während der Farbstoff oder wenigstens ein Teil desselben als rotes Korn im Zelleib der amöboiden Zelle zurückbleibt und so in kondensierter Form seine Wanderung durch den Körper antritt.

Es findet indessen während der Puppenruhe niemals ein vollständiger Verbrauch des roten Farbstoffs statt; ein Teil wird von dem ausschüpfenden Schmetterling ausgestoßen, während ein anderer Teil im Darm des Schmetterlings verbleibt. Auch das Hautepithel der Falter enthält das rote Pigment und ebenso die Geschlechtsorgane desselben. In den malpighischen Schläuchen konnte ich stets nur wenige gefärbte Exkretkörner entdecken.

Werden die Schmetterlinge während ihres Falterstadiums mit Traubenzuckerlösung gefüttert, so findet noch Tage lang eine Abscheidung roter Exkrettropfen per anum statt, ungefütterte Falter scheiden, nachdem ihre erste Entleerung stattgefunden hat, nur noch ganz wenig Farbstoff ab.

Der pigmentierte Auswurf des ausschüpfenden Schmetterlings besteht seiner Hauptmasse nach aus Konkrementen von harnsauerem Kalium und harnsauerem Natrium, auf die sich der rote Farbstoff niederschlägt und es ist vollkommen unrichtig anzunehmen, dass beides, die harnsauern Salze wie ihr Pigment, Produkte der vasa malpighi seien. Auf Filtrierpapier aufgefangen entstehen von einem einzigen Schmetterling von *Vanessa urticae* Flecken, die Thalergröße erreichen können. Die Farbe dieser Flecken ist im Centrum am dunkelsten rot, nach der Peripherie hin hellen sie sich auf und ihr äußerster Rand pflegt gelb, gelbgrün oder braungrün gefärbt zu sein. Die Menge des abgesonderten Farbstoffs ist bei den einzelnen Vanessenarten recht verschieden. Die stärkste Abscheidung beobachtete ich bei *Vanessa urticae* und bei *Vanessa atalanta*, sehr wenig rotes Pigment enthalten die Exkremente von *Vanessa io*,

die auf Filtrierpapier einen kleinen rosa Fleck mit großem gelb und braungrün gefärbten Hof hinterlassen.

Der rote Exkrementefarbstoff krystallisiert in derselben Weise wie der rote Epidermis-, Darm- und Blutfarbstoff. Wir treffen nach langsamer Verdunstung der gefärbten Lösung dieselben Drusen, federförmig verzweigte Nadelbüschel und Platten an, wie wir sie oben beschrieben haben. Da aber nicht nur die Farbe und die Krystallform der Exkrementpigmente dieselbe ist, wie diejenige der Körperfarbstoffe von Raupe, Puppe und Schmetterling, sondern da auch die Zusätze oxidierender und reduzierender Mittel dieselben Veränderungen bei dem Exkrementfarbstoff hervorruft, die sich bei Reduktion und Oxydation der Körperpigmente ergeben, so liegt es sehr nahe anzunehmen, dass wir es in den roten und gelben Vanessenfarbstoffen, einerlei, ob sie in der Haut, den Schuppen, dem Blut, dem Darm oder den Exkrementen enthalten sind, mit verschiedenen Oxydationsstufen eines und desselben Körpers zu thun haben. Dass dem wirklich so ist, lehrt das Ergebnis der chemischen Untersuchung.

Chemische Untersuchung.

Die Untersuchungen wurden an Lösungen, des Schuppen-, Darm- und Exkrementfarbstoffs von *Vanessa urticae* und *Vanessa io* ausgeführt. Um die Farbstofflösungen möglichst rein zu erhalten, um namentlich eine Verunreinigung derselben durch harnsaure Salze zu verhüten, wurden die gefärbten Gewebe oder Exkremente bezw. das Abdampfungsprodukt ihrer wässerigen Lösung durch kaltes, destilliertes Wasser ausgezogen. Die so erhaltene sauer reagierende Lösung wurde durch Alkohol gefällt und das Fällungsprodukt abermals in Wasser aufgenommen. Dieser zweimal bezw. dreimal durch Wasser gelöste Farbstoff wurde in Lösung oder in Substanz (nach der Fällung durch Alkohol) zu den Experimenten verwendet.

Das in der angegebenen Weise extrahierte Pigment gab weder Murexidreaktion, noch konnte ich die Bildung von Harnsäurekrystallen beobachten, wenn der Farbstofflösung Salzsäure zugesetzt wurde. Neben den Versuchen mit gereinigtem Farbstoff machte ich auch zur Kontrolle solche mit frischen nicht ausgefällten Lösungen und fand dabei, dass die Ergebnisse der wesentlichsten Reaktionen in beiden Fällen dieselben waren. Außerdem ergab es sich, dass sowohl die Pigmente in den verschiedenen Organen, selbst wenn sie sich in ihrer Farbe unterschieden, wie auch die Farbstoffe bei *Vanessa urticae* und *Vanessa io* in allen wesentlichen Eigenschaften übereinstimmten.

Das optische Verhalten der Krystalle der roten Farbstoffe.

Es ist im vorhergehenden bereits erörtert worden, dass der rote Farbstoff der Vanessen in sehr verschiedenen nuancierten Modifikationen aufzutreten pflegt, die durch zahlreiche Uebergänge vom dunkeln Violetrot bis zum blassen Gelbgrün überführen. Einerseits werden diese verschiedenen Farbentöne durch verschiedene Konzentration der färbenden Substanz bedingt, andererseits, wie wir aus dem Folgenden ersehen, durch verschiedene Grade der Oxydation einer allen diesen Pigmenten zu Grunde liegenden gleichartigen Muttersubstanz.

Die roten Farbstoffkrystalle haben die Eigentümlichkeit, ähnlich wie die Krystalle des Blutfarbstoffs bei auffallendem Licht anders gefärbt zu sein wie bei durchfallendem. Bei hoher Einstellung erscheinen sie unter dem Mikroskop gelbrot mit einem Stich ins grünliche, bei tiefer Einstellung sind sie blaurot. Es besteht also hier ein Dichroismus, der lebhaft an den der Hämoglobinkrystalle erinnert, die bei auffallendem Licht scharlachrot, bei durchfallendem bläulichrot erscheinen. Die Vanessenfarbstoffkrystalle sind außerdem doppelbrechend wie Hämoglobinkrystalle. Auch das spektroskopische Verhalten ist für die Krystalle des roten Farbstoffs charakteristisch. Das Absorptionsspektrum besteht, soviel sich mittelst des Spektralkulars erkennen lässt, aus einer Endabsorption des ultravioletten und violetten Endes des Spektrums, aus einem breiten Band im Blaugrün und bei dem dunkel-, karmin- oder violettrot gefärbten Kryställchen aus der Epidermis gekochter Raupen aus einem schmäleren Absorptionsstreifen bei *D*. Sämtliche Krystalle des Farbstoffs, die Plättchen, wie auch die feinen Nadeln, gehören dem klinorhombischen oder monoklinen System an.

Löslichkeit der roten Vanessenfarbstoffe.

Die roten und gelben Vanessenfarbstoffe sind sämtlich in heissem und kaltem Wasser löslich, sie werden außerdem durch konzentrierte Traubenzuckerlösung und auch durch Glycerin mit roter bzw. rotgelber Farbe aufgenommen. Löslich ist der Farbstoff ferner in verdünnten Lösungen der Neutralsalze, nicht aber in konzentrierten. Auch durch konzentrierte Mineralsäuren kann das Vanessenpigment in Lösung übergeführt werden, deren Färbung sich mit dem Lösungsmittel ändert. Schwefelsäure löst z. B. mit purpurroter Farbe, die Lösung färbt sich nach dem Erhitzen schwarz und lässt nach einigem Stehen schwarze Flocken ausfallen. Salzsäure löst das Pigment mit rotgelber und konzentrierte Salpetersäure mit intensiv roter Farbe. Eisessig führt nur einen sehr kleinen Teil des Farbstoffs in Lösung über, die Lösung färbt sich rosa. Wird Chloroform

mit dem Fällungsprodukt des Darm-, Exkrement- oder Schuppenfarbstoffs geschüttelt, so färbt es sich sehr schnell lichtgelb, ein Zeichen, dass wenigstens ein Teil des Pigmentes chloroformlöslich ist. Absoluter Alkohol löst den roten Farbstoff gar nicht. Unlöslich ist er ferner in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzin, Benzol, Xylol, somit in allen Lösungsmitteln, von denen Lipochrome (Fettfarbstoffe, Carotine) leicht aufgenommen werden.

Farbenveränderungen der wässerigen Pigmentlösungen durch die Einwirkung des Lichtes sowie reduzierender und oxydierender Mittel.

Die Farbe der durch Wasser gelösten roten Schmetterlingspigmente schwankt in konzentrierten Lösungen zwischen rubinrot und bernsteingelb, in verdünnten Lösungen zwischen lichtem Rosa und blassem Gelb. Die rubinrote Lösung hat eine leicht blaue, die bernsteingelbe Lösung orangegelbe Fluorescenz.

Der frisch bereitete Kaltwasserauszug des vorher getrockneten Exkrement- oder Darmpigmentes ist stets leuchtend rubinrot, die frische Lösung des Schuppenfarbstoffs ist mehr gelbrot. Wird eine rubinrote Farbstofflösung bis auf 40° C. erwärmt, so verändert sie ihre Farbe plötzlich und wird gelb, nach dem Erkalten kehrt indessen der alte Farbenton wieder zurück. Ein ähnlicher Farbenwechsel tritt indessen auch ein, wenn ein ursprünglich rubinroter Farbstoffauszug einige Tage der Luft ausgesetzt war. Es bildet sich dann in dem die Säure enthaltenden Glase eine rosa gefärbte untere und eine gelb gefärbte obere Schicht.

Durch oxydierende Mittel: Wasserstoffsperoxyd, Ferricyanalkalium, Chlorwasser, wird die rubinrote oder bernsteingelbe Lösung zuerst in eine grünlichgelbe oder grünlichgraue verwandelt und schließlich ganz entfärbt. Reduzierende Mittel: Schwefelammonium, verleihen der roten Lösung ein glänzend orangegelbes Colorit; Stock's Reagens fällt aus der Farbstofflösung karmin-violettrot gefärbte Körnchen aus. Ganz ähnlich wie oxydierende Agentien wirkt auch der längere Einfluss des Lichtes auf Farbstofflösungen. Ich hatte eine sherrygelbe Lösung des Schuppenpigmentes von *Venessa urticae* dem Tageslicht ausgesetzt. Schon nach 10 Tagen hatte die Lösung eine grünlichgelbe Färbung angenommen und nach noch längerer Zeit war die Lösung graugrünlichgelb geworden, etwa wie die Farbe verdorrten Grases. Versuche, bei denen die Farbstofflösungen der Wirkung monochromatischen Lichtes ausgesetzt wurden, ergaben, dass bei dieser Farbenveränderung der Pigmentlösungen die blauen und grünen Strahlen des Sonnenlichtes wirksam sind. Die Lösungen, die unter roten und gelben Hülsen dem Sonnenlicht ausgesetzt worden waren, wurden nicht grünlichgelb, sondern waren sogar durch einen hervorstechend rötlichen Ton ausgezeichnet. Wir kommen also zu dem Schlusse,

dass sich die Farbstoffauszüge, wenn sie verschiedenfarbigem Licht ausgesetzt werden, so verändern, wie es die Wiener'sche Theorie der mechanischen Farbenanpassung verlangt. Wiener ist der Ansicht, dass die Körperfarben der Tiere in gewissem Maße die Eigenschaften solcher farbenempfindlicher Stoffe besitzen, wie sie für die farbenphotographischen Platten in Verwendung kommen. Die in den photographischen Platten enthaltenen lichtempfindlichen Stoffe haben die Fähigkeit, farbige Verbindungen zu liefern, welche mit der jeweiligen Beleuchtungsfarbe übereinstimmen. Die Erklärung für dieses Verhalten wurde darin gefunden, dass von allen entstehungsfähigen Farbstoffen nur der mit der Beleuchtungsfarbe übereinstimmende bestehen bleiben kann, weil er diese Farbe am besten zurückwirft, während die andern Farbstoffe, welche die Beleuchtungsfarben absorbieren, zersetzt und verändert werden.

Die Absorption unseres Vanessenfarbstoffs ist aber im Violett und Blaugrün am stärksten und es ist daher auch nicht zu verwundern, dass die blauen, grünen und violetten Beleuchtungsfarben die wirksamsten sind und die Farbe der Lösung beeinflussen.

Sehr eigentümlich sind die Veränderungen in der Färbung von Farbstoffauszügen, die erhöhter Temperatur (von 54°) ausgesetzt werden. Zuerst färbte sich die sherrygelbe Pigmentlösung immer dunkler, die Lösung wurde rötlich, dann rotbraun und erinnerte in ihrem Farbenton lebhaft an die Veränderungen, die sich in der roten Grundfarbe von Schmetterlingen der *V. urticae* vollziehen, deren Puppen sich in erhöhter Temperatur oder in heissem Klima entwickelt haben. Uebersteigt indessen die Wärmewirkung ein gewisses Maximum, dauert dieselbe zu lang an, so verliert die Lösung ihre rotbraune Farbe wieder und wird grünlichgelb, wie die Auszüge sind, die dem Sonnenlicht ausgesetzt waren.

Die Farbenveränderungen, die durch Oxydation und Reduktion der Pigmentlösungen erhalten werden können, wurden bereits besprochen. Es sei noch erwähnt, dass einer reduzierten Lösung ihr ursprüngliches Kolorit wieder zurückgegeben werden kann, sobald wir ihr durch ein Oxydationsmittel neuen Sauerstoff zuführen. Eine rubinrote, durch Ammoniumsulfid hochgelb gefärbte Farbstofflösung wurde nach Zusatz von Wasserstoffsperoxyd, aber auch dann, wenn sie längere Zeit unverkorkt an der Luft gestanden hatte, wieder rot. Reduktion und Oxydation erfolgen bei frischen Lösungen des Darm- und Exkrementfarbstoffs sehr schnell, bei Schuppenfarbstoffauszügen langsamer, ein Zeichen, dass bei jenen der Sauerstoff lockerer gebunden wird, wie bei diesen. Sehr deutlich lassen sich die Produkte der Oxydation und der Reduktion an frischen pigmentierten Geweben darstellen. Setzen wir z. B. einem Stückchen von der frisch getöteten Raupe abpräparierten gelbrot gefärbten Epidermis einen Tropfen Ammoniumsulfid zu, so gehen

die gelbroten Granulationen zuerst in rubinrot, dann in karminrot, schließlich in dunkel violettrot über. Fügen wir darauf einige Tropfen Chlorwasser hinzu, so vollzieht sich dieselbe Farbenmetamorphose aber in umgekehrter Reihenfolge, die Granulationen werden karmin-rubin-gelbrot.

Es wurde auch schon erwähnt, dass die Farbstofflösungen, sobald sie einige Zeit der Luft ausgesetzt sind, oder wenn sie erwärmt werden, einen gelben oder gelbbraunen Ton annehmen. Die so veränderten Lösungen reagieren viel weniger leicht auf oxydierende bezw. reduzierende Mittel, ihre Färbung erscheint eine beständigere geworden zu sein. Diese Erscheinung erinnert uns lebhaft an das Verhalten des Blutfarbstoffs. Das mit respiratorischem Sauerstoff beladene Oxyhämoglobin geht unter der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft, unter dem Einfluss oxydierender Mittel und wenn es in Gegenwart von viel Wasser erwärmt wird, in das viel beständigere, gelb oder gelbbraun gefärbte Methämoglobin über. Es könnte sich nun auch hier die Frage erheben, die für das Methämoglobin sehr verschieden beantwortet wurde: Besteht die Verwandlung des roten Vanessenspigmentes in gelbes Pigment in einer Sauerstoffaufnahme oder in einer Umlagerung des vorher lose gebundenen Sauerstoffes zu einer festen Verbindung? Für das Methämoglobin wird das letztere angenommen.

Endlich sei noch des Verhaltens Erwähnung gethan, das die Farbstofflösungen gegenüber verschiedenen Gasen, der Kohlensäure und dem Kohlenoxyd zeigen. Das charakteristische Verhalten des Blutfarbstoffs gegenüber diesen beiden Gasen veranlasste mich, mit Kohlensäure und Kohlenoxyd zuerst zu experimentieren. Beide Gase wurden je in eine Lösung des Exkrement-, Darm- und Schuppenfarbstoffs eingeleitet. Die Kohlensäure verwandelte die vorher klaren gelbroten Lösungen des Darm- und Exkrementefarbstoffs in kurzer Zeit in eine trübe, rosa gefärbte Flüssigkeit. Nach einiger Zeit bildete sich ein blaurot gefärbter Niederschlag, der auffallend an das Fällungsprodukt, welches durch Stock's Reagens aus der Farbstofflösung erzielt werden kann, erinnert. Die Kohlensäure hat also einmal die Fähigkeit, den Farbstoff aus seiner Lösung auszufällen, ihn aber auch gleichzeitig zu reduzieren, wahrscheinlich indem sie an die Stelle des verdrängten Sauerstoffs tritt. Sobald nämlich durch starkes Erhitzen der Flüssigkeit die Kohlensäure zum Entweichen gebracht wird, so wird der karminrote Bodensatz wieder wasserlöslich und zwar mit hochgelber Farbe, wie die durch Ammoniumsulfid reduzierten Pigmentlösungen. Bleibt das Fällungsprodukt der Kohlensäure längere Zeit unter Wasser stehen, so verliert es seine blaurote Farbe und wird braunrot. Eigentümlicherweise tritt in einer Lösung von

Schuppenfarbstoff keine Fällung durch Kohlensäure ein. Wurde statt Kohlensäure Kohlenoxydgas in die Pigmentlösungen eingeleitet, so war keine Reaktion zu beobachten. Das Vanessenpigment hat also wohl die Fähigkeit, mit der Kohlensäure eine Verbindung einzugehen, nicht aber mit dem Kohlenoxydgas wie der Blutfarbstoff.

Spektralanalytische Untersuchungen der Farbstofflösungen des roten Vanessenpigmentes.

Die rubinrot gefärbte Farbstofflösung des Exkrement- oder Darmfarbstoffes von *V. urticae* verhält sich im Spektroskop ganz ebenso wie die Darm- und Exkrementfarbstoffkrystalle. Mittelst des Spektrookulars von Zeiss können wir eine Absorption im Ultraviolett und Violett und ein sehr charakteristisches Absorptionsband im Blaugrün erkennen. Wird indessen das Spektrum der Farbstofflösung photographisch aufgenommen, so treten noch drei schmalere, wenig deutliche Absorptionsstreifen im Indigo und Violett auf. Die charakteristische Absorption im Blaugrün zwischen den Frauenhofer'schen Linien b und F ist auf der Platte ebenfalls sehr deutlich ausgeprägt. Auch wenn die rubinrote Pigmentlösung ihre Farbe durch Erwärmen verändert und sherrygelb wird, bleibt das Absorptionsbild ziemlich das gleiche, die Endabsorption und das Band im Blaugrün erscheinen etwas verbreitert.

Untersuchen wir dagegen eine Farbstofflösung, die aus vorher gereinigtem Farbstoff hergestellt wurde, so bleibt das Spektrum nicht dasselbe. Die Endabsorption wird größer, während gleichzeitig eine Verringerung der Absorption im Blaugrün zu verzeichnen ist. Nach derselben Richtung verändert sich das Spektrum von Exkrementfarbstofflösungen, die vorher durch Ammoniumsulfid reduziert worden sind. Die Endabsorption ist hier doppelt so lang wie bei normalen Lösungen, während das Absorptionsband im Blaugrün nur noch als leichter Schatten angedeutet ist. Nicht weniger charakteristisch ist das Spektrum der schwefelsauren Lösung des roten Vanessenpigmentes. Die purpurrote Lösung zeigt außer einer Endabsorption vier scharf begrenzte Absorptionsbänder, von denen 1—3 im Violett, Indigo und Blau, vier im Blaugrün liegen. Durch Zusatz von Ammoniak wird das Absorptionsband im Blaugrün erheblich schärfer begrenzt und gleichzeitig die diffuse Absorption vermindert. Durch Oxydation der Lösungen mittelst Wasserstoffsperoxyds treten neben verstärkter Gesamtaborption die vier in schwefelsaurer Lösung besonders charakteristischen Absorptionsbänder hervor, sonst aber wird keine Veränderung des Spektrums bewirkt.

In Bezug auf die spektralen Veränderungen, die durch Reduktion der Farbstofflösungen auftreten, verhält sich das rote Pigment der Vanessen ganz ähnlich wie andere respiratorische Pigmente.

Von den für die Farbstofflösungen charakteristischen Absorptionsmaxima im violetten Teil des Spektrums sind die beiden äußersten im Violett gelegenen Absorptionen der schwefelsauren Pigmentlösungen auch dem Spektrum von Rohchlorophyllauszügen eigen. Bei sehr verdünnten Rohchlorophyllauszügen tritt aber auch eine Absorption im Blaugrün auf, die an das charakteristische Absorptionsband der Vanessenpigmentlösungen erinnert. Von Wichtigkeit ist es ferner, dass zwischen dem Spektrum einer Cochenillelösung und demjenigen eines frischen Farbstoffauszuges keine wahrnehmbaren Verschiedenheiten bestehen und dass ferner die Lichtabsorption des Vanessenpigmentes und diejenige einer Urobilinlösung im Blaugrün vollkommen identisch ist.

Verhalten des roten Vanessenfarbstoffes gegen Fällungsmittel.

Der aus dem Darm und den Exkrementen der *Vanessa urticae* und *io* gewonnene rote Farbstoff lässt sich leicht durch die etwa 3—6fache Menge 96% Alkohols aus seiner wässerigen Lösung ausfällen. Um den Schuppenfarbstoff derselben Schmetterlinge niederzuschlagen, bedarf es höher konzentrierten Alkohols. Das alkoholische Fällungsprodukt des Exkrement- und Schuppenfarbstoffes erscheint als eine mehr gelbrote oder rotbraune, die des Darmfarbstoffes als eine oft gelbbraune, flockige Masse, die von der überstehenden Flüssigkeit getrennt einen geléeartigen Ueberzug bildet, der an der Luft erhärtet und meistens einen braunschwarzen Farbenton annimmt. Nur in dünner Schicht getrocknet, behält die Substanz die gelbrote Farbe bei, die sie im Alkohol angenommen hatte. Pulverisiert nimmt der trocken braunschwarze Farbstoff auch wieder gelbrote Farbe an. Das durch den Zusatz von Alkohol erhaltene Fällungsprodukt aus der Pigmentlösung bleibt wasserlöslich, auch wenn es längere Zeit, ja monatelang unter Alkohol gestanden hat, es verliert jedoch die Fähigkeit, sich in Wasser zu lösen, wenn es dem Fällungsprozess öfters unterworfen und jedesmal an der Luft getrocknet worden ist. Einen unlöslichen Rückstand erhalten wir aber auch dann, wenn wir die wässrige Lösung des Pigmentes auf dem Wasserbad abdampfen, die Farbe dieses Rückstandes ist weniger gelbrot wie graubraun.

Durch salzsauern Alkohol wird der Farbstoff aus seiner wässerigen Lösung nicht ausgefällt; er wird indessen sofort niederschlagen, wenn wir die Mischung durch Ammoniak neutralisieren. Versetzen wir das durch Alkohol erhaltene Fällungsprodukt

des Pigmentes mit salzsauerm Alkohol, so wird der Farbstoff vom Alkohol aufgenommen, der Niederschlag wird entfärbt. Es muss somit der rote Vanessenfarbstoff an einen Körper gebunden sein, von dem er unter gewissen Bedingungen (durch Salzsäure) getrennt werden kann. Dieses Verhalten erinnert an das des Blutfarbstoffes. Auch das Hämoglobin wird durch die Einwirkung sauern Alkohols in seine Komponenten, in Hämatin und Globin zerlegt, wobei ebenfalls die färbende Komponente das Hämatin in den Alkohol übergeht.

Ein anderes Fällungsmittel für den Farbstoff der Vanessen bilden die Mineralsäuren, wenn sie in kleiner Menge den Farbstofflösungen zugesetzt werden. Wichtig ist, dass der durch Salpetersäure erzielte Niederschlag in der Wärme löslich ist und in der Kälte wiederkehrt. Im Ueberschuss der Mineralsäuren wird der ausgefällte Farbstoff wieder aufgelöst. Phosphorwolframsäure färbt die Farbstofflösungen violett; der Niederschlag, den sie erzeugt, ist zuerst braunviolett, wird aber nach einiger Zeit schön gelbrot.

Essigsäure bewirkt ebenfalls einen roten Niederschlag, der sich, wenn er aus Exkrementfarbstoff besteht, im Ueberschuss der Säure nur schwer auflöst.

Die Lösungen der Neutralsalze (Chlornatrium, Ammoniumsulfat, Magnesiumsulfat) fällen alle drei Farbstoffe aus ihrer wässerigen Lösung allerdings nur dann, wenn die Salzlösungen stark konzentriert sind. Am leichtesten fällt Ammoniumsulfat.

Sehr voluminöse Niederschläge erhalten wir durch die Salze der schweren Metalle (basisch essigsäures Blei, Quecksilberchlorid, Kupfersulfat, salpetersäures Silber).

Bei Gegenwart von Chlornatrium ist der Farbstoff auch durch Tannin fällbar.

Mit Essigsäure und Ferrocyankalium entsteht ein Niederschlag, der zuerst rot gefärbt ist. Nach kurzer Zeit schwindet indessen die rote Farbe und macht einem intensiven Blau Platz.

Die Entstehung von löslichem Berlinerblau ist noch viel auffallender, wenn statt Essigsäure Salzsäure mit Ferrocyankaliumlösung angewandt wurde. In letzterem Fall färbt sich dann nicht nur der anfangs rotgelbe Niederschlag blau, sondern es enthält auch die überstehende Flüssigkeit die Farbe in Lösung; nach Zusatz von Essigsäure-Ferrocyankalium war die überstehende Flüssigkeit rotbraun gefärbt. Die charakteristische Reaktion mit Ferrocyankalium und Salzsäure bedingt die Anwesenheit eines Ferrisalzes im Farbstoffmolekül.

Auch der Zusatz von Natron- und Kalilauge und derjenige von Ammoniak bewirkt nach einiger Zeit die Fällung des Farbstoffes. Der Niederschlag durch diese Alkalien ist indessen nie rot, sondern stets missfarbig braungelb. Dass der Farbstoff der Exkremente und des Darmes auch durch Einleiten von Kohlensäure gefällt werden kann, ist schon erwähnt worden.

Der rote Vanessenfarbstoff besitzt demnach eine sehr ausgesprochene Fällbarkeit, und zwar verhält er sich in dieser Beziehung genau wie ein Eiweißkörper. Jedenfalls sind wir berechtigt, nach seinem Verhalten gegen die angewandten Reagentien ihm eine ausgesprochen kolloide Natur zuzuschreiben. Die Fällbarkeit des Pigmentes durch die sogenannten Alkaloidfällungsmittel (Phosphorwolframsäure, Ferrocyankaliumessigsäure, Tannin) lassen außerdem auf die Gegenwart von Amidosäuren schließen.

Die Unterschiede in der Fällbarkeit, die sich zwischen dem Exkremente- und Darmfarbstoff einerseits und dem Schuppenfarbstoff andererseits ergeben, weisen auf eine Aenderung in der Konstitution des Schuppenpigmentes hin, eine Aenderung, wie sie in ähnlicher Weise Eiweißkörper durch die Verdauung erfahren.

Die Farbenreaktionen des roten Vanessenpigmentes.

Reaktionen auf Eiweißkörper.

Die im vorhergehenden beschriebenen Reaktionen des roten Vanessenfarbstoffes, seine Löslichkeit, die Möglichkeit, denselben durch alle für die Fällung von Eiweißkörper charakteristischen Reagentien aus seinen Lösungen abzuscheiden, das chemische Verhalten der so erhaltenen Niederschläge, die leichte Zersetzbarkeit, der schnell in Fäulnis übergehenden, beim Schütteln Schaum bildenden klebrigen Lösung, dies alles hatte es mir nahe gelegt, das rote Pigment zu den Proteiden zu stellen. Das Ergebnis der für Eiweißkörper charakteristischen Farbenreaktionen bestätigten diese Vermutung.

Die Xanthoproteine und die Millon'sche Reaktion ergaben bei allen drei Farbstofflösungen (der Schuppen, der Exkremente, des Darmes) ein positives Resultat. Ich erhielt, wie schon erwähnt, nach dem Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure zu einer verdünnten Pigmentlösung einen weißen Niederschlag, der sich beim Erhitzen auflöste, um beim Erkalten mit gelber Farbe wieder zu erscheinen. Auf Zusatz von Ammoniak wurde der Niederschlag rotgelb, auf Zusatz von Natronlauge dagegen braungelb. Am deutlichsten verlief die Reaktion in einer Lösung von Darmfarbstoff. Die rötlich-braungelb gefärbte Lösung schlug beim

Erhitzen mit einigen Tropfen Salpetersäure plötzlich in hellgelb um. Nach Zusatz von Natronlauge wurde die noch heiße hellgelbe Lösung momentan rotgelb und auch der Niederschlag, der sich nach dem Erkalten der Lösung bildete, war orangerot gefärbt.

Einige Tropfen Millon'sches Reagens bewirkt in sämtlichen Lösungen des Farbstoffes sofort einen flockigen, anfangs ungefärbten Niederschlag. Durch Erhitzen färbt sich die Lösung vorübergehend rosarot (ähnlich wie es bei Tyrosinlösungen gefunden wird). Nach längerem Erhitzen entfärbt sich die Lösung scheinbar wieder, gleichzeitig scheiden sich aber orangerot bis ziegelrot gefärbte Flocken ab, die nach dem Erkalten zu Boden sinken. Die Reaktion war dieselbe, ob nun Schuppen-Exkrement- oder Darmfarbstoff verwendet worden war.

Die Biuretreaktion verlief gegen mein Erwarten unbestimmt. Es entstand zwar bei Zusatz von wenigen Tropfen einer sehr stark verdünnten, schwach graublauen Kupfersulphatlösung in den Lösungen des Schuppen-, Darm- und Exkrementfarbstoffes sofort ein braungelber Niederschlag, auf Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak erhielten indessen die Proben statt einer blauen (Albuminate) oder rotviolettten (Albumosen, Peptone) Färbung einen ausgesprochen grünblauen Ton. Durch Zusatz von Kali oder Natronlauge bekamen die Lösungen einen Stich ins Violette. Wahrscheinlich wirkt die Eigenfarbe der Pigmentlösung und noch mehr ihr Zuckergehalt störend auf die Reaktionsfarbe ein. Nach dem Ausfall der Biuretreaktion muss es noch als zweifelhaft betrachtet werden, ob das Farbstoffmolekül eine biuretähnliche Gruppe enthält, während das Gelingen der Xanthoproteinreaktion die Gegenwart von aromatischen Komplexen mit größter Bestimmtheit anzeigt.

Nach Adamkiewicz tritt in einer Eiweißlösung, sobald dieselbe mit Schwefelsäure in Berührung gebracht wird, eine ganz charakteristische Farbenreaktion ein, es färbt sich die Eiweißlösung in rascher Aufeinanderfolge grün, gelb, orange, rot und schließlich violett.

Ein ähnliches Farbenspiel erhalten wir bei dem roten Vaness pigment, auf den Zusatz von Schwefelsäure. Ueberschichten wir die Säure mit der Farbstofflösung, so bildet sich an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten ein roter Ring, dem ein violetter und ein weniger intensiv gefärbter blauer Ring folgte.

Die Prüfung des Vanessenfarbstoffes auf die bei der Verdauung von Eiweißkörpern gebildeten Pigmente: Proteinochrom, Proteinochromogen, Tryptophan mittelst Chlorwassers fiel negativ aus, d. h. Chlorwasser zu der Pigmentlösung hinzugefügt ergab keine violett, sondern eine hellgelb gefärbte Flüssigkeit.

Reaktionen auf Harn und Gallenpigmente.

Das charakteristische Absorptionsspektrum der roten Vanessenfarbstoffe, dessen Aehnlichkeit mit der Absorption des Hydrobilirubins oder Urobilins nicht zu verkennen ist, veranlasste mich, die Lösungen auch auf die Gegenwart von Harn- und Gallenfarbstoffen zu prüfen.

Eine alkoholische Lösung des Schuppenpigmentes von *Vanessa urticae* und *Vanessa io* zeigt auf Zusatz von Ammoniak schwache grüne Fluoreszenz, die durch Chlorzink wesentlich verstärkt wird. Auch der Farbenwechsel und die Aenderung in der Lichtabsorption, die durch den Zusatz von Ammoniak entsteht, entspricht dem Verhalten einer Urobilinlösung.

Auf Gallenfarbstoff untersuchte ich vermittelt der Gmelin'schen Reaktion und vermittelt der von Huppert-Salkowski abgeänderten Gmelin'schen Reaktion. Zur Gmelin'schen Reaktion benützte ich namentlich Chloroformauszüge des Pigmentes, die lichtgelb gefärbt waren und auf Zusatz von konzentrierter Salpetersäure, die etwas salpetrige Säure enthielt, an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten ein sehr schönes Farbenspiel gaben. Es bildete sich erst ein gelbgrüner, dann an derselben Stelle ein prachtvoll grüner Ring, der von einem nur kurze Zeit sichtbaren blauen Reif und einem beständigeren roten gefolgt wurde. Das Farbenspiel endigt mit einer allgemeinen Gelbfärbung der Flüssigkeit. In wässerigen Farbstoffauszügen ist das Farbenspiel weniger prächtig, am Schluss der Reaktion nimmt ebenfalls die ganze Flüssigkeit Gelbfärbung an. Die farbenprächtigste Reaktion habe ich entschieden mit der von Huppert-Salkowski abgeänderten Gmelin'schen Reaktion erzielt. Das Ergebnis dieser Reaktion lässt somit mit Sicherheit darauf schließen, dass in dem Farbstoff der Vanessen die Gegenwart eines dem Gallen- und Harnfarbstoff sehr nahestehenden Pigmentes angenommen werden muss.

Reaktion auf Karotine (Lipocyanin-Reaktion).

Wenn wir die Krystalle des roten Vanessenpigmentes mit konzentrierter Schwefelsäure behandeln, so verwandelt sich der Krystall in einen blau gefärbten Körper, bisweilen ebenfalls von deutlich krystallinischem Bau.

Dieselbe Reaktion zeichnet sämtliche Fettfarbstoffe, die Lipochrome oder Karotin genannten Substanzen aus.

Reaktionen auf Kohlehydrate im roten Vanessenpigment.

Die Lösungen des Vanessenpigmentes haben die Fähigkeit, sowohl alkalische Kupfersulphatlösungen (Fehling'sche Lösung),

wie auch alkalische Silbernitratlösungen zu reduzieren. Da außer den verschiedenen reduzierenden Zuckerarten auch Harnsäure, Schleim und Aldehyde eine ähnliche Wirkung auf alkalische Kupfer- und Silbersalzlösungen ausüben, so konnte nicht ohne weiteres auf die Gegenwart von Zucker geschlossen werden. Die Prüfung mittelst des Saccharimeters hatte keine messbare Drehung der Polarisationssebene durch den Farbstoff ergeben. Dieses negative Resultat war aber insofern ohne Bedeutung, da bei Anwesenheit einer rechtsdrehenden Zuckerart die Drehung der Polarisationssebene durch die linksdrehende Eigenschaft des in der Lösung befindlichen Eiweißkörpers kompensiert sein konnte. Beweisend waren die Ergebnisse der Phenylhydrazinprobe, die ich mit den Lösungen des Exkrement-, Darm- und Schuppenfarbstoffes der beiden Falter anstellte. Von jeder Farbstoffsorte wurden zwei Proben verwendet, die eine frisch, die andere, nachdem sie drei Stunden lang auf dem Wasserbad mit 2% Salzsäure gekocht hatte. Es war ja nicht ausgeschlossen, dass der Farbstoff ein Kohlehydrat enthielt, das erst durch Inversion in Glycose gespalten wurde. In solchem Fall war zu erwarten, dass die invertierte Probe mehr Osazonkrystalle ergeben würde, wie die nicht invertierte.

Es zeigt sich indessen, dass beide Proben ziemlich gleichviel Osazonkrystalle ergaben, nachdem sie $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden mit zwei Teilen essigsauerm Natron und drei Teilen salzsauerm Phenylhydrazin auf dem Wasserbad gekocht hatten. Am schnellsten schieden sich die hellgelb gefärbten Krystalle ab, wenn der Verdampfungsrückstand des überstehenden Alkohols, der zur Fällung des Farbstoffes aus wässriger Lösung verwendet worden war, zu dem Versuch genommen wurde. Am schwierigsten war es, Osazonkrystalle aus den Lösungen des Schuppenfarbstoffes zu gewinnen.

Da Quantitätsunterschiede in den aus nicht invertierten und aus invertierten Farbstofflösungen erhaltenen Osazonkrystallen nicht wahrzunehmen waren, so ist anzunehmen, dass es sich um die Gegenwart eines freien oder sehr lose gebundenen Zuckers im Farbstoff handelt, nicht um die eines Kohlehydrates, von dem der Zucker erst abgespalten werden muss. Die Thatsache ferner, dass der überstehende Alkohol die reduzierende Substanz auszieht, lässt ebenfalls darauf schließen, dass der fragliche Körper ein Zucker ist, da der Alkohol außer diesem kein Kohlehydrat in Lösung aufnimmt.

(Schluss folgt.)

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Biologisches Zentralblatt](#)

Jahr/Year: 1903

Band/Volume: [23](#)

Autor(en)/Author(s): Linden von Maria

Artikel/Article: [Die gelben und roten Farbstoffe der Vanessen. 774-792](#)