

Die Farben der Blüten und Früchte bei den Rosen und andern einheimischen Phanerogamen.

Von Prof. **Dr. J. Schwertschlager**, Eichstätt.

Die Farbenpracht der Blüten hat von jeher den Dichter, Künstler und Naturfreund begeistert. Die lenzprangende Wiese, der blütenübersäte Obstbaum, der prunkende Ziergarten entnehmen ihre Reize vorwiegend der Farbenbuntheit, die über die Schutzhüllen der pflanzlichen Sexualorgane ausgegossen ist. Nicht minder lockt die Kirsche und Tomate mit ihrem brennenden Rot, das Gold der Orange und des reifen Apfels und so vieler anderer Früchte. Leicht wird es sicherlich der flüchtigen Phantasie, im Genusse dieser Seheindrücke zu schwelgen. Aber äusserst schwierig gestalten sich die Untersuchungen über die chemische und physikalische Beschaffenheit der Pflanzenfarben, über ihre Entstehung und ihre Beziehungen sowohl zu andern Stoffen des Pflanzenkörpers als auch zu andern Gliedern des Naturganzen. In dem berühmten zweibändigen Werke von **M. J. Schleiden**: „Grundzüge der wissenschaftlichen Botanik“, das mir in seiner dritten Auflage von 1849 vorliegt (die erste erschien 1842), widmet der Verfasser dem Chlorophyll knappe 2 Seiten, den übrigen Pflanzenfarben, über die wir an dieser Stelle zu handeln gedenken, noch nicht 1 Seite. Über die gelben, roten und blauen Pflanzenfarben war damals nichts irgendwie Sicheres bekannt. Die Vermutung **Macaires** (1828), der rot-blaue Farbstoff, und **Cl. Marquarts** (1834), die gelben Farbstoffe entstünden aus dem Chlorophyll, weist Schleiden nach dem Vorgange von **Mohl** zurück, und ihm folgen fast alle späteren Botaniker. In der Tat sind die Gedankengänge Marquarts über den Chemismus bei der Entstehung der Pflanzenfarben ganz unvollziehbar; aber weder Schleiden noch seine Nachfolger gelangten zunächst zu anderen sicheren Vorstellungen. Erst 1861 veröffentlichte **F. Hildebrand** seine exakteren „Anatomischen Untersuchungen über die Farbe

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	231
Allgemeiner Teil	236
Übersicht über die reinen Pigmente	236
Von physikalischen Bedingungen abhängige Farben und Seheindrücke	239
Chemische Natur der Pigmente und ihre typischen Reaktionen	243
Die Anthocyane	243
Die Carotene und Xanthophylle	253
Die Xantheine	255
Entstehung der Pigmente und biologische Bedeutung der Farben überhaupt	256
Das gegenseitige Verhältnis von Caroten, Xanthophyll und Chlorophyll	256
Biologische Bedeutung dieser Farben	259
Verteilung des Anthocyans in den Organen und Geweben der Pflanze	259
Kausale Beziehungen der A. zu andern Stoffen und seine biologische Bedeutung	261
Der unbekannte Faktor	268
Spezieller Teil	270
Die Farben bei den Rosen	270
Die Farben bei den übrigen Phanerogamen	276
I. Genauer untersuchte Gattungen und Arten	277
II. Anderweitig untersuchte Pflanzen	282
Zitierte Literatur	288

der Blüten“¹⁾ und 1864 **A. Weiss**: „Untersuchungen über die Entwicklungsgeschichte des Farbstoffes in Pflanzenzellen.“²⁾ Seit dem Ende des 19. Jahrhunderts erschien eine grosse Reihe von Arbeiten über unser Thema, deren Inhalt wir teilweise besprechen werden. Ein abschliessendes Resultat wurde noch nicht überall gewonnen. Die gegenwärtige Abhandlung will in erster Linie orientieren über den Stand der Forschung, aber auch in zweiter Linie einige Bausteine beitragen zur definitiven Lösung der vorliegenden Fragen.

¹⁾ In Pringsheims: „Jahrbücher f. wiss. Botanik“ Bd. 3. Berlin 1861. Mit 1 Taf. und 14 Fig. S. 59–76. — Zitiert unter **1**.

²⁾ In: Sitzungsberichte kais. Akad. d. Wiss. math. naturw. Kl. 50. Bd. 1. Heft 1. Abt. Wien 1864. Mit 3 Taf. S. 6–35. — Zitiert unter **2**.

Allgemeiner Teil.

Auf den ersten Blick begegnet uns an Blüten und Früchten eine verwirrende Menge von Farben. **Hildebrand** unterscheidet als Hauptfarben an den Blüten allein: Blau, Violett, Rot, Orange, Gelb, Grün, Braun, Grau. Dazu kommen noch Weiss und Schwarz. Jede Farbe tritt zudem in allen möglichen Abtönungen und in jeder denkbaren räumlichen Verteilung auf. Eine Vereinfachung dieser Unmenge von Farben erzielen wir jedoch bereits, wenn wir sie nach ihrem stofflichen Wesen würdigen: die einen sind nämlich Pigmentfarben, die andern beruhen auf Form- und Struktureigentümlichkeiten und erscheinen farbig ohne eigentlichen Farbstoff. Die Pigmentfarben sind entweder im Zellsaft gelöst, oder sie sind an Chromatophoren (Chromoplasten, Plastide) gebunden und in Wasser unlöslich. Unter den Zellsaftfarben spielen die bedeutendste Rolle die **Anthocyane** (Anthokyane, Erythrophyll, Cyanophyll). Sie bedingen regelmässig die Farben Rot, Blau, Purpurn, Violett. Und so ist eine grosse Reihe von Färbungen von den Variationen der Anthocyane abhängig. Anthocyan erfüllt nur die Epidermiszellen, oder es geht auch auf die Zellen der Innengewebe, selbst auf die Gefässbündel über. Zuweilen bildet es feste oder halbfeste Konkretionen im Innern der Zellen, die oft deutlich aus Kristallen bestehen. Der Anthocyanfarbstoff scheint ganz allgemein in fester und selbst in kristallinischer Form aus eingeeengten Lösungen abgeschieden werden zu können. Dafür sprechen insbesondere die Untersuchungen von **L. v. Porthheim** und **E. Scholl**.¹⁾ Ich selber bemerkte bei einzelnen Varietäten und Exemplaren der Gartenform von

¹⁾ **L. v. Porthheim** und **E. Scholl**: Untersuchungen über die Bildung und den Chemismus von Anthokyanen. Vorl. Mitt. (Ber. deutsch. bot. Ges. 26. Jahrg. Berlin 1908. Heft 7. S. 480 - 483). — Zitiert unter 8.

Viola tricolor L. im blauen Zellsaft da und dort feste blaue Konkretionen. Unregelmässige Drusen spitzer, blauer Kristalle sah ich in allen Zellen der Krone einer tiefdunklen Gartenvarietät von *Delphinium Ajacis*; hier enthielten bloss wenige Zellen eine dilute blaue Lösung von Anthocyan. Die Blätter des Rotkohls oder Blaukrauts (*Brassica oleracea* L. Form der var. *capitata* L.) enthielten nach meiner Beobachtung Mitte November kein Chlorophyll mehr. Dafür war Anthocyan massenhaft auch in den Zellen des subepidermalen Blattgewebes angehäuft, und zwar bargen sehr viele Zellen körnige Aggregate blauen Anthocyans in einer mehr violettroten Lösung liegend. Zuweilen kommen die Konzentrate von Anthocyan auch in andern Formen vor. Ebenfalls bei einer dunkelblauen Gartenvarietät von *Viola tricolor* gewährte ich in jeder Zelle etwas hellere Blasen im dunklen Zellsaft. Bei *Delphinium Consolida* L., dem Ackerrittersporn, waren die Zellen zwar mit einer gegen das Violette spielenden Lösung von Anthocyan erfüllt, enthielten aber auch eine ganz dunkelblaue Zentralblase, ähnlich dem Befund im Fruchtfleisch von Brombeeren, der schon länger bekannt ist. Ganz das gleiche wie bei *Rubus* entdeckte ich in den blauen Zellen der Krone von *Echium vulgare* L. Sie enthielten zunächst hellblaue Anthocyanfarbstofflösung, in der Mitte eine dunklere Zentralblase und in ihr einen schwarzblauen Kristall! Die Kristalle und Konkretionen scheinen stets blau gefärbt zu sein, wenn auch der Zellsaft rotes Anthocyan in Lösung enthält. Nach **Hildebrand** (1) ist bei *Strelitzia reginae* der blaue Farbstoff der inneren Perigonblätter an Kügelchen gebunden, die im Zellsaft schwimmen und nur lose mit dem Pigment gefärbt sind. Ähnlich verhält sich nach ihm die Sache in den Perigonblättern von *Tillandsia amoena*. Die chemischen Reaktionen beweisen angeblich, dass der Farbstoff zu den Anthocyanen gehöre. Hier wäre also ausnahmsweise das Anthocyan an Chromatophoren oder Plastiden gebunden, wenn nicht etwa ein Fehler in der Beobachtung vorliegt, oder die oben geschilderten Bläschen in Frage kommen. Dunkle Farbstoffkörner im violetten Zellsaft bei *Gilia tricolor* und Mohnvarietäten erwähnt **Hildebrand** ebenfalls. Bei roten Körnern in rotem Saft handelt es sich wahrscheinlich um orangerotes Caroten, das in roter Anthocyanlösung liegt. Der Fall bildet keine Schwierigkeit

Recht selten tritt im Zellsaft gelöst ein gelblicher bis

gelbgrüner Farbstoff auf. Miss **Wheldale** bespricht ihn unter dem Namen „xantheic pigment“.¹⁾ Wir nennen ihn mit **Fremy** und **Cloetz**: **Xanthein**. Der Terminus Xanthin darf weder für diesen wasserlöslichen noch für plastidische gelbe Farbstoffe Verwendung finden, wie M. Wheldale ebenfalls beliebt. Denn unter Xanthin ($C_5H_4N_4O_2 = 2, 6$ Dioxypurin) versteht die organische Chemie einen wesentlich verschiedenen Stoff, im reinen Zustand ein farbloses Pulver, das auch im Wasser wenig löslich ist und wie alle Purine mehr dem Tierreich angehört. Wir werden übrigens weiter unten sehen, dass sehr verschiedene, z. T. chemisch genauer definierte, Farbstoffe sich unter dem Sammelbegriff Xanthein verbergen, der also wenig Wert besitzt.

Die verschiedensten Nuancen von Gelb bis Orange werden meist schlechthin dem **Carotin** oder **Caroten** zugeschrieben. Aber die betreffenden an geformte Eiweisskörper: Chromatophoren, Chromoplasten, Plastiden, gebundenen Pigmente kristallisieren zum Teil sehr gut, zum Teil — und zwar vorzugsweise die rein gelben — sind sie, wenigstens in ihren Plastiden, amorph. Dem ersterwähnten kommt der Name Caroten²⁾ im engeren Sinne zu. Das Caroten der roten Rübe (*Daucus Carota* L.), das bestbekannte, hat die Molekularformel $C_{40}H_{56}$; desgleichen das der Tomate³⁾ und so der übrigen Pflanzen. Da aber trotzdem leichte Verschiedenheiten bei diesen Caroten existieren, kann die obige Formel nur als empirische oder Gruppenformel gelten, und ist es Sache der zukünftigen Forschung, die genauere chemische Struktur der einzelnen Carotene aufzufinden. Immerhin eignet eine Reihe von Eigenschaften allen Caroten. Das Caroten tritt zuerst als gelbe Imprägnierung der Chromoplasten auf, erfüllt sie später in Form dünner Späne und liegt sogar schliesslich, wenn es reichlicher gebildet worden ist, frei im

¹⁾ **M. Wheldale**: The colours and pigments of flowers with special reference to genetics (Proceedings roy. soc. ser. B. vol. 81 Nr. B 545 p. 44—61. London 1909). — Zitiert unter 17.

²⁾ **Euler** plädiert mit Recht für den Namen „Caroten“, statt des üblichen „Carotin“, da es sich um einen wohl charakterisierten, von Willstätter genügend erforschten, reinen Kohlenwasserstoff handle. Siehe **H. Euler**: Grundlage und Ergebnisse der Pflanzenchemie. I. Teil. Braunschweig 1908. S. 136. — Zitiert unter 9.

³⁾ Das Caroten der Tomaten, ein Isomeres des Mohrrüben carotens, haben **Willstätter** und **Eschen** unter dem Namen **Lycopin** analysiert. Es kommt in den Mohrrüben neben dem gewöhnlichen Rüben caroten vor. Siehe **E. Abderhalden**: Biochemisches Handlexikon. VI. Bd. Berlin 1911. Teil B. S. 184 f. — Zitiert unter 22.

Cytoplasma oder Zellsaft in Gestalt kürzerer oder längerer rhomboidal oder ganz unregelmässig geformter Kristallsplitter.

Der innerhalb der Chromatophoren amorphe, für sich ebenfalls kristallisierbare gelbe Farbstoff wird unter den verschiedensten Namen beschrieben. Er ist ein Oxydationsprodukt des Carotens. **Willstätter** gibt ihm unter dem Namen **Xanthophyll** die empirische Formel $C_{40}H_{56}O_2$. (22 S. 21.) Weitere hierher gehörige Namen sind: Xanthin (**M. Wheldale**), Lipoxanthin (**Zopf** bei **Czapek**¹⁾) u. a. Wahrscheinlich gehört hierher auch das **Etiolin**, der Farbstoff etiolierter Chloroplasten, und das Pigment der herbstgelben Blätter. Das Willstättersche Xanthophyll ist noch weiter oxydierbar und wird wohl am richtigsten als erstes Oxydationsprodukt des Carotens aufgefasst. Die übrigen ihm ähnlichen Farbstoffe wie Etiolin usw. mögen sich zu ihm als höhere Oxydationsstufen verhalten.

Caroten wie Xanthophyll sind stete Begleiter des **Chlorophylls** in den Chloroplasten. Eine Reihe von Forschern wie **G. Kraus**, **A. Hansen**, **Arnaud**, **Monteverde**, **H. Molisch**, wiesen das Caroten in den Blättern nach. **Tschirch** hat 1896 dargetan, dass ausser Caroten noch ein zweiter gelber Farbstoff in den Blättern enthalten sei, eben das Xanthophyll sensu stricto (5 S. 465.). Aber auch Anthocyan wird sehr häufig in den Blättern gebildet sowohl im Frühjahr und während der aufsteigenden Entwicklung als im Herbst und unter andern später zu besprechenden Umständen. Wenn wir also tiefer in die Bedeutung der Farben an Blüten und Früchten eindringen wollen, müssen wir stets auch auf die Bildung dieser Farben in den Laub- und Hochblättern sowie den Achsenorganen Rücksicht nehmen.

Chlorophyll selbst tritt gelegentlich, aber recht selten als färbendes Prinzip von Blumenkronen auf. Ich erinnere an die grünen Flecken in den weissen Perigonzipfeln von *Leucojum* und *Galanthus*. Dagegen sind unreife Früchte stets grün wegen des Chlorophyllgehaltes der Hautschichten.

Über die Entstehung der nicht unmittelbar oder allein von bestimmten Pigmenten abhängigen Färbungs- und Lichteffekte in Blüten, Früchten und Blättern belehrt uns die instruktive Abhandlung der Herren **Exner**²⁾. Sie unterscheiden

¹⁾ S. 180 bei **F. Czapek**: Biochemie der Pflanzen. 2 Bde. Jena 1905 (die Farbstoffe in Bd. I). — Zitiert unter 5.

²⁾ **Fr. und S. Exner**: Die physikalischen Grundlagen der Blüten-

von den Pigmentfarben solche Farben, die das Tapetum hervorbringt, dann Additions- und Subtraktionsfarben sowie Färbungseffekte, die von der Formation der Oberfläche abhängen. Unter **Tapetum** verstehen sie eine Licht reflektierende Zwischenschicht der Blumen- und auch Laubblätter. Selten besteht sie aus Stärkekörnern, meist aus luftführenden Interzellularräumen. „Die zwischen den Zellen eingeschlossene Luft stellt das hauptsächlichste Moment der Weissfärbung dar“ (16 S. 203). Das ergaben Versuche bei Hyazinthen und andern Pflanzen. Es wird das Licht durch die über- und nebeneinander liegenden luftführenden Zwischenräume allseitig reflektiert, wie etwa von den Kristallen im Schnee und im Zucker, und erzeugt so den Eindruck Weiss, ausser wenn die vom Licht durchdrungenen Zellen bestimmte Pigmentfarben enthalten. Im letzteren Falle, also z. B. bei gewissen farbigen Blüten, bedingt das reflektierende Tapetum die besondere Helligkeit und Sättigung dieser Farben. Der von aussen eingedrungene und durch das Pigment farbig gewordene Lichtstrahl muss wegen der Reflexion noch einmal durch die Pigmentzellen hindurch, um ins Auge zu gelangen, und färbt sich deswegen einen Grad tiefer. Als Beispiele für Blüten mit Tapetum führen die Herren Exner ausser den schon erwähnten an die Rose, Sonnenblume, den Flieder, das Gartenveilchen. Bei ihnen allen sitzen die Farbzellen vorwiegend an den beiden Epithelien (Epidermen); das Mesenchym ist weiss, d. h. reflektierend. *Ranunculus acer* besitzt ein mittleres Tapetum aus kleinen Stärkekörnern (16 S. 209.) Die Orchideen entbehren gewöhnlich das Tapetum und zeigen deshalb bei auffallendem Licht verhältnismässig matte Farben.

Additionsfarben (16 S. 210—213) kommen zustande, wenn dicht nebeneinander verschieden gefärbte lichtreflektierende Elemente sitzen. So enthält *Lilium Martagon* Epidermiszellen mit viel purpurnem Anthocyan dicht neben solchen ohne alle Farben. Das erzeugt den Eindruck „weisslich purpurn“. Die Farbe mancher Varietäten des Gartenmohns wird hervorgehoben durch Rot dicht neben Blau. Sogar in den gleichen Zellen befinden sich oft zwei Pigmente, die dann mitsammen eine Mischfarbe erzeugen. Die Epidermis von *Tropaeolum* (Kapuzinerkresse) enthält an der Basis ihrer zu Kegeln aus-

färbungen (Sitzungsber. math. naturwiss. Klasse kais. Akad. Wiss. Bd. CXIX. Abt. I. Mit 1 Taf. Wien 1910. S. 191—245). — Zitiert unter 16.

gezogenen Zellen gelbe Carotenkörnchen, der Zellsaft ist anthocyanrot.¹⁾

Sind mehrere Pigmente innerhalb einer Zelle oder eines Komplexes von Zellen durcheinander gemischt, oder überlagern sie sich gegenseitig, so absorbiert ein jedes vom weissen Licht die ihm entsprechende Komplementärfarbe, und alle zusammen lassen nur einen Rest von Farbe passieren bzw. zum Auge reflektiert werden, der bis auf Null herabsinken kann. Auf diese Weise entstehen die von Exner so genannten **Subtraktionsfarben**. Unter Umständen werden dergestalt sämtliche Spektralbezirke absorbiert. Exner ist geneigt, das Schwarz von Blüten und Früchten vorwiegend auf solche totale Subtraktion zurückzuführen. (Vgl. gewisse Gartenveilchen, schwarze Flecke am Nagel der Blumenblätter von *Papaver*, *Tulipa* usw.). Gewöhnlich wird blauer oder violetter Zellsaft von einer gelben oder orangeroten Chromatophorenschicht unter- oder überlagert. Blau und Violett absorbieren die schwächer brechbaren, Gelb und Gelbroth die stärker brechbaren Farbenstrahlen; Blau und Orange, Violett und Gelb²⁾ erzeugen mitsammen eine nahezu totale Auslöschung. Doch sind die betreffenden Anthocyanlösungen schwärzlicher Flecke stets sehr konzentriert, und es bleibt fraglich, ob nicht in vielen Fällen die Konzentration der Farblösung grösseren Einfluss auf die Absorption des Lichtes hat als die Subtraktion mittels der beiden Farbarten. Als Beispiel führe ich die Scheinfrucht der *Rosa pimpinellifolia* an. Unreif ist sie rot. Mit beginnender Reife werden alle Zellen des Fruchtfleisches dergestalt mit konzentrierter tiefvioletter Anthocyanlösung imprägniert, dass die Früchte schliesslich schwarz erscheinen. Das Schwarz wäre also ein sehr dunkles Violett, das fast kein Licht mehr zum Auge reflektiert. Freilich enthalten auch die Zellen der *Pimpinellifolia*-Hagebutte rotgelbe Carotenkörner, die das Schwarz nach dem Subtraktionsprinzip jedenfalls verstärken.

Entsprechen sich die beiden subtrahierenden Farben nicht

¹⁾ Viele hierher gehörige Beobachtungen und Erklärungen finden sich bereits bei **Hildebrand (1)**. Sie sind nur nicht systematisch nach physikalischen Prinzipien geordnet.

²⁾ Nach **Helmholtz** sind genau komplementär:

rot von der Wellenlänge 656 $\mu\mu$ mit		grünblau W. 492 $\mu\mu$
orange	" 607	blau " 489,7
gelb	" 567	indigoblau " 464
grüngelb	" 563	violett " 433

genau komplementär, und lassen sie noch einige Spektralbezirke von bestimmten Wellenlängen durchgehen, so entstehen Farbeindrücke, die etwas Lichtschwaches an sich haben, wie Grauweiss, Braun (lichtschwaches Rot, Orange oder Gelb), Olivgrün (lichtschwaches Grün und Blau). Weil er die physikalische Erklärung der Subtraktion nicht kennt, deutet **Hildebrand** diese und ähnliche Farbtöne als Mischfarben schlechtweg. So entsteht nach ihm das Braun der *Scopolina atropoides* durch die gegenseitige Deckung des Reinviolett der Epidermiszellen und des Grünlichgelb der Innenzellen. Ähnlich bei *Asarum europaeum*, *Cypripedium Calceolus*, *Atropa Belladonna* und *Muscari comosum*. Das Feuerrot bei *Tropaeolum minus* wird erzeugt durch die Mischung von rotem Zellsaft und gelben Plastiden in der obern und ähnlich in der untern Epidermis, während das Mesenchym gelbe Körner in farblosem Zellsaft enthält.

„Kuppel- oder kegelförmige Epithelzellen überkleiden, wie allgemein bekannt, die Blumenblätter, besonders wo sie starke und tiefe Färbungen zeigen.“ (16 S. 225.) Ich füge hinzu, dass ich diese Epidermiskuppeln und -zapfen nur an der Oberseite von Blumenblättern bemerkt habe. Diese — morphologisch gesprochen — Trichome, sind, wie **S. Exner** zeichnerisch und rechnerisch darlegt, wahre „Lichtfallen“, die einen grossen Teil des einstrahlenden Lichtes aufnehmen und in komplizierter Brechung zu den Pigmenten der Zelle und wieder heraus zum Auge leiten, so dass durch die mehrmalige Reflexion viel sattere Tinten entstehen, als den gewöhnlichen Bedingungen entspräche. Eine Reihe von Rosen hat weisse Kronblätter; andere, mattrosa gefärbte, verbleichen, wenn sie altern, gegen weiss hin (viele Exemplare der *R. canina* und sonstiger Arten der *Canina*-Gruppe). Das beruht selbstverständlich zunächst auf einem Mangel oder einem Versiegen des Anthocyans im Zellsaft, aber auch auf dem Eintritt von Luft in die geschilderten Epidermis papillen. Dergestalt wirkt m. E. die jetzt verstärkte Totalreflexion wesentlich zur Erzeugung des Eindruckes „weiss“ mit. Nach **S. Exner** machen solche Vorwölbungen die Epidermis selbst matt; nur glatte Oberflächen reflektieren glänzend. Gegen diese Ansicht S. Exners muss jedoch ein starker Vorbehalt gemacht werden. Es ist wohl richtig, dass der gleichförmige, an poliertes Metall erinnernde Glanz eher einer glatten Oberfläche entspricht; aber nur für einen ganz bestimmten Sehwinkel. Wenn man jedoch eine solche Ober-

fläche unter einem andern Winkel betrachtet, erscheint sie im Gegenteil äusserst matt, ja dunkel. Epidermen mit kuppelförmigen Wölbungen der einzelnen Zellen reflektieren dagegen Licht für jede Stellung des betrachtenden Auges und glänzen deswegen unter allen Umständen, wenn auch schwächer wie eine glatte Oberfläche in dem einzigen bestimmten Falle eines bestimmten Schwinkels. Kegelförmige Wölbungen, wie sie nach meinen Untersuchungen auf der Oberseite der Rosenkronblätter die Regel bilden, rufen jenen samtigen Schimmer hervor, der uns an die zartgerötete Wange des jugendlichen Menschen erinnert und das Auge so sehr ergötzt. Im grossen und ganzen befördern also jene Vorwölbungen die Auffälligkeit der Corollen auch nach der Seite des Glanzes hin, nicht bloss der Verstärkung der Farbtiefe. Was diese Farbensättigung anlangt, so kommen nach den Untersuchungen **S. Exners** die Blütenfarben gleich nach den besten farbigen Edelsteinen, weit vor künstlichen Pigmenten, bezw. damit ausgefärbten Papieren.

Nach dieser ersten Orientierung über Blüten- und Fruchtfarben wenden wir uns nun zur Besprechung der chemischen Natur der Pigmente und der chemischen Reaktionen, die eine sichere Diagnose ermöglichen sollen.

Von den meisten Autoren wird bezüglich des **Anthocyans** behauptet: Durch Säuren wird es rot gefärbt, durch Alkalien blau, durch manche der letzteren auch grün. Das scheint noch **Czapek** anzunehmen (vgl. 5 S. 471), desgleichen **Euler** (9 S. 201), und auch **M. Wheldale** drückt sich mindestens sehr unbestimmt aus (17 S. 47 ff.). Richtiger schreiben **H. Rupe** und **H. Altenbur** gzunächst vom blauen Anthocyan: „Säuren färben rot, Alkalien grün“ (22 S. 183). Um nicht irre zu gehen, ist es notwendig, die Beschreibung der Reaktionen vorerst auf die bei weitem wichtigste Gruppe der Anthocyane zu beschränken, die Farbstoffe der **Weinrotgruppe** oder die **Oenocyanine**. Nach meinen Erfahrungen gehören hierher 999 Tausendstel sämtlicher Anthocyane, d. h. sämtlicher bei den Phanerogamen beobachteten blauroten Farbstoffe. Ich habe bereits in meinem Rosenwerke geschrieben: „Dieses Anthocyan hat in völlig neutraler Lösung blaue Farbe; durch Spuren von Säure wird es rot und durch Alkalien oder Basen grün.“¹⁾ Die Experimentalchemie hat eine derartige Farbenänderung, z. B. bei

¹⁾ **J. Schwertschlager**: Die Rosen des südlichen und mittleren Frankenjura. München 1910. S. 153 Anm. 2. — Zitiert unter 12.

Rotkohlabsud, welcher als Indikator gebraucht wird, stets behauptet und verwertet. Ich habe sehr viele Anthocyane untersucht und nie etwas anderes gefunden; bloss eine kleine Ergänzung ist zum bisher Gesagten nötig. Setzt man Natronlauge, Ammoniakliquor oder eine andere entsprechende Basis im Übermasse hinzu, so schlägt die zuerst grüne Farbe schneller oder langsamer, oft erst nach einigen Stunden, in Gelb um; schliesslich erfolgt Zersetzung und Entfärbung. Ein Übermass von Säure lässt für lange Zeit das schliesslich erreichte Grellrot unverändert. Verfährt man mit einiger Vorsicht, besonders dem Lichte gegenüber, so sind manche Anthocyanlösungen ganz haltbar;¹⁾ andere werden schnell oxydiert und verändert. Dass die Grünfärbung von Anthocyan durch Alkalien auf einer Mischung des rein blauen „alkalischen“ Anthocyans mit einem abgespaltenen, durch Alkali gelb gefärbten „Chromogen“ beruhe, wie **M. Wheldale**²⁾ annimmt, ist eine rein hypothetische Konstruktion. Da die geringste Kleinigkeit von Säure oder Basis genügt, um den neutralen, durch Blau markierten Zustand überschreiten zu machen, ist bei Farbenänderungen zwischen Rot und Grün sehr häufig das Durchgangsstadium Blau übersehen worden.

Ein äusserst geringer Zusatz von Säure zu blauem Anthocyan erzeugt violette Töne, ein reicherer grelles Knallrot, und so lassen sich viele Schattierungen des Anthocyan zwischen Rot und Blau einfach zurückführen auf die stärkere oder schwächere Säuerung des Zellsaftes. — Ausserordentlich viele Blüten besitzen im Stadium des Knospens und Aufblühens rote, in dem des Alterns blaue Corollen. Ich führe an sämtliche Boraginaceen, zahlreiche Arten von *Ipomoea*, *Primula*, *Aster*, *Polygala*, *Orobis*, *Vicia*, *Coronilla*, ferner *Dictamnus albus*, *Polemonium coeruleum* usw. Beim Trocknen werden wohl alle rötlichen Blüten die Neigung zu diesem Farbenwechsel verraten. Junge, noch in Streckung befindliche Blüten wie auch andere wachsende Pflanzenorgane haben nach den Lehren der Pflanzenphysiologie einen reicheren Gehalt an Pflanzensäuren und sauren Salzen. Daher die Rotfärbung. Mit dem Ausge-

¹⁾ Siehe die Notiz von Dr. **Sacher** in Nr. 149 der „Chemikerzeitung“ Jahrg. 1910. Vgl. auch Nr. 134.

²⁾ **M. Wheldale**: Plant oxydases and the chemical interrelationships of colour-varieties S. 468 (Progressus rei botanicae Bd. 3. Jena 1910 p. 457—474.) Zitiert unter 18. — **M. Wheldale** folgt hier übrigens älteren Angaben, die auf **Filhol** zurückgehen.

wachsenden verschwindet die saure Reaktion, und die Farbe der Blüten schlägt nach Blau um. Das gleiche findet statt, wenn der Zellsaft eintrocknet, die betreffenden Säuren und Salze auskristallisieren und damit ihren chemischen Einfluss auf das ebenfalls trocken gewordene Anthocyan verlieren. Man kann das an Herbarpflanzen oft beobachten. Vielleicht erheischt die Tatsache, dass in rotem oder wenigstens violetter Zellsaft häufig blaue Kristalle liegen, eine ähnliche Erklärung: das feste Anthocyan ist der Einwirkung der im Zellsaft gelösten Säuren entzogen und kristallisiert oder konzentriert sich blau, falls nicht etwa seine später zu erörternde, vom blauen Anthocyan abweichende chemische Beschaffenheit anderes verlangt. Dann können Kristalle und sonstige Konzentrate auch rot ausfallen. Analog lautet die Erklärung, warum bläuliche Trauben roten Wein geben. Erst wenn die Wein- und Apfelsäuren des Beereninhaltes mit dem bläulichen Anthocyanfarbstoff der Beerenschalen in direkte Berührung kommen, reagiert der letztere rot. Interessant ist auch die bekannte Erscheinung, dass, wenn Pflanzen mit gewöhnlich blauen Blüten wegen allzu sonnigen Standortes oder aus andern Ursachen an Assimilaten oder wenigstens Farbstoffen Mangel leiden, sie nicht selten rot, schliesslich weiss blühen. Beispiele: *Viola odorata*, *Hepatica triloba*, *Succisa pratensis*, *Aquilegia vulgaris*. Die Farbstoffmenge wird immer geringer und deswegen der rötende Einfluss der Zellsaftsäuren immer grösser; das Rot ist deshalb auch ein verhältnismässig wenig gesättigtes. Am Ende dieses Prozesses erscheint das Weiss, der absolute Farbstoffmangel.

Zuweilen vollzieht sich auch der umgekehrte Vorgang. Die Früchte von *Prunus*-Arten, besonders *Prunus domestica*, der Hauszwetschge, sind am Anfang der Reife rot, schliesslich blau. Die Menge von Anthocyan vergrössert sich, und der Einfluss der Pflanzensäuren verschwindet. Auch manche Blüten entwickeln erst später Anthocyan. So *Anemone nemorosa*, *Trientalis europaea*, *Hibiscus mutabilis*. *Aesculus Hippocastanum* hat zuerst gelbe Saftmale (bloss mit Caroten oder Xanthophyll), später orangefarbene (durch Beimischung von Anthocyan), schliesslich sattrote (Anthocyan überwiegt stark). Darauf macht schon **Hildebrand** aufmerksam. Offenbar ist es der Einfluss des Lichtes, der an entsprechend disponierten Stellen erst allmählich einwirkt, entweder weil die Blüten vorher geschlossen waren, oder weil überhaupt eine gewisse Summation der Lichtwirkung zur Anthocyanerzeugung erforderlich ist.

Ich wage kaum zu entscheiden, ob alle in der Natur vorkommenden feineren Farbenshattierungen von Blau, Violett und Rot ihre volle Erklärung schon durch die Verschiedenheit der Säuerung und die Dazwischenkunft anderer Färbeursachen (Addition, Subtraktion) finden, oder ob auch Farbenunterschiede existieren, welche schliesslich auf die chemische Verschiedenheit der (ursprünglich roten) Anthocyanmolekel selbst zurückgeführt werden müssen. Wahrscheinlicher dünkt mir das letztere. Vielleicht handelt es sich um Homologen innerhalb einer Reihe oder um Polymere und um die Verschiedenheit der an das Rot in Blau und Violett gebundenen Basen.

Ich habe einen Absud von Blaukraut- oder Rotkohlblättern, der freilich nicht rein war, aber doch ganz vorwiegend Anthocyan in Lösung hielt, monatelang in einer mit Watte nur locker verstopften Kochflasche sich selbst überlassen, um seine Farbenänderungen kennen zu lernen. Diesen Absud beobachtete ich von Mitte November 1910 bis 8. Oktober 1911: Zuerst trat Milchsäuregärung ein, und das vorher ziemlich reine Blau wurde allmählich in unmerklicher Steigerung violett, purpurrot, hellrot. Doch konnte ein leichter Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure diese Färbung noch etwas gegen das Mohnrot hin steigern. Durch Ansiedelung von Schimmelpilzen ging dann — offenbar unter Bildung von Ammoniak — das Hellrot ebenso allmählich über Violett nach Blau zurück; die obersten Partien der Flüssigkeit und der entstandene Schaum färbten sich sogar grün (Alkaliwirkung!). Probezusätze von Natronlauge machten hellgrün und schliesslich gelb, wie die Regel verlangt. Sonst wird Grünfärbung von Anthocyan durch alkalische Zellsäfte in der freien Natur wohl kaum jemals beobachtet werden können. Mitte Juni 1911 hatten Fäulnisbakterien bewirkt, dass unter Entwicklung eines leichten Fäulnisgeruchs die fragliche Anthocyanlösung olivgrün (braungrün) geworden war und dabei in reflektiertem Licht sehr auffällig rot fluoreszierte, also ganz ähnlich sich verhielt wie Chlorophyll. Ende September 1911 war der Absud dauernd bei einer braunrötlichen Färbung (in jeder Betrachtung) stehen geblieben ähnlich derjenigen vieler herbstlichen Blätter, z. B. von der Rotbuche.¹⁾ Die zuletzt beobachtete Erscheinung könnte

¹⁾ Dr. **Sacher** macht in der schon erwähnten Notiz (Chemikerzeitung 1910 Nr. 149) ebenfalls auf den merkwürdigen Dichroismus seiner alkoholischen Anthocyanlösung aufmerksam, der sich zeigte, wenn ein Sodakristall eingeworfen wurde.

fast auf die Vermutung führen, das Anthocyan innerhalb der Blätter erfahre eine ähnliche Umbildung.

Nach **Weigert** unterscheiden sich die Anthocyane der **Rübenrotgruppe** charakteristisch von denen der Önocyaningruppe: „Sie behalten ihre rote Farbe auch in schwach alkalischer Lösung bei, werden dagegen mit Salzsäure dunkelviolett.“¹⁾ Hierher gehört ausser der roten Rübe (var. *rubra* L. der *Beta vulgaris* L., in Bayern „Ranne“ genannt) und andern Chenopodiaceen ein Teil der Farbstoffe der Amaranthaceen und das Pigment der *Phytolacca*-Beeren. Ich habe den Farbstoff der roten Rübe und ihrer Blätter in jüngerem, wie in gereiftem und gelagertem Zustande zu wiederholten Malen und zwar sowohl unter dem Mikroskop (auch mikrochemisch) als durch die gewöhnlichen chemischen Reagentien auf die wässerigen und alkoholischen Auszüge untersucht. Die Auszüge stellte ich her, indem ich die zerkleinerten Pflanzenteile in der Reibschale mit Seesand zerrieb, mit Wasser oder Alkohol (sowohl Äthyl- als Methylalkohol) extrahierte und filtrierte. Denn entgegen der Behauptung von *M. Wheldale* (17 p. 47) ist Rübenrot in beiden Alkoholen sehr gut löslich. Blätter- und Rübenauszüge verhielten sich gleich, aber der sonstige Befund war nach der Reife und dem jeweiligen Individuum der Pflanze etwas verschieden, niemals ganz gleichmässig. Mit der Beobachtung *Weigerts* stimmte stets das Verhalten gegen Säuren: sowohl wässrige wie alkoholische Lösung wurde auf Zusatz von Salzsäure, aber auch Schwefelsäure, um eine leichte Nuance mehr violett; etwas stärker violett machte Zusatz von Ammoniakliquor. Doch nur vorübergehend, denn schliesslich wirkte Ammoniak gleich wie andere Basen, z. B. Natronlauge: es entstand eine braunrotgelbe Missfarbe, die mit Wasser verdünnt reingelb aussah und wie andere durch Alkalienüberschuss gelb gewordene Anthocyane durch Säure wenigstens grossenteils in rot zurückverwandelt werden konnte. So sah ich es bei jungen und alten Knollen und Blättern in der Mehrzahl der Fälle. Aber auch Modifikationen kamen vor. Einmal wurde die alkalische Lösung grünlichgelb mit roter Fluoreszenz; einmal verhielt sich der Wasser- und Alkoholauszug älterer, gelagerter Knollen genau so wie rote Önocyanine: vorsichtiger Zusatz von Natronlauge machte die rote Lösung erst blau, dann grün und grüngelb. Dasselbe beobachtete ich

¹⁾ Zitiert bei 9 S. 201.

dann an Schnitten an den gleichen Knollen unter dem Mikroskop. Ich sah mit voller Deutlichkeit, wie auf den Zusatz von Natronlauge hin vom Rande des Deckgläschens aus die rote Lösung innerhalb der Zellen zuerst blau dann grün und gelb wurde, so dass schliesslich mehrere Zonen gleichzeitig sichtbar waren, alle mit verschiedener Färbung: am Rande gelbe, dann grüne, dann blaue, in der Mitte des Gesichtsfeldes noch rote Anthocyanlösung. Dieses merkwürdige Verhalten des Rübenrot wird meines Erachtens am besten erklärt durch die Annahme, welche **v. Porthem** und **Scholl (8)** machten. Chemische und spektralanalytische Untersuchung erweckten in ihnen die Meinung, das Rübenrot sei ein Gemenge aus roten oder violetten mit einem gelben Farbstoff. In der Tat scheint dem Rübenrot gewöhnliches Önocyanin zugrunde zu liegen, das in Mischung sich befindet mit einem zweiten lösbaren Farbstoff, vielleicht einer Art Xanthein. Auf beide Farbstoffe wirken die Reagentien verschieden ein. Sie wechseln aber auch in ihrem prozentischen Verhältnis je nach Reife, Individuum und vielleicht selbst Kulturbedingungen. Daher erklärt sich ungezwungen das etwas wechselnde Verhalten bei der Untersuchung.

Die Reaktion sämtlicher Anthocyane gegen Metallsalze (z. B. basisches Bleiacetat) richtet sich wohl nach dem Grade ihrer Säuerung und dem Grade der Umsetzung mit dem Salze. Wenn die Fällungen des Bleiacetats mit Önocyanin blaugrau bis blaugrün, diejenigen mit Rübenrot dagegen (nach Weigert) rot aussehen, so lässt das auf einen viel sauren Charakter des Rübenrotsalzes schliessen, auf einen mehr neutralen oder basischen des Önocyaninbleies. Weiteres unten.

In bezug auf Löslichkeit des Anthocyans behaupten die Autoren (**Euler**, **Wheldale**, **Rupe-Altenburg**): „In Wasser und Alkohol löslich, bei Lösung in letzterem oft (unter Reduktion) entfärbt, bei Verdunstung des Alkohols mit Farbe wiederherstellbar.“ Über die Löslichkeit des Rübenrot habe ich mich schon geäußert; was die Önocyanine betrifft, möchte ich als Resultat meiner Untersuchungen folgendes bemerken: Obiger Satz gilt in der Regel, aber nicht ohne viele Ausnahmen. Selbst **Rupe** und **Altenburg** führen eine solche an, wenn sie (22 S. 183) vom Farbstoff der blauen Carignantraube (doch einem Önocyanin!) bemerken: „Violettes Pulver. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol.“ Ich bezweifle allerdings die volle Richtigkeit dieser speziellen Angabe, möchte

sie aber trotzdem notieren. Für meine Untersuchungen zerrieb ich, wie schon vorhin für die Gewinnung des Rübenrot angedeutet wurde, die möglichst isolierten Kronblätter der betreffenden Blumen in einer Porzellanreibschale mit reinem Seesand, behandelte sie in der Kälte mit dem Lösungsmittel und filtrierte möglichst schnell. Manche Anthocyane sind selbst in Wasser sehr schwer und langsam löslich. Das gilt insbesondere für reines und tiefes Blau; ein in Wasser unlösliches Rot habe ich nicht angetroffen. So verhielt sich das Blau von *Salvia verticillata*, *Echium vulgare*, *Cichorium Endivia*, *Delphinium Ajacis* und *Consolida*. Zum Teil mag dies mit dem häufigen Vorkommen von Farbbläschen, Kristallen und sonstigen Konkretionen zusammenhängen. Alkohol (Methyl- und Äthylalkohol) löst durchaus schwerer als Wasser. Ausser den schon genannten Pflanzen, deren blaues Anthocyan ebenfalls für Alkohol unlöslich ist, bemerkte ich bei folgenden, dass sie in Alkohol schlecht, oft nur spurenhafte sich lösen (ihr Zerreibsel verlor durch Behandeln mit Alkohol nichts an seiner Farbensättigung): *Campanula Trachelium*, *Salvia pratensis*, *Centaurea Cyanus* (Farbstoff unlöslich in Methyl- und Äthylalkohol, Äthyläther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform) --- diese blau; ferner die roten: *Centaurea rhenana*, *Agrostemma Githago*, *Cephalanthera rubra* (auch in Chloroform als unlöslich geprüft), *Melampyrum arvense* (Deckblätter und Blüten; auch in Chloroform unlöslich). Auch diese schwache Alkohollösung zersetzt sich schon bei ihrer Herstellung, spätestens beim Filtrieren, wobei sie gelblich oder farblos wird. Durch Evaporieren des Alkohols kommt die ursprüngliche Farbe zurück; auch enthält die schon gelbe Lösung noch Chromogen. Denn wenn man sie stark mit Wasser verdünnt und so den Einfluss des Alkohols aufhebt, kann man durch Säurezusatz Rot, durch Basiszusatz Grün und Blau wieder hervorrufen. Bei manchen Pflanzen zersetzt sich auch die Wasserlösung sofort (*Salvia verticillata*, *Cichorium Endivia*) oder ist doch nicht auf mehrere Tage hinaus haltbar (*Viola tricolor*, *Centaurea Cyanus*). Das gleiche ist öfter bei Alkohollösungen der Fall, die sich zunächst konzentriert herstellen lassen. Schon beim Filtrieren verlieren so ihre Farbe: *Dianthus Carthusianorum*, *Geranium sanguineum*, *Rosa centifolia*. *Cichorium Intybus* tut das bereits beim Zerreiben der blauen Kronblätter mit Sand, ist aber dann reichlich mit gelber Farbe in Wasser und Alkohol löslich. Mir kommt es sehr fraglich vor, ob diese Farbenänderungen, bezw.

Zersetzungen alle auf Reduktion beruhen, wie **Rupe** und **Altenburg** behaupten (**22** S. 182). Der Vorgang bei *Cichorium Intybus* deutet eher auf Oxydation und die Alkoholeinwirkung auf Wasserentziehung. Wahrscheinlich wirken verschiedene Einflüsse ganz oder teilweise zersetzend auf den Farbstoffkern ein.

Das Rübenrot ist in Wasserlösung bei diffusem Licht ebenfalls stark zersetzlich. Eine solche von *Beta vulgaris* var. *rubra* war nach 4 Tagen missfärbig braunrötlich.

Wichtig erscheint mir noch die Konstatierung, dass das Absorptionsspektrum des (blauen!) Anthocyans nach **22** S. 183 ungefähr komplementär mit dem des Rohchlorophylls ist. **Euler** (**9** S. 201) behauptet das vom Anthocyan überhaupt, dessen rote Varietäten er vornehmlich im Auge hat. Beide Behauptungen können nicht zugleich vollkommen wahr sein. Wahrscheinlich bezieht sich die ursprüngliche Untersuchung lediglich auf ein Anthocyan bestimmter Farbe. Mit dem Chlorophyllgrün ist komplementär ein Rot von möglichst grosser Wellenlänge, jedenfalls nicht Blau.

Lässt sich nun aus den bisher entdeckten Tatsachen und Reaktionen ein Schluss auf den chemischen Charakter des Anthocyans ziehen? Ohne Zweifel ähnelt Anthocyan in wesentlichen Eigenschaften dem Lackmusfarbstoff. „Der Lackmusfarbstoff ist in freiem Zustand rot, seine Salze sind blau. Wässrige Auszüge des Lackmus schimmeln rasch; in verschlossenen Flaschen aufbewahrt, entfärben sie sich, an der Luft werden sie wieder blau. -- Auf Zusatz von Säure wird die (blaue) Lösung ziegelrot und zeigt dann ein ähnliches Spektrum wie Wein¹⁾ (**22** S. 131). Die Anwendung von Lackmus als Indikator für Säuren und Basen ist bekannt; Anthocyan und speziell Önocyanin kann die gleiche Verwendung finden. Solang keine volle Zersetzung eingetreten ist, lässt sich Anthocyan beständig zwischen Rot und Grün über Blau auf Zusatz von Säure und Basis hin und her titrieren. Das

¹⁾ Stärkere Gaben von Alkali färben das Önocyanin gelb. Aber nicht momentan; ich beobachtete bei einem Blaukrautextrakt (Alkohol wie Wasser) je nach Menge der Natronlauge 10–30 Minuten, bis die Gelbfärbung andere verdrängte. In dieser Zeit war aber das Anthocyan noch nicht zerstört. Denn selbst nach drei Stunden liess sich der grösste Teil der gelben Lösung durch Säure wieder nach Rot zurückführen. Andere Anthocyane verhielten sich ähnlich. Volle Zerstörung durch Basen erfordert längere Zeit. Immerhin kündigt das langsame Eintreten der Gelbfärbung an, dass dabei ein komplizierterer Prozess stattfindet als der einer blossen Ionenvertauschung im vorliegenden Salze.

verrät uns mit Bestimmtheit, dass gewisse Nuancen von Anthocyan die Konstitution von Salzen besitzen, andere Säurecharakter haben. Da Säurezusatz auch in reichlichster Menge irgend einem Önocyanin beigegeben stets rote Farbe hervorruft, und zwar bei genügendem Zusatz grellrote, die auf weitere Zugabe nicht mehr verschwindet, muss das rote Anthocyan als mehr oder minder freie Säure, das reine als grell scharlachrot gefärbte Säure aufgefasst werden. Säurezusatz (von fremden Säuren z. B. Salzsäure) zu blauem oder grünem Anthocyan von Salzcharakter löst natürlich die Anthocyansäure aus und verbindet sich mit der vorhandenen Basis zu einem farblosen salzsauren, schwefelsauren usw. neuen Salze. Mit dem Vorgetragenen stimmen **Rupe** und **Altenburg** insofern überein, als sie schreiben: „Die Anthocyanpigmente verhalten sich wie mehrwertige schwache Säuren, deren Alkalisalze blau sind.“ (22 S. 183.) Ferner: „In den verschiedenen Rebensorten sind verschiedene, säureartige, z. T. an Eisenoxydul gebundene Farbstoffe enthalten.“ Und in bezug auf den blauen Farbstoff der Carignantrauben: „Durch Behandeln des Farbstoffs mit salzsäurehaltigem Äther erhält man die freie rotgefärbte Säure.“ **A. Gautier** lässt das rote Önocyanin der Trauben aus drei Ampelochroinsäuren der Formeln $C_{19}H_{16}O_{10}$, $C_{26}H_{24}O_{16}$ und $C_{17}H_{18}O_{10}$ bestehen. Dem roten Pigmente eines *Geranium* sp. gibt **Griffiths** die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_6$ ¹⁾. Die Heidelbeerfarbe soll mit dem Traubenönocyanin übereinstimmen, erhält aber von **Heise** eine andere empirische Formel (bei 21 S. 574 f.). Immerhin lauten alle Analysen roter Önocyanine auf das Vorhandensein von C. H. O. ohne N. Das blaue Anthocyan ist ohne Zweifel ein Salz der roten Anthocyansäuren, desgleichen das grüne (und vielleicht das gelbe) Anthocyan, da auch dieses auf vorsichtigen Zusatz von Mineralsäure hin nach Blau (und Rot) zurückgeht. Das grüne Önocyanin entsteht bei reichlicherem Zusatz von Alkalien oder bei weiterem Zusatz zum neutralen blauen Anthocyan. Wir werden also wohl in den grünen Anthocyanen basische Salze der Anthocyansäuren zu erblicken haben. **Overton** gibt den (roten) Önocyaninen den Charakter schwacher mehrwertiger Säuren; die nicht dissoziierte freie Säure ist nach ihm rot, blau sind die einwertigen und grün die zweiwertigen Ionen

¹⁾ Angeführt in **C. Wehmer**: Die Pflanzenstoffe. Jena 1911 S. 374.
— Wird zitiert unter 21.

bei Verbindungen (allegiert in **5** S. 471 ff.). Nach **Overton** erscheinen also die einfach sauren Salze der Anthocyansäuren blau, die gesättigten oder neutralen grün. Ich möchte, wie oben bemerkt, lieber schon die blauen Farben für neutral halten, dagegen die violetten und dunkelroten (weinroten) für saure Salze oder doch für Mischungen der freien Anthocyansäuren mit sauren Salzen; Grün ist mir der Ausdruck des basischen Salzes. Beim Farbenton Gelb beginnt die Zersetzung der Anthocyanmolekel, die aber anfänglich wieder zurückgehen kann. Diese Zerstörung wird durch chemische und physiologische Vorgänge der verschiedensten Art bewirkt. — Die violetten und blauen in der freien Natur vorkommenden Anthocyane sind nach allen Autoren an eine Basis gebunden. Oben wurde mitgeteilt, dass zweiwertiges Eisen **Rupe-Altenburg** zufolge bei gewissen Önocyaninen vorkomme (**22** S. 183). Dort wird aber auch als Resultat der Analyse des blauen Farbstoffs der Carignantraube bezeichnet $C_{63}H_{60}N_2O_{30}Fe$. Falls die Analyse keinen Irrtum beging, könnte dieser Stickstoffgehalt lediglich der Basis zugerechnet werden. **Euler** schreibt: „Die Anthocyanpigmente sind stickstofffrei“ (**9** S. 202). Das muss wohl auf die Anthocyansäuren allein bezogen werden. Auf jeden Fall steht noch viel weniger über die Anthocyanbasen und damit über die blauen (und grünen) Anthocyane fest wie über die roten. **Overton** (bei **9** S. 202) hält diese Anthocyane für Gerbstoffglukoside; v. **Porthheim** und **Scholl** glauben gleichfalls, „dass die Anthocyane in glykosidartiger Bindung mit Zucker oder Gerbstoff auftreten“ (**8** S. 483). Auch **B. Lidforss**¹⁾ beobachtet bei den von ihm untersuchten Anthocyanpflanzen einen relativen Reichtum an Zucker und Gerbstoffen und teilt, wenn auch mit Vorsicht, den Standpunkt **Overtons**. Wenn ich des letztgenannten Meinung recht verstehe, nimmt er also an, dass die Säure eine Gerbsäure²⁾ und die Basis, abgesehen von Beimengungen wie Eisen, ein Zucker sei. Denn die Glukoside sind salzähnliche Verbindungen, Ester, der Zuckerarten mit aromatischen Säuren oder verwandten aromatischen Körpern. Es wären dann wohl auch die Ampelochroinsäuren **A. Gautiers** als Gerbstoffe aufzufassen; Zucker

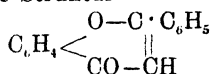
¹⁾ **B. Lidforss**: Über den biologischen Effekt des Anthocyans (Bot. Notiser. Lund 1909) Sep. S. 13 ff. — Zitiert unter **11**.

²⁾ Die mit den Gerbstoffen nah verwandte Lekanorsäure ($C_{16}H_{14}O_7 + H_2O$), das färbende Prinzip des Lackmus, darf hier wohl Erwähnung finden.

könnten ebenfalls verschiedene in den natürlichen Anthocyanen konkurrieren. **Miss Wheldale** folgt teilweise den Spuren Overtons. Blau ist ihr „the original anthocyanin“ (17 p. 48). Als Grundstoff nimmt sie an ein Flavonglukosid¹⁾, wie sie ja als farbebedingende Körper in der Natur eine grosse Rolle spielen. Das betreffende Flavonglukosid ist an sich ungefärbt, gibt aber bei Einwirkung von Alkalien nach Abspaltung des Zuckers gelbe Farbe. Viele farblose Pflanzensäfte zeigen nach Wheldale diese Reaktion (18 p. 468). Die Abspaltung erfolgt, wie Wheldale neuestens darlegt²⁾, in den Pflanzen durch reiche Wasserzufuhr, die Zucker und Chromogen trennt; aus dem Chromogen entsteht durch Oxydation erst das gefärbte (blaue oder rote) Anthocyan. Diese Darlegungen der M. Wheldale tragen offensichtlich in den meisten Punkten einen hypothetischen Charakter und scheinen mir in dieser Form wenig zutreffend. Jedenfalls müssen wir weitere streng bewiesene Aufklärungen abwarten. Dieses ist aber auch mir äusserst wahrscheinlich, dass die blauen Anthocyane Glukoside darstellen, sei es von Säuren mit Gerbstoff- oder mit Flavoncharakter. Das eigentlich färbende Prinzip ist jedenfalls die Säure oder die Säuren.

Seit den Untersuchungen von **Willstätter** und **Mieg** (1907) gilt als sichere Molekularformel für das **Caroten** (Carotin) $C_{40}H_{56}$; Molekulargewicht 536,45; prozentische Zusammensetzung: 89,5 % Kohlenstoff; 10,5 % Wasserstoff (22 S. 20 f.). Nach den gleichen Autoren hat das **Xanthophyll** die Formel $C_{40}H_{56}O_2$ das Molekulargewicht 568,45 und das Prozentverhältnis 84,4 % Kohlenstoff, 9,9 % Wasserstoff und 5,7 % Sauerstoff. Nach den Reaktionen, welche ich selber erhielt, kommt wenigstens dem **Herbstgelb** der Blätter eine analoge Beschaffenheit zu; desgleichen dem eigentlichen **Etiolin**. Xanthophyll ist ein Oxydationsprodukt des Carotens, welches letzteres an der Luft leicht in Xanthophyll übergeht. Dem entspricht die von mir meist an wildwachsenden Phanerogamen festgestellte Tatsache, dass Caroten fast nie ohne Xanthophyll in

¹⁾ Flavon besitzt die Struktur



²⁾ **M. Wheldale**: Über die Bildung des Anthocyan (Journ. of genetics. 1911. vol. 1. p. 133 - 158). Im Original war mir diese Arbeit noch nicht zugänglich. Ich benutzte das ausführliche Referat in der „Naturwiss. Rundschau“. Braunschweig 1911. 26. Jahrg. Nr. 36 und 37. — Zitiert als 19.

den gelben oder rotgelben Blüten vorkommt oder wenigstens bei der Untersuchung und Isolierung fast nie ohne es gefunden wird. Ich habe blosses Caroten nur in *Tropaeolum majus*, bei *Lilium croceum* und an den Sporen von *Puccinia graminis* konstatieren können. Dagegen fand ich Xanthophyll ohne Caroten gar nicht selten. Die Untersuchungen, welche **M. Wheldale** an Gartenpflanzen vorgenommen hat, lassen das gleiche Resultat erkennen (17 p. 54 ff.); sie schreibt auch dem *Tropaeolum majus* Xanthophyll (ihr Xanthin) neben Caroten zu, wo ich bloss das letztgenannte gefunden habe. Auch in den Chloroplasten kommt Caroten stets in Verbindung mit Xanthophyll vor.

Behufs Untersuchung auf Caroten und Xanthophyll habe ich die betreffenden Pflanzenteile (Kronblätter, Antheren, vergilbte Laubblätter usw.) in der Reibschale mit reinem Seesand verrieben. Das Zerreibsel wurde sodann zur Untersuchung auf Xanthophyll mit Methylalkohol, zur Kontrolle auch mehrfach mit Äthylalkohol erschöpft und die ev. erhaltene gelbe Lösung filtriert. Xanthophyll wird sofort durch die reichliche Gelbfärbung des Alkohols angezeigt; will man aber möglichst alles X. ausziehen und die nachherige Prüfung auf Caroten deutlich machen, so müssen relativ beträchtliche Mengen von Alkohol aufgewendet werden. Denn 1 g Xanthophyll braucht zur vollständigen Lösung 5 Liter kalten Methylalkohol, 700 ccm heissen (Willstätter 22, S. 21 f.). Ich habe trotzdem kalten Methylalkohol benützt, um eine Lösung von Caroten möglichst auszuschliessen, das in kaltem so gut wie unlöslich ist. Bei der weiteren Untersuchung wurde das Zerreibsel noch mit Chloroform behandelt. Dieses löst zwar auch Xanthophyll und zieht die etwaigen Reste desselben aus dem Zerreibsel aus, aber besonders leicht und reichlich das Caroten. Auf gleiche Weise verfuhr **M. Wheldale** (17 p. 53) bei ihrer Analyse. Vielleicht würde man statt Chloroform zweckmässiger Schwefelkohlenstoff benützen, der Caroten äusserst leicht, Xanthophyll aber in der Kälte ziemlich schwer löst. Von Methylalkohol kann man nicht absehen, da andere Lösungsmittel stets auch beträchtliche Mengen von Caroten gewinnen. Ich liess hernach die im Notfall eingeeengten Lösungen von Filtrierpapier aufsaugen. Die halbtrockenen Papiere betupfte ich dann mit konzentrierter reiner Schwefelsäure. Xanthophyllgelb wird dabei zuerst grünlich, später blau, Caroten sofort tief indigoblau. Zuweilen habe ich

auch die Chloroformlösungen des Carotens durch Ausschütteln mit Methylalkohol auf Carotenkristalle untersucht. Die Gegenwart von Anthocyan hatte ich meist anderweitig schon konstatiert; selten nur behandelte ich wie M. Wheldale den eingeeigten Alkoholextrakt mit Äther, der Anthocyan nicht, wohl aber Caroten genügend löst. — Bei gleicher Konzentration ist eine Lösung von Caroten stets dunkler gelb, meist gelbrot. Auch die Plastiden (Chromatophoren) zeigen bei reichlichem Vorhandensein von Caroten gelbrote Färbung und so auch die ganzen grossen Pflanzenorgane makroskopisch von aussen gesehen, also Blumen und Früchte.

Als feststehend gilt überall, dass Caroten in Wasser und Methylalkohol unlöslich sei. Hinsichtlich dieses Punktes scheint es jedoch ein paar ganz seltene Ausnahmen zu geben. Die Farbstoffe des Safran, d. h. der Narben von *Crocus sativus*, sind in Wasser löslich, geben jedoch mit Schwefelsäure die tiefblaue Carotenreaktion. Ich weiss nun nicht, ob sie an Chromatophoren gebunden sind; auch stimmen die — freilich mit Vorbehalt — von 22 S. 169 f. gegebenen Formeln nicht zu denen des Caroten oder Xanthophyll. Auffallend ist die Sache trotzdem. Ich selber fand den gelbroten Farbstoff von *Lilium croceum* Chaix an Chromoplasten gebunden und teilweise kristallisiert. Er gab mit Schwefelsäure sofort Indigofarbe, war aber zugleich sowohl in Methylalkohol wie in Äther sehr leicht löslich. Nicht zu verwechseln mit dem wasserlöslichen roten Anthocyan, das in Spitze und Basis der Perigonblätter ebenfalls enthalten ist. -- Von den mehr oberflächlichen „Stichproben“ auf Caroten, Anthocyan und Xanthophyll wird später die Rede sein.

Das **herbstliche Blattgelb** wie auch das **Etiolin** (über dieses 5 S. 465) werden durch Methylalkohol gelöst und durch Schwefelsäure blaugrün. Das spricht für ihre Xanthophyllnatur. Auch nach **Tschirch** und **Kohl** (5 S. 465 ff.) sind diese Blattfarben nicht identisch mit Caroten.

Xanthein wird von **Willstätter** in 22 nicht erwähnt, desgleichen nicht von **Eule**; auch keine Synonyme davon werden aufgeführt. Ich halte das für berechtigt. Denn Xanthein ist wohl nur ein Sammelname für sehr verschiedene in Wasser und Zellsaft lösliche und gelöste gelbe oder gelbliche Farbstoffe. Auch **M. Wheldale** kann keine einheitliche Reaktion für Xanthein angeben. Sie unterscheidet drei Klassen, die sich gegen Säuren und Basen ganz verschieden verhalten (17 S. 50). Nach

ihr hängt Xanthein mit Anthocyan zusammen, beziehungsweise mit dem Chromogen, aus welchem das Anthocyan durch Oxydation entsteht. Auffallend ist ja wirklich, dass durch Alkalien oder sonst zerstörtes Anthocyan in Lösung gelb wird. Doch fehlt es noch weit bis zur sicheren Klärung dieses Problems, und ich glaube, dass wir von dieser Vermutung vorläufig absehen können. Ich nehme also Xanthein in einem allgemeinen, oben angedeuteten Sinne, ohne ihm eine bestimmte Konstitution zuzuweisen. Einige hierher gehörige Pflanzenfarbstoffe, deren chemische Konstitution bereits feststeht, werden bei Abderhalden angeführt. So Gossypetin, Luteolin, Genistein, Saflorgelb, vielleicht Crocetin. **Wheldale** findet Xantheine in gewissen gelben Varietäten von *Althaea rosea*, *Antirrhinum majus*, *Calceolaria*, *Coreopsis*, *Dahlia variabilis*, *Dianthus Caryophyllus*, *Helichrysum bracteatum*, *Phlox Drummondii*, *Tagetes signata*, *Mirabilis Jalapa*, *Monbretia*, *Nemesia strumosa*, *Papaver nudicaule*, *Portulaca grandiflora*, *Mesembryanthemum pomeridianum*, *Verbascum*. Ich selber fand „Xanthein“ bei *Stachys recta*, *Reseda lutea*, *Linaria vulgaris*, *Teucrium montanum*, *Spiraea Ulmaria*. Gesucht habe ich es stets nur durch mikroskopische Durchmusterung von Gewebsschnitten. Die enorme Überzahl gelber und gelbroter Pigmente bei Blüten, Blättern und Früchten gehört zur Klasse der Carotene und Xanthophylle.

Caroten und Xanthophyll bilden nach den schon erwähnten Untersuchungen von **G. Kraus**, **Arnaud**, **A. Hauser**, **Molisch**, **Monteverde**, **Tschirch** u. a. einen regelmässigen Bestandteil der Chloroplasten. Etiolierte und herbstgelbe Blätter scheinen nach ihrer Reaktion auf Schwefelsäure nur Xanthophyll zu enthalten. Der grüne Anteil der Chloroplasten ist in den etiolierten Blättern noch nicht entstanden, in den vergilbten aber zersetzt und wahrscheinlich, wenigstens teilweise, resorbiert. Das Herbstxanthophyll bleibt als Rückstand; schliesslich erblickt man es in den Zellen an gelbe ölige Tröpfchen gebunden. Manchmal bleiben auf den Blättern grüne Flecken mitten im vergilbten Mesophyll erhalten. Hier handelt es sich um Stellen, die schon während der Vegetationsperiode mit Beibehaltung des grünen Farbstoffes dem Stoffwechsel entzogen wurden. Das Vergilben ist also ein regelrechter physiologischer Vorgang.

Gelbe Blüten enthalten Caroten oder Xanthophyll selbstredend niemals zusammen mit grünem Chlorophyll an die gleichen Chromoplasten gebunden; denn ihr Farbstoff entsteht

schon in der Knospe ohne ein grünes Übergangsstadium. Immerhin zeigt sich eine gewisse Verwandtschaft der gelben Kronblätter mit den grünen Laubblättern dadurch, dass ihre gelben Chromoplasten gelegentlich vergrünen. Ich habe das z. B. sehr schön an *Trollius europaeus* beobachtet. Es ist eben das Protoplasma der Plastiden, das je nach den innern Impulsen oder auch äussern Einflüssen Chlorophyll oder Caroten und Xanthophyll oder beides zusammen erst ausscheidet. **G. Haberlandt**¹⁾ definiert die noch farblosen „Leukoplasten“ als „Chromatophoren, denen jedoch in vielen Fällen die Fähigkeit zukommt, Pigmente zu bilden und so zu Chloro- und Chromoplasten zu werden“.

Bei den Früchten sind meines Wissens die Chromatophoren am Anfang der Entwicklung stets grün (grüne Frucht!) und werden ganz allmählich gelbgrün, gelb bis rotgelb, indem das Chlorophyllgrün verschwindet und dafür Xanthophyll oder Caroten oder beide zusammen allein das Feld behaupten. Ich möchte diesen Prozess der Farbenänderung bei der Frucht-reife vergleichen mit jenem des Vergilbens der Laubblätter im Herbst. Beides ist eine Alterserscheinung; beides ist verbunden mit ungefähr der gleichen Farbenveränderung; selbst dem Rotwerden vieler Blätter durch Anthocyanbildung tritt das gleiche Rotwerden vieler Früchte (z. B. rotwangige Äpfel) an die Seite. Auf chemischem Wege habe ich gelbe Früchte selten untersucht, meist unter dem Mikroskop. Reife Früchte enthielten stets rotgelbes Caroten meist in deutlichen Kristallen. Das schliesst jedoch nicht aus, dass andere Früchte Xanthophyll enthalten, oder dass die gleichen Früchte, welche bei ihrer Reifung nur mehr Caroten enthalten, vorher Xanthophyll entwickelt hatten. Für reifende und reife Früchte berichten **G. und F. Tobler**²⁾ sowie **A. Weiss** über ein gleiches Resultat ihrer Untersuchungen. Tobler und Weiss verfolgten zunächst die Entstehung des Carotens, das Weiss freilich noch nicht als solches kennt und benennt. **G. und F. Tobler** experimentierten mit den Früchten von *Momordica Balsamina*. Der Farbstoff der Chromatophoren war nach ihnen zuerst gelb, dann rot; das letztere wenigstens im Endokarp. Der gelbe

¹⁾ **G. Haberlandt**: Physiologische Pflanzenanatomie. 4. Aufl. Leipzig 1909. S. 30. — Zitiert unter 10.

²⁾ **G. und F. Tobler**: Untersuchungen über Natur und Auftreten von Carotinen. Teil I und II (Ber. deutsch. bot. Ges. Berlin. 28. Jahrg. 1910. Heft 7 und 9). — Zitiert unter 15.

Farbstoff war nicht kristallisiert und schon in kaltem Alkohol absolutus (also Äthylalkohol) löslich; der rote schied sich in zum Teil grossen Kristallen ab und war in kaltem Alkohol so gut wie unlöslich. Auch unterschieden sich die beiden Farbstoffe durch ihr Bandenspektrum. Sehr wahrscheinlich war der gelbe Farbstoff von G. und F. Tobler identisch mit Xanthophyll, der rote mit Caroten. Aus ihren Beobachtungen scheint auch hervorzugehen, was meine Ansicht gleichfalls ist, dass das Caroten in den Früchten Endprodukt, das Xanthophyll Zwischenprodukt sei. Es sind deren übrigens mehrere xanthophyllähnliche denkbar. — Nach **A. Weiss**, der hauptsächlich rotgelbe Beerenfrüchte verschiedener Solanaceen, aber auch von *Evonymus europaeus* L. und *Asparagus verticillatus* L. untersuchte, erfolgt die Bildung dieser Farbstoffe auf mehreren Wegen. Meist entsteht der rotgelbe Farbstoff unter Bildung einer Zwischenstufe, eines rein gelben Pigments, aus dem Chlorophyll mit Beibehaltung der alten Unterlage, des Chromatophors, die Weiss irrtümlich für Stärke ansieht. Zuweilen aber bildet sich der Farbstoff im Innern von Bläschen direkt aus dem Protoplasma des Primordialschlauches. Schliesslich zerfallen die Farbstoffgebilde in die Unterlage und in das — oft kristallisierte — Pigment. Ich kann das im allgemeinen bestätigen. Ich habe den Reifungsprozess von Früchten, hauptsächlich den Scheinfrüchten der Rosen, aber auch anderer Pflanzen, unter dem Mikroskop kontrolliert. Stets ging hier die Farbe der Chromoplasten von gelb nach rotgelb hinüber, und meistens löste sich der rotgelbe Farbstoff, das Caroten, in Form kompakter Kristalle von der Unterlage ab oder nahm mit derselben deutliche Kristallform an. Es kam aber auch vor, dass das rotgelbe Pigment, wohl in Form dünner Kristallstäbchen, wie sie **Haberlandt** abbildet (10 S. 30) in den kugelförmigen oder etwas polygonalen Chromoplasten stecken blieb. Im zweiten Teile ihrer Arbeit (S. 503 f.) stellen **G.** und **F. Tobler** als Resultat hin: „Der Vorgang der Carotinbildung in der reifenden Frucht stellt sich aus unsern Befunden dar als ein Prozess, der normalerweise bedingt ist durch abgeschlossenes Wachstum, Aufhören der Ernährung, Zersetzung des Chlorophyllfarbstoffes (und Degeneration der Zellbestandteile). Wird eines dieser Momente vorzeitig herbeigeführt, so kann der Vorgang beschleunigt, tritt eines über Gebühr spät ein, so kann er verlangsamt werden. Die Carotinbildung selbst ist Produktion eines Stoffes, der in der gereiften Zelle an den Trägern

des Chlorophylls auskristallisiert.“ Die Verfasser stellen es als möglich hin, dass das Caroten auch die Rolle eines Sauerstoffüberträgers an benachbarte Farbstoffkonstituenten, also einer Autoxydase spiele.

Der gelbe Anteil der Chloroplasten (Caroten und Xanthophyll) unterstützt in den Laubblättern und andern grünen Pflanzenteilen die Absorption des Lichtes und dadurch die Assimilationstätigkeit. Denn während der grüne Anteil hauptsächlich die roten Strahlen absorbiert, vermag der gelbe auch vom blauen Spektralbezirke Strahlen zurückzuhalten. Blau ist komplementär zu Gelb wie Rot zu Grün. Das Etiolin und Herbstgelb verhalten sich wie unbrauchbar gewordene oder Abfallstoffe zufälliger Entstehung und entbehren weiteren biologischen Zweckes. Die gelben bis orangeroten Blüten dienen wohl ausschliesslich der Anlockung befruchtender Insekten, und empfangen die betreffenden Farbstoffe daher ihre biologische Bedeutung. Auch bei Früchten wird das oft der Fall sein. Durch ihre Farbe machen sie Tiere auf sich aufmerksam, die das Fruchtfleisch verzehren und die Samen weiter verbreiten. Auch samenfressende Vögel können dieser Funktion dienen, wenn sie die Beeren u. dergl. einsammeln und für die Zeiten des Bedarfs in Verstecken aufbewahren, aber auf ihre Schätze vergessen. Wie vermag z. B. der brennend rote Arillus der Eibenbeere im Dunkel des Tannenforstes aufzuleuchten und seine Dienste anzubieten; wie machen so viele andere intensiv gefärbte Früchte trotz ihres Hängens im dunklen Gebüsch auf ihre Gabe aufmerksam! Etwas dergleichen kann man jedoch nicht behaupten von den roten Wurzeln der Möhre und ähnlichen Vorkommnissen. Hier ist Caroten, eventuell Xanthophyll ein zufälliges Nebenprodukt. Über seinen etwaigen Nährwert ist nichts bekannt.

In der Absicht, über die **Entstehung des Anthocyans** zu einer begründeten Vorstellung zu gelangen, habe ich zahlreiche mikroskopische Untersuchungen vorgenommen.

Zuerst interessiert die Verteilung des Anthocyans nach den verschiedenen Geweben des Pflanzenkörpers. Bei Blüten und Früchten liegen die Verhältnisse einfach. Bei den Blüten tritt das Anthocyan zunächst immer in der Epidermis auf, meist der Oberseite, zuweilen auch der Unterseite. Man kann das schon makroskopisch ziemlich gut sehen. Sehr häufig bleibt die Anthocyanbildung auf die Epidermis beschränkt, doch enthalten z. B. bei roten Rosen auch die Mesenchymzellen

solches, nur schwächer konzentriertes und wie von der Epidermis überdiffundiertes. Das Anthocyan der Blüten zeigt, was Farben anlangt, die meiste Abwechslung.

Früchte verhalten sich ähnlich. Sind sie anthocyanrot, so entstand der Farbstoff zuerst in den Epidermiszellen und beschränkt sich oft auf das Epithel oder Hautgewebe. So z. B. bei *Crataegus oxyacantha*, *Prunus spinosa*. Meist schreitet aber die Absonderung des Anthocyans weiter gegen das Endokarp, Fruchtmarm, vor, oder wenigstens über das Rindengewebe hin: *Sorbus aucuparia*, Rosenhagebutten. Die Nuance „rot“, also freie Anthocyansäure, überwiegt. Doch kann man auch bläulichrot, fast blau, beobachten, z. B. an den Früchten von *Prunus spinosa* und *domestica*, an manchen Äpfeln, an *Solanum*-Arten (*Solanum Melongena* L.). Das Licht hat bei der Entstehung einen entscheidenden Einfluss. Keine Frucht färbt sich mit Anthocyan ohne Lichtzutritt und vielfach nur an der Hauptsonnenseite. Die Blüten werden nicht ganz so unmittelbar vom Licht beeinflusst. Die Blütenblätter liegen bereits in den Knospen fertig gebildet vor; auch ihre Farbe ist hier bereits vorhanden und wird am direkten Licht höchstens verstärkt. Aber das Licht der vorausgehenden und noch früherer Vegetationsperioden war doch für die Ausbildung massgebend und muss in erster Linie für die Tieffärbung von Gebirgsrosen und andern Hochgebirgspflanzen verantwortlich gemacht werden.¹⁾

Betreffs der grünen Laubblätter und anderer verwandter Blattgebilde (Hochblätter, Knospenschuppen, Deckblätter) konstatiere ich, dass lediglich Anthocyanrot bei ihnen vorkommt, keine andere Farbe. Anthocyanbildung in Blättern beobachtete ich: 1. Bei allen möglichen mechanischen Verletzungen: Abknickungen von Ästen, Insektenfrass, Schädigung durch Rost und andere parasitische Pilze, Einrisse; 2. bei Nährstoffmangel; 3. bei reiner Kältewirkung im Frühjahr; 4. bei der Herbstverfärbung; 5. bei blosser oder vorwiegender Lichteinwirkung.

Kälterot und Herbstrot kommen auffallenderweise darin überein, dass sie zunächst immer nur die Chlorophyll-

¹⁾ Grundlegende Experimente über den Einfluss des Lichts besonders in Hochgebirgslagen hat A. Kerner von Marilaun angestellt und in seinem bekannten Werke: Pflanzenleben (Leipzig 1888—1891, 2 Bde. — zitiert unter 4) veröffentlicht. — Über das Anthocyan bei Gebirgsrosen schrieb ich selbst 12 S. 152 ff.

zellen des Mesophylls treffen. Bei Kälterückfällen im Frühjahr habe ich dieses seit 1902 beobachtet an *Ribes Grossularia*, *Berberis vulgaris*, *Acer campestre*, *Lonicera Xylosteum*, *Corylus Avellana*, *Viburnum Lantana*, desgleichen an ihren Knospenschuppen. Gewöhnlich enthält bloss die Lichtseite, gleichgültig ob Oberseite oder durch Zufall, z. B. Rollung oder Drehung, die Unterseite, also ob Palissaden- oder Schwammgewebe, das Anthocyan. Bei längerer Einwirkung von Kälte und Licht werden sämtliche Chlorophyllzellen des Blattes rot. Noch genauer studierte ich dieses Phänomen an den herbstroten Blättern von *Ampelopsis quinquefolia*, *Polygonum sachalinense*, *Berberis vulgaris*, *Prunus spinosa*, *Frangula Alnus Mill.* Am geeignetsten sind die Blätter von *Ampelopsis*. Die Verfärbung beginnt schon äusserlich sichtbar und zwar wiederum an der Lichtseite, einerlei ob im Schwamm- oder Palissadengewebe, natürlich vorwiegend in letzterem. Sehr lang bleiben die Blattadern grün, und erst ganz zuletzt färben sich Nervillen und endlich auch Nerven und Hauptnerv rot, während die eigentliche Spreite schon längst sattrot geworden ist. Erstes beobachtetes Stadium (*Ampelopsis qu.*, *Berberis vulg.*, *Frangula Aln.*): Blätter makroskopisch auf der Oberseite rot, unten grün, alle Nerven und Nervillen grün. Unterm Mikroskop zeigen bloss die Palissadenzellen rotes Anthocyan. Im Schwammgewebe der Unterseite sieht man noch die grünlichen Chlorophyllkörner; im Palissadengewebe sind sie farblos geworden. An Blättern von *Polygonum sachalinense* sitzt Rot sogar erst in einzelnen Nestern des Palissadengewebes. Zweites Stadium (*Ampelopsis*, *Prunus spin.*): Beide Blattseiten rot, Adern noch grünlich. Unterm Mikroskop beide Epidermen wie vorhin farblos; das ganze Mesenchym, Palissaden- und Schwammgewebe rot. Bei *Prunus spin.* fand ich an einem Blatt erst je eine Zellreihe des Palissaden- und Schwammgewebes direkt an der Epidermis mit Anthocyan gefüllt; manche Zellen in der Reihe ohne Anthocyan wie der Rest des Mesophylls; alle farbigen Zellen mit bleichen Chloroplasten. Drittes Stadium (*Ampelopsis*): Blätter oben und unten durchaus rot, auch die Nerven. Das Mikroskop belehrt uns, dass jetzt die Farbstofflösung, aber eine viel blassere, also wenig konzentrierte, auch die Epidermis und die Gefässbündel anfüllt. Die Anthocyanlösung ist offenbar in den Chlorophyllzellen entstanden und schliesslich auch in die übrigen Gewebe infiltriert, deren Primordialschläuche abgestorben sind.

Wo bei *Ampelopsis*-Blättern wegen Lichtmangel kein Chlorophyll ausgebildet war, entstand im Herbst — auch nach Freistellung — kein Anthocyan; überhaupt entsprechen sich bei der gleichen Pflanze am gleichen Zweig stets Anthocyanmenge und Chlorophyllmenge im gleichen Verhältnis. Die Rotfärbung begann stets an den Blattspitzen und Blatträndern. Ich beobachtete vom 16. bis 26. 9. 1911 und im Herbst 1910.

Von Anfang Mai bis Ende Juli 1911 kultivierte ich Buschbohnen (Zwergform von *Phaseolus vulgaris* L.) in Nährstofflösungen. Dasjenige Exemplar, welches alle Nährstoffe mit alleiniger Ausnahme des Eisens erhielt, fing bald an zu kränkeln und Ende Juni durch Verhungerung einzugehen. Dabei färbten sich die Nerven der bleichsüchtigen Blätter anthocyanrot. Ergebnis der mikroskopischen Untersuchung vom 17. 6. und 20. 6. 1911: Die Tracheen und andere röhrlige Elemente der Gefäßbündel sind mit Anthocyan gefüllt und heben sich dadurch scharf vom benachbarten Gewebe ab. Die Epidermis über den Nerven habe ich damals leider nicht beachtet.

Auf blosse Lichteinwirkung muss die Rötung derjenigen Blätter, Knospenschuppen, Nebenblätter zurückgeführt werden, durch die man am auffälligsten bei der *Rosa rubrifolia* Vill., aber auch bei andern Rosen und an Blättern wie Blattschuppen und Blattstielen ausserordentlich vieler anderer Pflanzen im Frühjahr auftreten und im Sommer sich verstärken sieht. Sie entsteht vorerst lediglich an der Lichtseite, kann aber allmählich weiter um sich greifen. Ich habe mich darüber nach den makroskopischen Befunden bereits 12 S. 156 ff. verbreitet. Kälte kann mitwirken, aber auch das Licht allein rötet, und wo es allein oder vorwiegend rötet, ist der mikroskopische Befund ein auffälliger. Die Anthocyanbildung betrifft hier ausschliesslich oder fast ausschliesslich die Epidermis. So in den Blättchen von *Rosa rubrifolia*, bei der am 21. 7. 1911 nur einzelne Zellen des Rindengewebes der Nerven unter der Epidermis noch roten Zellsaft enthielten, während die Epidermis der Nerven und anderer roter Stellen des Blattes dicht angefüllt war. Doch wird die Zahl der anthocyanhaltigen Zellen, wenigstens der Epidermiszellen, wechseln, da die *Rosa rubrifolia* im Frühjahr wenn sie ihre Blättchen entfaltet, nur rote Nerven und Nervillen zeigt, sehr bald aber auch rote Blattflächen. Gegen den Hochsommer hin und im Herbst verschwindet der Antho-

cyanreichtum wieder, und bloss die Nerven bleiben rot.¹⁾ — Von mir im Frühherbst untersuchte rote Blattstiele von *Polygonum sachalinense* waren nicht bloss in der Epidermis, sondern auch den darunter liegenden Rindenzellen rot. Hier dürfte Herbstfärbung mitgewirkt haben.

Gegenüber Verletzungen verhalten sich die Pflanzen je nach der Natur derselben verschieden. Die Rostflecken an *Pirus communis*, *Berberis vulgaris*, *Rosa canina* und andern Pflanzen, desgleichen Stellen mit Insektenfrass an der Blattoberfläche fand ich stets mit einem roten Reaktionsring umgeben, der aber auch an der Lichtseite deutlicher war wie an der Schattenseite. An diesen Stellen war die Epidermis frei von Anthocyan geblieben, dagegen das Palissaden- oder das ganze Mesophyllgewebe damit erfüllt. Anders verhielt sich die Sache bei abgeknickten Zweigen von *Ribes rubrum*, deren Blätter rote Nerven und Nervillen, sowie teilweise rote Spreiten hatten. Epidermis (wenigstens der Lichtseite) und Holzteil der Nervengefässbündel strotzten von Anthocyan. Ähnlich stand es bei Blättern von *Acer platanoides*, welche sehr stark durch Maikäferfrass zerfetzt und auch durch die Trockenheit des Sommers 1911 mitgenommen waren. Nicht bloss die Epidermis, sondern auch die Hypodermis und der Holzteil der Blattnerven enthielten rotes Anthocyan; die Epidermis nicht bloss über den Blattnerven, sondern auch über vielen Bezirken der Blattoberfläche.

M. Wheldale (19 S. 454 d. Ref.) spricht von der Verbreitung des Anthocyans a) unter normalen Bedingungen in Laubblättern (rote Nerven, rotblättrige Spreiten, rote Varietäten grünblättriger Arten, junge Blätter, ältere Blätter am Ende der Vegetationsperiode), dann in Blüten und Früchten; b) unter abnormen Bedingungen (Blätter mit Verletzungen, Herbst-

¹⁾ Eine ähnliche Beobachtung machte **B. Lidforss** schon am 15. Mai an einer rotblättrigen Varietät von *Veronica hederifolia*: „Das Anthocyan ist jetzt infolge der andauernden Wärmezufuhr fast gänzlich verschwunden, so dass die vorher rotblättrige Form jetzt rein grüne Blätter trägt.“ (11 S. 8.) — Bei der Beobachtung von Lidforss handelt es sich um Kälteschutz im Winter und wohl auch um eine kombinierte Licht-Kälte Wirkung. Trotzdem beschränkte sich das Anthocyan auf die Epidermiszellen beider Blattseiten (S. 5 des Sep.). Da auch der Kälteschutz, den das Anthocyan im Winter gewährte, auf verstärkter Wärmeproduktion durch verstärkte Lichtabsorption beruht, ist die Lichtwirkung vorherrschend und damit der Typus der Rötung erklärt: Auftreten von Anthocyan in der Epidermis

blätter¹⁾, Kälte- und Trockenheitsblätter). Die Organe unter a) haben nach ihr das Anthocyan meist in der Epidermis, die unter b) im Assimilationsgewebe. Zwischen ihren Aufstellungen und den meinen bestehen einige Differenzen. Abgesehen davon, dass der Unterschied zwischen „normal“ und „abnorm“ nicht exakt definiert werden kann, ist der Anthocyangehalt der Gefässbündel gänzlich unbeachtet geblieben. Das Auftreten roter Nerven bei Abknickungen und dgl. ist sicher abnorm und nicht normal. Wo die Gefässbündel Anthocyan enthalten, wurden sie entweder passiv mit der überfließend vorhandenen Farbstofflösung erfüllt, oder es erfolgt durch sie eine Ableitung von Umsetzungsprodukten, die durch Anthocyan gekennzeichnet sind. In den meisten Fällen entstehen diese Umsetzungsprodukte im Chlorophyllgewebe, oft auch in der Epidermis, hier jedenfalls durch Tätigkeit des Primordialschlauches oder von Leukoplasten innerhalb desselben. Wenn wir absehen von den Anthocyanen der Blüten ist es stets der direkte Einfluss des Lichtes, welcher die Anthocyanbildung allein oder mit Hilfe anderer Agentien hervorruft. Ich habe das dem wahrheitsgetreuen Befunde gemäss bei allen Diagnosen von Anthocyanbildung hervorheben müssen.

Sind wir nach diesen Ausführungen in der Lage, das Anthocyanrot in kausale Beziehungen irgend welcher Art zu andern Stoffen des Pflanzenkörpers zu bringen oder zu vermuten, welche Stellung es im Stoffwechsel der Pflanze einnimmt? Meines Erachtens sind zwei Möglichkeiten denkbar und mehr oder minder wahrscheinlich: entweder handelt es sich um Gerbstoffglukoside oder ähnliche organische Verbindungen, selbständige Assimilationsprodukte, welche in Blättern, Blüten und Früchten regelmässig gebildet werden und unter Umständen durch Abspaltung von Zucker ihr Chromogen, beziehungsweise den Urstoff der Anthocyane, die roten Anthocycansäuren, frei werden lassen (**Overton, Palladin, Lidforss, Wheldale**) — oder ein uns schon bekannter Stoff, der an sich ganz andere Leistungen zu erfüllen hat, gibt durch meist zufällige Umsetzungen und Zersetzungen zunächst das Anthocyanrot, dann durch Verbindung desselben mit organischen Basen die übrigen Anthocyanfarben. Wir können hier nur

¹⁾ „Herbstblätter“ und „Blätter am Ende der Vegetationsperiode“ scheint ungefähr das gleiche zu sein. Doch mag das Referat in der „Naturw. Rundschau“ hier ungenau oder schwer verständlich sich ausdrücken.

das **Chlorophyllgrün** herbeiziehen. Wohl haben die modernen Chlorophyllforscher seit **Mohl** die Ansicht von **Macaire** (1828) aufgegeben, das Chlorophyll verwandle sich gelegentlich in einen roten Farbstoff, unser Anthocyan. Ich besitze auch nicht hinlängliche Gründe, die mich berechtigten, das Chlorophyll wieder in seine alte Stellung à la Macaire zurückzusetzen. Aber einige Momente sind mir aufgefallen, die zur Vorsicht mahnen und die Frage noch etwas unentschieden sein lassen.

1) Vor allem erscheint es wichtig, dass sich Anthocyan komplementär zu Chlorophyll verhält. Hierin muss doch eine gewisse innere Beziehung, eine Korrelation, erblickt werden. Auch liefert das Chlorophyll bei gewissen chemischen Einwirkungen rote Farbstoffe. So die Phyltorhodine, das Rhodophyllin, das Alloporphyrin. 2) Sehen die Chlorophyllkörner in Zellen, die rotes Anthocyan enthalten, schwach gefärbt bis farblos aus, wie wenn Rot auf Kosten des Grün gebildet worden wäre. Freilich kann man dagegen geltend machen, dass durch das Rot die grünen Strahlen nahezu als komplementär absorbiert und so geschwächt bis ausgelöscht werden. Man sollte aber dann erwarten, dass die Chlorophyllkörner dunkel bis schwarz und nicht hell erschienen, da Subtraktion eintrete. Eine sichere Entscheidung könnte man erhalten, wenn man in Zellen mit Anthocyanrot und farblosen Chloroplasten das Rot unter dem Mikroskop stark verdünnen oder zum Verschwinden bringen würde. 3) Die Anthocyanbildung erfolgt gewöhnlich in Zellen, die Chloroplasten enthalten oder enthielten. So entsteht in etiolierten Ampelopsis-Blättern, selbst wenn sie am Schlusse hell hängen, kein Herbstrot. Der Schluss liegt nahe, dass die Bildung des Anthocyans hier an das Vorhandensein von Chlorophyll geknüpft ist. Wenn Blumenblätter und chlorophyllfreie Epidermiszellen grüner Laubblätter ebenfalls Anthocyan enthalten, oder die bleichen Rhizome von *Dentaria* und *Asparagus* am Licht Anthocyan entwickeln, so darf man in diesem Falle annehmen, dass Anthocyan auch direkt von Leukoplasten gebildet werden kann, geradeso wie die Leukoplasten unter normalen Bedingungen Chlorophyll aus zugeführten Assimilaten erzeugen und zu Chloroplasten werden. Aber auch gegen meinen dritten Grund lässt sich einwenden: Die Entstehung von Anthocyan ist ohne Assimilationsprodukte und Assimilationsorgane unmöglich; aber sie hängt nicht mit dem Zerfall dieser letzteren zusammen, sondern mit der Umwandlung der ersteren. 4) **M. Wheldale** befasst sich in ihrer

letzten Arbeit sehr eingehend mit den — hypothetischen — Bedingungen der Anthocyanbildung, deren wichtigste für sie sind: Konzentration der Glukoside durch Verhinderung ihrer Ableitung, Zersetzung derselben durch Wasser und Oxydation des so entstandenen Chromogens zu Anthocyan durch Sauerstoff. Sie berücksichtigt aber nicht die unumgängliche und einschneidende Bedeutung des Lichtes für die Entstehung von Anthocyan. Abgesehen von den Blumenblättern, deren Anthocyan schon durch die schwächste und indirekteste Lichteinwirkung in der Knospe gebildet wird, lassen alle übrigen Fälle den unmittelbaren Einfluss des direkten Lichtes auf die Anthocyanerzeugung gewahren. Andere Faktoren: Kälte, Trockenheit, Verwundung, natürliche Erschöpfung am Ende der Vegetationszeit, mögen vorarbeiten, ohne direktes Licht kommt es jedoch nicht zum Auftreten des roten Farbstoffes, und er tritt auf an der Seite, von der die Strahlen einfallen, ausschliesslich oder doch zunächst und vorzugsweise. Wir haben das vorne S. 27 ff. nachgewiesen. Warum diese Erscheinung? Es muss sich da um Organe und um einen Stoff handeln, der in energischer Weise die Lichtwellen absorbiert und durch sie zu einer Umsetzung angeregt wird, deren Ausdruck das rote Pigment bildet. Diese Umsetzung ist wohl besser als Zersetzung zu bezeichnen, denn sie wird begünstigt durch Einflüsse, die im allgemeinen schädigend auf Protoplasten einwirken. Es sind dieses: Jugendliche Zartheit der Organe, die im Frühjahr der plötzlich erwachenden Lichtenergie ausgesetzt werden; Kälte und Trockenheit; Nährstoffmangel bei Abschneidung des Nahrungszuflusses; Verletzungen. Das Licht vollendet die Zerstörung, die gewöhnlich von den besprochenen Faktoren begonnen wird; es kann aber auch seine Überfülle für sich allein die entsprechende Wirkung hervorbringen. Weil das Licht von aussen eindringt, schreitet auch stets die Anthocyanabscheidung von aussen nach innen fort. Gibt es nun aber in der lebenden Pflanze bessere, um nicht zu sagen andere, Lichtrezeptoren als das Chlorophyll und die Leukoplasten, welche das Licht zu Chromoplasten umschafft? Was liegt also näher, als die Anthocyanbildung auf Zersetzungen in Chlorophyll und Umsetzungen oder Produktion in den Leukoplasten zurückzuführen? Ich hege die Überzeugung, dass keine andere Theorie die Einzelheiten der Anthocyanbildung unter Berücksichtigung des wichtigsten Faktors, des Lichtes, leichter oder besser zu

erklären imstande ist. Wenn z. B. bei Abknickung von Zweigen und bei andern Einflüssen, welche die Versorgung mit rohem Nährsaft stören, zuerst die Gefäßbündel, d. h. die Epidermis der Blattnerven sich mit Anthocyan füllen, dann auch der Holzteil der Bündel selbst, so nehme ich an: Zu allererst leidet eben die nächste Umgebung der Gefäßbündel selbst, die Epidermis derselben und die Hypodermis. In der Epidermis veranlasst aber das hier zunächst eindringende Licht die Abscheidung von Anthocyan aus den geschwächten Leukoplasten, und von da infiltriert die rote Lösung in die Tracheen und Tracheiden. Ich leugne übrigens nicht, dass auch so viele Schwierigkeiten bleiben, und keine sichere Überzeugung zu gewinnen ist. Niemand wird das auffällig finden, denn bis jetzt sind die hervorragendsten Vertreter der Biochemie zu keinem sicheren Resultate gelangt weder betreffs der chemischen Struktur des Anthocyans noch der des Chlorophylls. **R. Willstätter** gibt allerdings letzthin (22 S. 1) unter Berufung auf seine noch unedierten Untersuchungen das Molekulargewicht des (amorphen) Chlorophylls zu 909, seine Molekularformel zu $C_{55}H_{72}O_6N_4Mg$ an und legt seine Konstitution dar als esterartige Verbindung von Phytol und Methylalkohol mit einer Trikarbonsäure ($MgN_4C_{31}H_{29}(CO \cdot OH)_3$, dem Chlorophyllin. Aber er bezeichnet das alles selbst als „Schätzung“ und das Chlorophyll als „noch unanalysiert“. Es wäre zwecklos, zwischen der ungenügend erforschten Struktur des Anthocyans und der nicht sicher bekannten des Chlorophylls Vergleiche anstellen zu wollen, aus denen die prätendierte Ableitung erwiesen oder verworfen werden könnte.

Hält man die vorgetragene Ansicht für zutreffend oder wenigstens diskutierbar, so hat man im Anthocyan meist ein bloss zufälliges Zersetzungsprodukt zu erblicken, wenigstens was sein Auftreten in den Laubblättern betrifft. In diesen Fällen braucht man auch an keine Anpassung und keinen biologischen Effekt zu denken, also jedenfalls nicht bei der Herbstfärbung und nicht bei Verletzungen und Erschöpfungszuständen der Assimilationsorgane. Das Auftreten von Kälterot hat den gleichen Ursprung, wird jedoch nebenbei unter normalen Verhältnissen¹⁾ zu einem biologischen Faktor.

¹⁾ Wie **B. Lidforss** in seiner öfter zitierten Schrift nachweist, gibt es auch Verhältnisse, unter denen die anthocyanroten Blätter und Pflanzen der Kälte eher unterliegen als die grünen. Das ist der Fall bei Frostrückschlägen im Frühjahr.

Es vermittelt nämlich nach **Euler** (9 S. 201) eine gesteigerte Wärmeabsorption der Pflanzen und wirkt so den Einflüssen der Kälte entgegen, der es mit dem Lichte seinen Ursprung verdankt. **Kerner von Marilaun**, der überhaupt mit besonderem Eifer die Teleologie des Anthocyan aufsuchte, schreibt dem Rot in der Epidermis der Blattnerven und der Spreiten eine hervorragende Bedeutung insofern zu, als es die darunter liegenden zarten Gewebe und Saftbahnen vor dem zerstörenden Einfluss des Lichtes schütze (4 I. S. 450 ff. u. s.) Das ist jedoch kaum anzunehmen, weil es gerade die kräftigsten Strahlen, die roten bis gelben, durchlässt.¹⁾ Die Rolle des Anthocyans der Blumenblätter in der Anlockung der bestäubenden Tiere ist zu bekannt, als dass wir daran erinnern müssten. Im allgemeinen tritt es bei den Blumen häufiger auf wie die übrigen Farben. Von den besonderen Verhältnissen hängt es ab, ob es besser wirkt wie Caroten u. dgl., und welche Nuancen am stärksten die Sehempfindung erregt. Auch das Anthocyan der Früchte unterstützt das Caroten in seiner Aufgabe, dieselben auffällig zu machen und die Ausstreuung der Samen durch fressende Tiere zu vermitteln.

Wir machten im Vorstehenden allgemeine Ursachen und Dispositionen verantwortlich für das Auftreten des Anthocyans. Wie kommt es nun, dass trotzdem nicht alle Pflanzen herbstrote Blätter tragen, nicht alle Blattnerven bei Verletzungen sich röten, und nicht jede Frucht und jedes Blumenblatt, jedenfalls nicht jeder Fleck eines solchen Anthocyan entwickeln? Man darf wohl sagen: manche Pflanzen neigen mehr zur Anthocyanbildung, manche weniger. Wo z. B. die Früchte reichlich Anthocyan enthalten, tritt es gern schon vorher in den Blättern und Blüten auf. So bei *Prunus*- und *Sorbus*-Arten, *Cornus sanguinea*, *Fragaria*, *Ampelopsis quinquefolia*, *Rosa glauca*, *pimpinellifolia* und *cinnamomea*. Es besteht auch eine gewisse Analogie zwischen Laubblatt- und Blumenblattnerven: beide färben sich mit Anthocyan ausschliesslich oder tiefer wie andere Blatteile. Nach **M. Wheldale** ist alle Anthocyanbildung zurückzuführen auf die Konzentration von Glukosid, die Abspaltung von Chromogen und die lokale Anwesenheit spaltender und oxydierender Fermente. Wenn wir uns in der Beurteilung ganz auf den letzten Punkt beschränken, so sehen wir

¹⁾ **Haberlandt** möchte die Lichtschutzbedeutung des Anthocyans nicht ganz abweisen (10 S. 108 f.).

besonders leicht ein, dass mit der betreffenden Erklärung die Frage nach den Ursachen lediglich um einen Schritt zurückgeschoben, aber nicht beantwortet ist. Warum entstehen dergleichen Fermente bald hier, bald dort, immer an bestimmter Stelle und nicht überall? Jede Art von Erklärung des Auftretens der Anthocyane, übrigens auch der Carotene und Xanthophylle wenigstens bei Blüten und Früchten, muss zur Zeit auf einen unbekannten Faktor rekurrieren. Es gibt gewisse in ihrem eigentlichen Wesen noch unbekannte spezielle Begabungen des lebenden Protoplasmas der einzelnen Pflanzen, ja der einzelnen Gewebe und Zellen, nach Bedarf geeignete Stoffe hervorzubringen, welche die einen Blumenblätter färben, während die andern farblos oder weiss bleiben. Und es gibt eine verschiedene Widerstandsfähigkeit des lebenden Protoplasmas äusseren Chlorophyll zerstörenden Einflüssen gegenüber, wie ich meine, oder eine nach Individuum, Art und Zeit sowie Ort wechselnde Art der Assimilation, Dissimilation und Fermenterzeugung, wie andere meinen, um das merkwürdige Rot in den Laubblättern und Früchten hervorzuzaubern. Heute müssen wir uns noch mit dieser Erklärung, um nicht zu sagen „Entschuldigung“, begnügen.

Spezieller Teil.

Die Farben bei den Rosen.

Nach den früher erörterten Methoden wurden die gefärbten Organe bei den Rosen untersucht, soweit mir in der letzten Zeit frisches Material zugänglich war. Gewöhnlich stunden mir wildwachsende Formen zu gebote, seltener handelte es sich um Gartenrosen. Diese letztgenannten zeigen ohnehin zu viele Monstrositäten und bilden gewöhnlich keine Früchte.

Von weiteren Bemerkungen über die Laubblätter sehe ich ab, da alles Nennenswerte bereits im allgemeinen Teil der vorliegenden Arbeit Verwendung gefunden hat. Nebenbei werde erwähnt, dass die Rinde gewisser Rosenarten, besonders der *R. cinnamomea* in der Epidermis Anthocyanrot enthält, und dass viele Rosen wenigstens an der Lichtseite der Zweige und Stacheln gelegentlich Anthocyanrot bilden. Was die **Kronblätter der Rosen** anlangt, so besitzen sie eine obere Epidermis, deren Zellen in kegelförmige meist lange Zapfen ausgezogen sind. Bei einer weissen Teerose fand ich diese Papillen kurz und halbkugelig gestaltet. Ob es Arten und Gruppen gibt, die hierin von der Regel abweichen, weiss ich nicht zu sagen. Solche Epidermispapillen finden sich übrigens, wie wir schon früher vernahmen, regelmässig auf den Kronblättern der Phanerogamen und wechseln bloss nach Form und Länge. Sie bewirken stets, dass die Färbung tiefer erscheint. Wo sie hohe Kegel darstellen, erhält die Blume zugleich das samtige Aussehen, das wir an den meisten Rosen bewundern. Wenn die Blüten älter und trockener werden, füllen sich diese Papillen häufig mit Luft. Alle Rosenkronen treten tiefer gefärbt aus der Knospe und verbleichen beim Altern. Nur schwach rosa gefärbte sind beim Abfallen weiss, z. B. die meisten Varietäten von *Rosa canina*, *dumetorum*, *tomentella*. Das geschilderte Verbleichen beruht einmal auf dem Versiegen des Anthocyans, dann aber auch auf der Luftfüllung der Epidermispapillen, die

das einfallende Licht ganz reflektieren. Zwei Farben sind es, welche den Blumenblättern der Rose eignen, Anthocyan und Xanthophyll. Der gelbe Nagelfleck aller Rosenblätter erwies sich bei chemischer Untersuchung als Xanthophyll. Bei vielen Kulturformen, meist Bastarden, ist dieses Xanthophyllgelb über das ganze Kronblatt hin verstreut und erzeugt auf hellen, besonders weissen Blättern einen eigentümlichen gelben Schimmer, gelbe Streifen u. dergl. Die gelbe Farbe der *Rosa lutea* ist nach Stichproben, die ich 1909 vorgenommen hatte, ebenfalls Xanthophyll. Zur genaueren Untersuchung konnte ich leider 1910 und 1911 keine blühenden Exemplare erhalten. Schon **F. Hildebrand** wies nach, dass bei der var. *punicea* (Mill.) Asch. u. Gr. gelbe Chromatophoren existieren, welche die Färbung der Aussenseite durch ihr Vorkommen in allen Zellreihen bewirken. Das Ziegelrot der Innenseite ist eine Additionsfarbe, weil die innere (obere) Epidermis auch bläulich-rotes Anthocyan im Zellsaft enthält. Das „Rosenrot“ gehört selbstverständlich zu den Anthocyanen und speziell den Önocyaninen. Ich habe es von der *Rosa centifolia* L., bekanntlich einer gefüllten Form der *R. gallica*, genauer untersucht, bei allen übrigen Arten unserer Flora durch chemische Stichproben. Es ist in Wasser und Alkohol löslich, in Chloroform unlöslich. Beim Lösen in Alkohol, Methyl- wie Äthylalkohol, wird es unter beginnender Zersetzung gelblich, erhält aber bei Vertreibung des Alkohols seine Farbe zurück. Bei starker Verdünnung der Alkohollösung durch Wasser werden durch Säure und Basis an der gelblichen Lösung die üblichen Farbumschläge nach Rot und Grün hervorgerufen. Genau so verhält sich beispielsweise auch der Farbstoff roter Nelken (*Dianthus caesius*, *Carthusianorum*). Das Anthocyanrot der Rosen erfüllt meist am konzentriertesten die Epidermiszellen der Blumenoberseite (Lichtseite!). Doch gibt es Ausnahmen, über die wir schon früher berichteten. Wahrscheinlich bleiben solche — gefüllte — Rosen ungewöhnlich lang im Knospen- oder halbgeöffneten Zustande und bieten dergestalt die Unterseite genügende Zeit dem Einflusse des Lichts dar. Manche Rosen haben nur in der einen Epidermis Farbstoff; bei tiefer gefärbten enthalten aber alle Zellen etwas Anthocyan, auch diejenigen des Mesophylls; nur die Gefässe bleiben frei. Ich habe übrigens selbst bei sogenannten „weissen“ Rosen noch Spuren von Anthocyan im Gewebe entdeckt, wie denn auch sonst weissblühende Arten wie *R. pimpinellifolia* gelegentlich in Formen auftreten, die

schon makroskopisch Anthocyan zeigen. An den steilen sonnigen Halden der fränkischen Alb verraten die meisten Rosen die Tendenz, viel Rot in die Kronen abzulagern. Daher die Häufigkeit der var. *calcareae* Chr. der *Rosa elliptica* Tausch.

Wer die chemische Natur und die Reaktionen des Önocyanins kennt, wird nicht von der Nachricht überrascht gewesen sein, dass jetzt auch „blaue“, besser „blauviolette“ Rosen gezüchtet worden sind. Es ist also gelungen, das Anthocyanrot der Rosen, welches ohnehin leicht gegen lila abgetönt ist, voller an eine organische Basis zu ketten. Vielleicht kommen auch noch „schwarze“ Rosen in den gärtnerischen Verkehr. Sehr dunkel bläulich purpurrote Rosen existierten bereits; eine, die var. *officinalis* Thory der *R. gallica*, auch in der freien Natur. Eine schwarze Rose würde entstehen, wenn violetter Zellsaft und grüngelbe Xanthophyllplastiden in der Epidermis zusammentreffen und subtrahierend auf das einfallende Licht einwirken würden.

Ich habe auch Staubbeutel (Pollenkörner) von Rosen untersucht. Solche von *R. canina* reagierten nur auf Xanthophyll; Caroten konnte ich nicht nachweisen, ist aber wahrscheinlich mitbeteiligt.

Über das färbende Prinzip der Hagebutten, der **Rosenscheinfrüchte**, habe ich in meinem Rosenwerk mich unrichtig, bzw. einseitig geäußert (12 S. 153). Ich schrieb die rote Farbe der Hagebutten ausschliesslich dem Anthocyan zu und schloss die Wirksamkeit von Caroten aus. Das letztere ist unrichtig, wie schon aus der älteren Literatur über Pflanzenfarbstoffe hervorgeht und durch das Folgende weiter erhärtet werden wird. Die Rosenfrüchte durchlaufen bei ihrer Reifung mehrere Stufen der Farbenentwicklung. Zuerst sind sie ganz grün; das Rindengewebe enthält überall Chloroplasten. Mit der Reifung verlieren die Chromatophoren allmählich ihr Chlorophyll, um dafür den Gehalt an Xanthophyll und Caroten zu vergrössern. Schliesslich kommt nur mehr Caroten in denselben vor. Das Caroten zeigt sich gewöhnlich in rotgelben Kristallsplittern der bekannten unregelmässig variierenden Gestalt; doch behalten einzelne Rosenarten die kugelige oder stumpfpolygonale Form der ursprünglichen Chromoplasten bei, die jetzt nur rotgelb statt grün erscheinen. Nach dem letzteren Schema verhält sich *Rosa pimpinellifolia*, *cinnamomea*, *rubrifolia*. Diese Carotenreifung der Hagebutten, also

auch ihre Verfärbung nach Gelb bis Rotgelb ist unabhängig vom direkten Einfluss des Lichtes. Sie geht auch vor sich im Dunkel des Strauches und des Busches oder Waldes (*R. arvensis*!) und auf der Innen- (Schatten-)seite der Frucht. Manche Hagebutten enthalten den äusseren Umständen entsprechend lediglich Caroten. Wo sie aber dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt werden, entwickeln sie ohne Zusammenhang mit der Carotenbildung und sonstigen Veränderungen auch Anthocyan von hellroter bis dunkelblauröter Farbe. Es tritt anfänglich nur in der Epidermis auf und verbreitet sich allmählich von da über mehrere Zellreihen des Innengewebes. Auch geht es von der Lichtseite der Frucht bei fortgesetzter Einwirkung der Sonne und sonstiger Gunst der Umstände schliesslich auch auf die Schattenseite über, so dass die ganze Hagebutte in der Epidermis und einigen folgenden Zellschichten Önocyanin enthält, freilich daneben in den gleichen Zellen reichlich und nach innen zu immer reichlicher rotgelbes Caroten. Die dadurch erzeugte Mischfarbe, Additionsfarbe, ist das bekannte Scharlachrot der reifen Rosenscheinfrucht. Man überzeugt sich unter dem Mikroskop leicht, dass die Farbe des vorhandenen Anthocyans für sich eine verschiedene ist, eine mehr purpur- oder rosenrote; desgleichen diejenige des Carotens für sich eine mehr rostrote. Fehlt Anthocyan, wie durchschnittlich bei der *R. arvensis*, so erscheint die Hagebutte nur gelb bis rotgelb; die Frucht der *R. gallica*, welche bei uns selten genug ausgereift wird, ist orangefarben bis bräunlich missfarben. Ich konnte sie leider 1911 nicht untersuchen und vermag deswegen auch nichts Bestimmtes über ihre Färbung auszusagen. Das „bräunlich“ deutet auf beginnende Vertrocknung; die Hagebutte der *R. gallica* hat lederiges dünnes Fruchtfleisch mit sehr wenig Zellsaft. Das meiste Anthocyan unter allen Rosenfrüchten entwickelt die *R. pimpinellifolia*: sie strotzt geradezu von blaupurpurnem Zellsaft, der an der reifen Hagebutte noch den Fruchtstiel bis zur Ansatzstelle am Zweig erfüllt. Schon die ganz unreife Frucht färbt sich bald trübpurpurn, zuerst an der Lichtseite, dann überall; schliesslich erscheint sie fast schwarz. Zu diesem Effekt tragen, wie früher bereits erwähnt wurde, zwei Umstände bei: 1) die Konzentration des Anthocyans in der einzelnen Zelle und seine Ausbildung bis in die innersten Zellschichten hinein, bis zur Höhlung, welche die Nüsschen birgt, bei ganz tiefer Tönung der Farbe; 2) die Mischung mit den

rotgelben Carotenplastiden, die gleich unter der Epidermis erkenntlich sind, alle Zellen durchsetzen und zusammen mit dem Anthocyan annähernd die Subtraktionsfarbe „Schwarz“ hervorbringen. Dadurch, dass die Frucht der *R. pimpinellifolia* beim Drücken den überreichlich vorhandenen purpurnen Zellsaft ausfliessen lässt, wird die Ähnlichkeit mit einer dunklen Kirsche noch gesteigert, die schon von der kugeligen Gestalt angebahnt wird.

Als Beleg für das Gesagte, führe ich folgende mikroskopische Analysen von Rosenfrüchten an, die ich 1910 und 1911 ausgeführt habe. Vergrößerung 300—550 $\times$.

Früchte in Entwicklung:

1. *Rosa rubiginosa* L.

var. *comosa* Dumort.

a) Unreife Frucht von einer Septemberblüte, gesammelt am 8. 10. 10: Hagebutte aussen grün, an einer Seite etwas rötlich. Unterm Mikr. kein Caroten, nur Chlorophyll, an der geröteten Stelle einschliessl. der Epidermis 2—3 Zellreihen mit schwacher Anthocyanlösung.

var. *umbellata* Chr.

b) Vollreife Fr. vom 5. 10. 10: Hagebutte gelb, nur auf einer Seite rot. U. d. M.: wo gelb nur Caroten, wo rot 2—3 Zellreihen mit Anthocyan.

2. *R. canina* L.

var. Formenkreis *Transitoriae*.

a) Unreife Fr. vom 6. 9. 11: Das Grün äusserlich verschwunden. Horizontalschnitt durch Mitte der Frucht zeigt auf einer Seite Epidermis und 1 Rindenschicht schwach anthocyanhaltig, auf der andern fehlt A. In allen Zellen unter der Epidermis rotgelbes Caroten, teils polygonale Körner, teils kurze Kristalle.

var. Formenkr. *Biserratae*.

b) Reife Fr. vom 5. 10. 10: Schwach rot gefärbte Hagebutte. Querschnitte zeigen Epidermis und 1—2 Zellreihen an der Sonnenseite mit Anthocyan.

c) Reifere Fr. ebenfalls vom 5. 10. 10: Stark rot gefärbte Frucht. Auf allen Seiten 4—6 Zellreihen mit Anthocyan. Überall mit Ausnahme der Epidermis splittrige Carotenkristalle.

3. *R. cinnamomea* L.

a) Unreife Fr. vom 21. 7. 11: An einer Seite rötlich, sonst grün. Zellreihen 2—3 unter Epidermis sklerenchymatisch. Epidermis und 1 Zellreihe der einen Seite mit Anthocyan. Überall grüngelbe Chromatophoren, meist noch rundlich.

b) Reife Fr. vom 25. 8. 11: Dunkle Stelle des Strauches, Fr. äusserlich durchaus orangerot. Alle Zellen voll polygonaler rotgelber Carotenplastiden. Rotes Anthocyan nur in wenigen Epidermiszellen.

c) Reife Fr. vom 5. 10. 10: An allen Seiten ca. 6 Anthocyanzellreihen; Caroten in polygonalen Chromoplasten.

4. *R. pimpinellifolia* L.

a) Unreife Fr. vom 21. 7. 11: Äusserlich trübbrot. Horizontalschnitte zeigen unter starkwandiger Epidermis 2—3 Reihen Sklerenchymzellen mit vielen Tüpfeln, dann grosse weitmaschige Markzellen. Alle Zellen bis zur Fruchtheberhöhlung enthalten bereits purpurnes Anth., die innern Markzellen weniger konzentriertes. Die Chromatophoren sind noch grünlich gelb, aber blass.

b) Reife Fr. vom 25. 8. 11: Äusserlich ganz schwarzpurpurn. Alle Zellen voll konzentriertem purpurnem Anthocyan. Die Chromatophoren gelb, rundlich polygonal; in der Epidermis nicht bemerkt.

c) Reife Fr. vom 5. 10. 10: Anthocyan wie oben, aber mehr violett; die polygonalen Chromoplasten der inneren Zellreihen deutlich gelbrot.

Vollreife Früchte weiterer Arten:

5. *R. tomentosa* Sm.

Reife Fr. der var. *vera* Schwertsch. subsp. *scabriuscula* vom 8. 10. 10. hat durchschnittlich einschl. Epidermis 2 Anthocyanzellenreihen. Caroten rotgelb in rundlich polygonalen Chromoplasten. — Reife Fr. von var. *subglobosa* Car. 25. 9. 11. hat 4—5 Zellreihen mit Anthocyan. Rotgelbes Caroten in kurz kristallinen Chromatophoren überall mit Ausnahme der Epidermis.

6. *R. micrantha* Sm. var. *typica* Chr.

Überreife Fr. vom 5. 10. 10. 1—3 Anthocyanzellreihen mit einigen Lücken. Zellsaft (wegen Gärung?) grellrot.

7. *R. elliptica* var. *typica* Chr.

Vollreife Fr. vom 5. 10. 10. Äusserlich auf allen Seiten

scharlachrot, unterm Mikroskop 3—5 Reihen Zellen mit Anthocyan.

8. *R. agrestis* var. *pubescens* Chr.

Vollreife Fr. vom 5. 10. 10. Auf der einen Seite 2—3 Zellreihen mit Anthocyan und Carotenkristallen, auf der andern nur Caroten.

9. *R. rubrifolia* Vill.

Vollreife Fr. vom 6. 9. 11. Äusserlich durchaus scharlachrot. U. d. M. Epidermis und weitere 2—4 Zellreihen mit Anthocyan. Dazu bis zur Zentralhöhlung rotgelbes Caroten in polygonalen Chromoplasten.

10. *R. dumetorum* Thuill. var. *comata* Schwertsch.

Vollreife Fr. vom 2. 9. 11. Nur eine Seite scharlachrot. Hier u. d. M. 2—3 Zellreihen einschl. Epidermis mit Anthocyan, dann nur splittrige Kristalle von gelbrotem Caroten. Andere Seite rotgelb, nur Caroten. — Andere reife Fr. vom 5. 10. 10: Überall scharlachrot, demzufolge überall ca. 4 Anthocyanzellreihen mit purpurnem Zellsaft; ausserdem Caroten wie vorhin.

11. *R. glauca* Vill. var. *myriodonta* Chr.

Vollreife überall tief scharlachrote Fr. vom 5. 10. 10. Überall 4—6 Zellreihen mit purpurnem Anthocyan, dazu sehr reichlich Caroten in rotgelben Kristallsplittern. Andere Fr. vom 10. 10. 10. ist an einer Seite gelb, an der andern rot. Die gelbe Seite hat ausser Caroten nur zuweilen Anthocyan in der Epidermis.

Die Farben bei den übrigen Phanerogamen.

Ich lasse zuerst eine aus praktischen Gründen alphabetisch geordnete Liste derjenigen meist wildwachsenden Blütenpflanzen folgen, die ich genauer untersucht habe. Ihr Standort war stets die nähere Umgebung Eichstatts, das im Kalkgebiete des Weissjura liegt; Meereshöhe der Standorte ungefähr zwischen 380 und 580 m. Wenn ich sage „genauer untersucht“, so verstehe ich darunter zunächst die früher charakterisierte chemische qualitative Analyse bezüglich des Anthocyans, Carotens und Xanthophylls. Die meisten der aufgezählten Pflanzen waren auch mikroskopisch untersucht worden. Der Xantheingehalt der Zellen sowie der Zellinhalt mancher Früchte wurden bloss mikroskopisch konstatiert. Solche Pflanzen wurden auch ohne

scharlachrot, unterm Mikroskop 3—5 Reihen Zellen mit Anthocyan.

8. *R. agrestis* var. *pubescens* Chr.

Vollreife Fr. vom 5. 10. 10. Auf der einen Seite 2—3 Zellreihen mit Anthocyan und Carotenkristallen, auf der andern nur Caroten.

9. *R. rubrifolia* Vill.

Vollreife Fr. vom 6. 9. 11. Äusserlich durchaus scharlachrot. U. d. M. Epidermis und weitere 2—4 Zellreihen mit Anthocyan. Dazu bis zur Zentralhöhlung rotgelbes Caroten in polygonalen Chromoplasten.

10. *R. dumetorum* Thuill. var. *comata* Schwertsch.

Vollreife Fr. vom 2. 9. 11. Nur eine Seite scharlachrot. Hier u. d. M. 2—3 Zellreihen einschl. Epidermis mit Anthocyan, dann nur splittrige Kristalle von gelbrotem Caroten. Andere Seite rotgelb, nur Caroten. — Andere reife Fr. vom 5. 10. 10: Überall scharlachrot, demzufolge überall ca. 4 Anthocyanzellreihen mit purpurnem Zellsaft; ausserdem Caroten wie vorhin.

11. *R. glauca* Vill. var. *myriodonta* Chr.

Vollreife überall tief scharlachrote Fr. vom 5. 10. 10. Überall 4—6 Zellreihen mit purpurnem Anthocyan, dazu sehr reichlich Caroten in rotgelben Kristallsplittern. Andere Fr. vom 10. 10. 10. ist an einer Seite gelb, an der andern rot. Die gelbe Seite hat ausser Caroten nur zuweilen Anthocyan in der Epidermis.

Die Farben bei den übrigen Phanerogamen.

Ich lasse zuerst eine aus praktischen Gründen alphabetisch geordnete Liste derjenigen meist wildwachsenden Blütenpflanzen folgen, die ich genauer untersucht habe. Ihr Standort war stets die nähere Umgebung Eichstatts, das im Kalkgebiete des Weissjura liegt; Meereshöhe der Standorte ungefähr zwischen 380 und 580 m. Wenn ich sage „genauer untersucht“, so verstehe ich darunter zunächst die früher charakterisierte chemische qualitative Analyse bezüglich des Anthocyans, Carotens und Xanthophylls. Die meisten der aufgezählten Pflanzen waren auch mikroskopisch untersucht worden. Der Xantheingehalt der Zellen sowie der Zellinhalt mancher Früchte wurden bloss mikroskopisch konstatiert. Solche Pflanzen wurden auch ohne

eigentliche chemische Untersuchung hier untergebracht. Die wichtigeren Resultate der Untersuchung sind rechts dem Namen der Art beigelegt. Die Abkürzung **Anth.** bedeutet Anthocyan (ausnahmslos Önocyanin und zwar rotes; andere Farben werden genannt); **Car.** = Caroten und **Xanth.** = Xanthophyll.

I. Genauer untersuchte Gattungen und Arten:

(in alphabetischer Reihenfolge.)

<i>Agrimonia Eupatoria</i> L.	Krone enthält Xanth. , nur wenig Car.
<i>Agrostemma Githago</i> L.	Anth. der Krone in Alkohol schlecht löslich und teilweise zersetzlich.
<i>Alectorolophus major</i> Rchb. (var. <i>hirsutus</i> Allioni)	Winzige Chromoplasten mit Xanth. in Krone und Deckblättern, Kronenspitze mit Anth.
<i>Alyssum montanum</i> L.	Krone mit Xanth. und Car.
<i>Anthemis tinctoria</i> L.	Strahlblüten mit Xanth. und viel weniger Car.
<i>Anthyllis vulneraria</i> L.	Kurze Epidermis papillen. Chromoplasten nur mit Xanth.
<i>Bupthalmum salicifolium</i> L.	In Strahlblüten kleine Chromoplast. mit Car. und mehr Xanth.
<i>Calendula officinalis</i> L. (orangerote Var.)	In Zungenblüten sehr vorwiegend Car. , aber auch etwas Xanth.
<i>Campanula persicifolia</i> L.	Blaues Anth. , in Alkohol weniger löslich wie in Wasser.
„ <i>rotundifolia</i> L.	Flache Epidermis. Blaues Anth.
„ <i>Trachelium</i> L.	Blaues Anth. , in Alkohol wenig löslich und gleich mit gelber Farbe zersetzlich, aber restituierbar.
<i>Centaurea Cyanus</i> L.	Blaues dilutes Anth. der Krone nur in Wasser löslich, nicht im Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform.
„ <i>rhenana</i> Bor.	Rotes Anth. der Krone in Wasser löslich und etwas zersetzlich; in Alkohol fast unlöslich und gleich zersetzt, aber restituierbar.
<i>Cephalanthera rubra</i> Rich.	Typisches Anth. der Krone, in Wasser löslich, in Alkohol und Äther unlöslich.

- Chrysanthemum corymbosum* L. Röhrenblüten mit **Car.** und mehr **Xanth.**
- Cichorium Endivia* L. Blaues **Anth.** in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich und mit gelber Farbe zersetzlich, aber grossenteils restituierbar.
- „ *Intybus* L. **Anth.** etwas leichter löslich, aber schon beim Zerreiben zersetzlich, sonst wie vorhin.
- Coronilla montana* Scop. In Krone **Xanth.** und weniger **Car.**
- Cucurbita Pepo* L. ♂ Sehr viel **Car.** in Blüte, wenig **Xanth.**
- Cytisus nigricans* L. In Blüten **Xanth.** ohne **Car.**, rote Streifen mit **Anth.** und braunrotes Öl, das in Alkohol leicht löslich, in Äther und Chloroform unlöslich ist. Letzteres (ob Cytisin?) wird beim Trocknen braunschwarz und ist Ursache für den Artnamen *nigricans*.
- Delphinium Ajacis* L. (gefüllte tiefblaue Gartenform) Blaues **Anth.** der Krone in Alkohol unlöslich, in Wasser sehr schwer löslich; in den Zellen meist in fester Form als Drusen unregelmässig spiessiger Kristalle; manche Zellen mit dilutem Blau.
- „ *Consolida* L. In den Zellen der Krone fast violette Lösung von **Anth.** mit dunkelblauer Zentralblase. Löslichkeit wie oben. Durch Alkalien schliesslich braungrün.
- Dianthus Carthusianorum* L. **Anth.** der Kronzellen in Wasser und Alkohol löslich, typisch; schon beim Filtrieren zersetzlich.
- Digitalis ambigua* Murr. Grosse kugelige und polygonale Chromatophoren in geringer Zahl, deren Farbe = **Xanth.** Im Zellsaft scheint auch **Xanthein** vorhanden, ausserdem enthalten rote Netzstreifen der Krone **Anth.**
- Echium vulgare* L. Aussenwand der Kronepidermis mit kurzen Papillen. In den blauen

- Partien der Krone zunächst hellere **Anth.**-Lösung, in ihrer Mitte eine dunklere Blase, in letzterer ein schwarzblauer Kristall. Farbstoff in Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol unlöslich.
- Erysimum odoratum* Ehrh. In Blüten viel **Xanth.**, sehr wenig **Car.**
- Euphorbia verrucosa* Lmk. In den gelben Deckblättchen der Blütenstände gelbliche Chromoplasten mit **Xanth.** und Chlorophyll. Später **Xanth.** nicht mehr konstatierbar und **Anth.** in Epidermiszellen.
- Galium verum* L. Sehr grosse kugelige Chromoplasten nur mit **Xanth.**
- Geranium sanguineum* L. In Krone typisches **Anth.**, in Wasser und Alkohol löslich, bald zersetzlich.
- Helianthemum vulgare* Gaertn. In Zellen der Krone polygonale Chromoplasten mit ungefähr gleichviel **Car.** und **Xanth.** Die roten Streifen an Krone mit **Anth.**
- Helianthus annuus* L. Zungenblüten nur mit **Xanth.**
- Hieracium cymosum* L. In Blüten polygonale gelbe Chromoplasten.
- „ *vulgatum* Fries. In Blüten **Xanth.** und weniger **Car.**
- Hippocrepis comosa* L. In Krone polygonale gelbe Chromoplasten.
- Hypericum perforatum* L. Die schwarzen Punkte und Streifen der Kronblätter erscheinen unter dem Mikr. dunkelrot. Sie enthalten ein mit **Anth.** rotgefärbtes Harz (**Hypericum** - Rot). Die Chromophoren durch **Xanth.** gelb gefärbt (gelb und dunkelrot gibt durch Subtraktion schwarz).
- Isatis tinctoria* L. In Krone gelbe Chromoplasten.
- Lilium croceum* Chaix. Zellen des Perigons mit fast kugeligen Chromoplasten, die orange-farbenes, sonst normales, aber in Alkohol und Äther lösliches **Car.** enthalten. An Spitze und Basis der Perigonblätter ausserdem rotes ge-

Linaria vulgaris Mill.

Lonicera tatarica L.

„ *Xylosteum* L.

Lotus corniculatus L.

Malva silvestris L.

Medicago falcata L.

Melampyrum arvense L.

„ *pratense* L.

Melilotus officinalis Desr.

Myosotis intermedia Link

Neslia paniculata Desv.

Nuphar luteum Sm.

Papaver Rhoeas L.

Prunus avium L.

(schwarze Herzkirsche)

Ranunculus bulbosus L.

Reseda lutea L.

nauer untersuchtes **Anth.** Pollenkörner gefärbt durch **Car.** mit Spur **Xanth.**

Epidermis trägt lange Papillen und Haare. Alle Zellen der Krone mit gelblichem **Xanthein** gefüllt, dazu in den bleichen Partien weniger, in den rotgelben mehr kleine Chromoplasten mit **Xanth.** (nicht **Car.**)

} Die Fruchtschalen enthalten rotes in Alkohol lösliches **Anth.**

Ziemlich hohe Epidermispapillen der Krone. Chromoplasten mit **Car.** und mehr **Xanth.** Ausserdem **Anth.** in roten Streifen der Krone bes. der Knospen.

Lediglich **Anth.**, dieses konzentriert in den dunklen Streifen der Krone.

Lange geriefte Epidermispapillen, Chromoplasten nur mit **Xanth.**

Rot der Deckblätter und Blüten typ. **Anth.**, aber nur in Wasser, nicht in Alkohol und Chloroform löslich. Krone nur mit **Xanth.**

In Krone sehr kleine polygonale Chromoplasten mit **Xanth.**, sehr wenig **Car.**

Epidermis mit sehr hohen Papillen. Farbe **Anth.** blau.

Krone nur mit **Xanth.**

Plastiden der Krone nur mit **Xanth.**

Anth. In Wasser und Alkohol löslich. Alkohollösung zeigt typ. Reaktionen. Die mehr purpurne Wasserlösung wird durch Basen braungrün. Frucht enthält **Anth.** in Wasser und Alkohol löslich. Basen erzielen Farbenänderung nur bei Wasserlösung. In Krone gleichviel **Car.** und **Xanth.** gebunden an polygonale Plastiden. Linsenförmig vorspringende Epider-

Salvia pratensis L.

Salvia verticillata L.

Sedum acre L.

Senecio aquaticus Huds.

„ *viscosus* L.

Sinapis arvensis L.

Solanum tuberosum L.

Sorbus aucuparia L.

Spiraea Ulmaria L.

Stachys recta L.

Taraxacum officinale Web.

Teucrium montanum L.

Tropaeolum majus L.
(braunrote Var.)

Verbascum Thapsus L.

Veronica Teucrium L.

Vincetoxicum officinale Moench.

misapapillen; diese wie alle Zellen mit grünlich gelbem **Xanthein** (Luteolin?) erfüllt.

Blaues **Anth.** in Alkohol schwer löslich und bald zersetzlich.

Epidermis mit 2- bis 4gliederigen dicken Haaren besetzt; diese wie die Epidermiszellen voll blauer **Anth.**-Lösung.

Relativ grosse polygonale Chromoplasten nur mit **Xanth.**

Die gelben Strahlblüten mit **Xanth.** und **Car.**

Die röhrigen Scheibenblüten mit **Xanth.** und ziemlich viel **Car.**

Polygonal. Chromoplasten mit **Xanth.** und **Car.**

Staubbeutel (Pollen) mit wenig **Xanth.** und viel **Car.**

Reife Früchte in Epidermis und paar nächsten Zellreihen rotes **Anth.**; in allen Zellen ausserdem rotgelbe sehr schöne Kristalle von **Car.**

Zellen der Blüte mit dilutem gelblichem **Xanthein**.

Zellen der Krone mit gelbgrünem **Xanthein**. Die roten Streifen mit **Anth.**

Polygonale Chromoplasten der Zungenblüten nur mit **Xanth.**

Zellen der Krone mit gelblich grünem **Xanthein**; dazu wenige gelbliche Chromoplasten (wohl mit **Xanth.**).

Epidermis der Kronblattobenseite mit alkohollösl. rotem **Anth.**; alle übrigen samt der Epidermis mit **Car.**

Blüten mit **Xanth.**; Spur **Car.** wohl auf die Antheren zurückzuführen.

Epidermiszellen linsenförmig vorgewölbt, in ihnen blaues **Anth.**

Sehr wenige gelbgrüne Chromoplasten.

Viola tricolor L.

In Krone **Xanth.** mit Spur **Car.**

(var. *maxima* hort. gelb)

(„ dunkelblau) Epidermis mit hohen Papillen. Der gelbe Nektarleck enthält polygonale Chromoplasten mit **Xanth.** Dunkelblaues **Anth.** in Lösung, aber einzelne blaue Konkretionen enthaltend.

II. Anderweitig untersuchte Pflanzen:

Bei den Pflanzen unter II. wurden nur die schon erwähnten mehr oberflächlichen Stichproben vorgenommen, d. h. die flüssigen Reagentien wurden mit einer feinen Glasspitze in das Gewebe der betreffenden Kronen, Früchte oder Blätter eingeführt und die eintretende Farbenänderung beobachtet. Auf Anthocyan wurde mit verdünnter Salzsäure und mit verdünnter Natronlauge, zuweilen auch mit Ammoniakflüssigkeit geprüft, die sofort bei Önocyanin einen Umschlag nach rot, bez. über blau nach grün ergeben. Kronblätter und sonstige Organe von gelber und gelbroter Farbe behandelte ich mit konzentrierter Schwefelsäure, deren Wirkung schnell beobachtet werden muss, bevor die betupften Stellen durch Verkohlung braun und schwarz werden. Überwiegt Caroten, so entsteht sofort ein blauer Fleck; in den übrigen Fällen, d. h. wenn Xanthophyll überwiegt oder ausschliesslich die Gelbfärbung bedingt, erscheint die mit Schwefelsäure infizierte Stelle zuerst grünlich. Xanthin verrät sich auf die Applikation von Schwefelsäure hin öfter durch Rotfärbung. Es ist klar, dass bei dem beschriebenen Verfahren immer zwar Anthocyan, aber selten der gelbe Farbstoff präzise charakterisiert werden kann. — Anthocyan war stets als Önocyanin vorhanden. Wenn nicht anders bemerkt, ist Farbe rot. Ausser den in Verzeichnis I gebrauchten Abkürzungen kommen hier noch zur Verwendung: **K** für Krone, **C** für Kelch und Perigon, **B** für Laubblätter, **F** für Früchte; **Xanth.** bedeutet: Xanthophyll vorherrschend oder allein. — Die untersuchten Pflanzen sind bei ihrer Menge diesmal nach dem natürlichen System (Englers!) geordnet. Zuerst werden vorgeführt die vertretenen Familien, Gattungen und Arten der Gymnospermen und Monokotyledonen, sodann diejenigen der Dikotyledonen.

Pinacaceae

Pinus silvestris L. (**Anth.** an Knospenschuppen)

Gramineae

Sesleria coerulea Ard. (**Anth.** an Spelzen und Spitzen der Antheren)

Liliaceae

Allium Schoenoprasum L. (**Anth.** an C)

Aloe imbricata Haw. (**Anth.** an C)

Fritillaria imperialis L. (**Anth.** an C)

Hyacinthus orientalis L. (rotes und blaues **Anth.** an C)

Amaryllidaceae

Clivia miniata Lindl. (**Anth.** an C)

Iridaceae

Gladiolus gandavensis van Hout. (**Anth.** an C)

Iris germanica L. (blaues **Anth.** an C)

„ *Pseudacorus* L. (**Car.** an C)

Salicaceae

Populus tremula L. (**Anth.** im Herbst auf Oberseite von B)

Betulaceae

Corylus Avellana L. (**Anth.** an Narben)

Fagaceae

Fagus silvatica L. (**Anth.** an Knospenschuppen)

Polygonaceae

Polygonum sachalinense Kn. (**Anth.** an Nerven und Spreiten junger B)

Rumex acetosa L. (**Anth.** an Hülle von F)

Caryophyllaceae

Dianthus caesius Sm. (**Anth.** an K)

Ranunculaceae

Adonis aestivalis L. var. *miniatus* Jacq. (**Car.** in Spreite von K, **Anth.** in Nagel von K)

„ „ var. *citrinus* Hoffm. (**Car.** in K)

Aquilegia vulgaris L. (blaues **Anth.** in K, rotes in C und B des Herbstes)

Hepatica triloba Gil. (blaues **Anth.** in K)

Paeonia officinalis L. (**Anth.** in K)

Pulsatilla vulgaris Mill. (blaues **Anth.** in K)

Ranunculus acer L. (**Xanth.** in K)

Berberidaceae

Berberis vulgaris L. (**Anth.** in F)

Papaveraceae

Chelidonium majus L. (**Xanth.** in K)

Dielytra spectabilis DC. (**Anth.** in K)

Papaver somniferum L. (**Anth.** in K)

Cruciferae

- Brassica oleracea* L. var. *gongylodes* L. (Anth. in **B** u. Knolle)
Cheiranthus Cheiri L. (Anth. in **K**)
Erysimum crepidifolium Rb. (Xanth. in **K**)
Isatis tinctoria L. (Xanth. in **K**, Anth. in Haut von **F**)
Raphanus Raphanistrum L. (Anth. in Adern von **K**)
 „ *sativus* L. var. *niger* DC. (Anth. an Wurzelknollen)
 „ „ var. *Radiola* DC. „ „

Crassulaceae

- Sedum album* L. (Anth. in **B**)

Saxifragaceae

- Ribes Grossularia* L. (Anth. in **K**, **F**, jungen **B**)

Rosaceae

- Crataegus Oxyacantha* L. (Anth. in **B** und Haut von **F**)
 „ „ rotblühende Var. (Anth. in **K**)
Fragaria moschata Duch. (Anth. in **F**)
Pirus Aria Ehrh. (Anth. in **F**)
 „ *aucuparia* Gaert. (Anth. in **B** Herbst)
Potentilla verna Roth. (Xanth. in **K**)
Prunus avium L. (Anth. in **B** und Knospenschuppen)
 „ *Cerasus* L. (Anth. in **F**)
 „ *spinosa* L. (blaues Anth. in Haut von **F**, rotes in
 B und Knospenschuppen)
Rubus Idaeus L. (Anth. in **F**)

Leguminosae

- Coronilla varia* L. (Anth. in **K**)
Cytisus Laburnum L. (Anth. in Samenhaut)
Onobrychis sativa Lmk. (Anth. in **K**)
Ononis spinosa L. (Anth. in **K**)
Trifolium alpestre L. (Anth. in **K**)
 „ *incarnatum* L. „
 „ *pratense* L. „
Vicia Cracca L. „
 „ *sepium* L. „
 „ *silvatica* (bläuliches Anth. an Adern von **K**)

Geraniaceae

- Geranium Robertianum* L. (Anth. in **K** und **B** Herbst)
 „ *sanguineum* L. (Anth. in **B** Herbst)
Pelargonium peltatum Ait. (Anth. in **K**)

Linaceae

- Linum austriacum* L. (blaues Anth. in **K**)

Rutaceae

Dictamnus albus L. (Anth. in K)

Polygalaceae

Polygala Chamaebuxus L. (Xanth. in K, Anth. an Lippe
alter K)

Euphorbiaceae

• *Euphorbia Cyparissias* L. (Anth. an Deckblättern älterer
Infloresz.)

Aceraceae

Acer campestre L. (Anth. an Flügeln der F)

Hippocastanaceae

Aesculus Hippocastanum L. (Anth. an Saftmal und Knospen-
schuppen)

Rhamnaceae

Rhamnus saxatilis L. (Anth. in ganzer F)

Vitaceae

Ampelopsis quinquefolia Mchx. (Anth. in ganzer F)

Malvaceae

Althaea rosea Cav. (Anth. in K)

Lavatera thuringiaca L. „

Cactaceae

Epiphyllum truncatum Haw. (Anth. in K)

Phyllocactus phyllanthoides DC. hybr. (Anth. in K)

Onagraceae

Epilobium angustifolium L. (Anth. in K)

Umbelliferae

Pastinaca sativa L. (Xanth. in K)

Cornaceae

Cornus sanguinea L. (Anth. in Rinde, Herbst B u. Fschale)

Ericaceae

Vaccinium Myrtillus L. (Anth. in ganzer F)

Primulaceae

Primula obconica hort. (Anth. in K)

Oleaceae

Ligustrum vulgare L. (Anth. in Fhaut)

Syringa vulgaris L. (Anth. in K)

Gentianaceae

Erythraea Centaurium Pers. (Anth. in K)

Gentiana Cruciata L. (blaues Anth. in K)

Convolvulaceae

Convolvulus arvensis L. (Anth. in K)

Cuscuta Epithymum L. (Anth. in Achsen)

Phlox Drummondii Hk. (Anth. in K)

Boraginaceae

Anchusa officinalis L. (blaues Anth. in K)

Borago officinalis L. „

Myosotis silvatica Hoffm. „

Labiatae

Ajuga genevensis L. (blaues Anth. in K)

Brunella grandiflora Jacq. „

Calamintha Acinos Clnv. (Anth. in K)

Lamium purpureum L. „

Origanum vulgare L. „

Salvia pratensis L. (blaues Anth. in K)

Teucrium Chamaedrys L. (Anth. in K)

Thymus Serpyllum L. „

Solanaceae

Lycium halimifolium Mill. (Anth. in K)

Nicotiana Tabacum L. „

Solanum tuberosum L. „

Scrophulariaceae

Alectorolophus minor W. u. Gr. (Anth. an Zipfel von K)

Antirrhinum majus L. (Anth. in K)

Verbascum nigrum L. (Xanth. in K)

Veronica Chamaedrys L. (blaues Anth. in K)

Orobanchaceae

Orobanche caryophyllacea Sm. (Anth. in K und Stengel)

„ „ var. *sulphurea* Döll. (Xanth. in K und Stengel)

Caprifoliaceae

Lonicera alpigena L. (Anth. in F)

„ *Caprifolium* L. (Anth. in Streifen der K)

„ *Xylosteum* L. (Anth. in Fhaut)

Sambucus nigra L. (Anth. in ganzer F)

„ *racemosa* L. (Anth. in F)

Symphoricarpus racemosus Mchx. (Anth. in K)

Viburnum Lantana L. (Anth. in F)

Dipsacaceae

Knautia arvensis Coult. (Anth. in K)

Campanulaceae

Lobelia Erinus L. (blaues Anth. in K)

Specularia Speculum DC. „

Compositae

- Achillea Millefolium* L. (Anth. in K)
Aster Amellus L. (blaues Anth. in K)
Bellis perennis L. (Anth. an Spitzen von K)
Callistephus chinensis Nees. (blaues Anth. in K)
Carduus acanthoides L. (Anth. in K)
 „ *defloratus* L. „
Centaurea Jacea L. (Anth in K)
Cirsium arvense Scop. „
Dahlia pinnata Cav. „
Eupatorium cannabinum L. „
Hieracium Pilosella L. (Xanth. in K, Anth. in Streifen von K)
Zinnia elegans Jacq. (Anth. in K)

Das Verzeichnis II enthält 46 Familien mit 108 Gattungen,
 dazu im Verzeichnis I weitere

43	„
Sa. 151 Gattungen.	

Auch die vorliegenden Untersuchungen lassen es als gesichert erscheinen, dass die blauen, violetten, roten und purpurnen Farben bei den Blütenpflanzen in die Klasse der Anthocyane gehören (sehr vorwiegend zur Abteilung der Önocyanine), oder dass wenigstens Anthocyan bei dem Zustandekommen dieser Farben eine wesentliche Rolle spielt. — Die Farben der Kernhölzer, besonders der tropischen, machen eine Ausnahme.

Zitierte Literatur.

1 F. Hildebrand: Anatomische Untersuchungen über die Farbe der Blüten (Pringsheims Jahrbücher f. wissensch. Botanik. Bd. 3. Berlin 1861. S. 59–76). Mit 1 Taf. u. 14 Fig.

2 A. Weiss: Untersuchungen über die Entwicklungsgeschichte des Farbstoffes in Pflanzenzellen (Sitzungsber. kais. Akademie Wiss. Math. naturwiss. Klasse. 50. Bd. 1. Heft. 1. Abt. Wien 1864. S. 6–35). Mit 3 Taf.

3 A. de Bary: Vergleichende Anatomie der Vegetationsorgane der Phanerogamen und Farne. Leipzig 1877.

4 A. Kerner von Marilaun: Pflanzenleben. 2 Bde. Leipzig 1888–1891.

5 F. Czapek: Biochemie der Pflanzen. 2 Bde. Jena 1905 (die Farbstoffe in Bd. 1).

6 G. Tobler: Über Anthocyane (Sammelreferat in „Naturw. Rundschau“. Braunschweig 1907. S. 652 ff.).

7 E. Küster: Anthocyanbildung (Artikel: „Aufgaben und Ergebnisse der entwicklungsmechanischen Pflanzenanatomie“ in *Progressus rei botanicae*. 2. Bd. Jena 1908. S. 512 ff.).

8 L. von Portheim und E. Scholl: Untersuchungen über die Bildung und den Chemismus von Anthokyanen. Vorl. Mitteilung (Ber. deutsch. bot. Ges. 26. Jahrg. Heft 7. S. 480 ff. Berlin 1908).

9 H. Euler: Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie. I. Teil. Braunschweig 1908.

10 G. Haberlandt: Physiologische Pflanzenanatomie. 4. Aufl. Leipzig 1909.

11 B. Lidforss: Über den biologischen Effekt des Anthocyans (Bot. Notiser. Lund 1909. S. 65 ff.).

12 J. Schwertschläger: Die Rosen des südlichen und mittleren Frankenjura. München 1910.

13 E. Strasburger: Morphologie (In „Lehrbuch der Botanik für Hochschulen“ von E. Strasburger, L. Jost, H. Schenk, G. Karsten. 10. Aufl. Jena 1910).

14 R. Combes: Les échanges gazeux des feuilles pendant la formation et la destruction des pigments anthocyaniques (*Revue gen. bot.* 1910. p. 177 sqq.).

15 G. und F. Tobler: Untersuchungen über Natur und Auftreten von Carotinen. Teil I und II (Ber. deutsch. bot. Ges. Berlin. 28. Jahrg. 1910. Heft 7 u. 9).

16 Fr. und S. Exner: Die physikalischen Grundlagen der Blütenfärbungen (Sitzungsber. math. naturwiss. Klasse kais. Akad. Wiss. CXIX. Bd. Abt. I, 1. Wien 1910. S. 191–245). Mit 1 Taf.

17 M. Wheldale: The colours and pigments of flowers with special reference to genetics (Proceedings roy. soc. ser. B. vol. 81 Nr. B 545. London 1909. p. 44—61).

18 M. Wheldale: Plant oxydases and the chemical interrelationships of colour-varieties (Progressus rei bot. Bd. 3. Jena 1910. p. 457—474).

19 M. Wheldale: Über die Bildung des Anthocyans (Journ. of genetics. 1911. vol. 1. p. 133—158. — Nach dem Referat in „Naturw. Rundschau“. Braunschw. 1911. 26. Jahrg. Nr. 36 u. 37.).

20 F. Czapek: Neuere Literatur über das Chlorophyll (Sammelreferat in „Zeitschr. f. Botanik“. 3. Jahrg. Jena 1911. 1. Heft. S 43 ff.).

21 C. Wehmer: Die Pflanzenstoffe. Jena 1911.

22 E. Abderhalden: Biochemisches Handlexikon. VI. Bd. Berlin 1911 (Darin: A. Chlorophyll S. 1—23. Von R. Willstätter. B. Übrige Pflanzenfarbstoffe S. 23—187. Von H. Rupe und H. Altenburg).