

Spektroskopische Untersuchungen

von

Pilzfarbstoffen

von

Dr. Ewald Bachmann,
Realgymnasialoberlehrer.

Wissenschaftliche Beilage zu dem Programme des Gymnasiums und Realgymnasiums zu Plauen i. V.

Ostern 1886.



Plauen i. V.

Gedruckt bei Moritz Wieprecht.
1886.

1886. Prgr.-Nr. 501.

9pe
1 (1886)

972, 11⁶



Ein Kennzeichen der neueren wissenschaftlichen Botanik ist die grosse Vorliebe, mit der sie sich der Erforschung der Kryptogamen, insbesondere der Pilze, zugewendet hat. Die ausserordentliche Mannigfaltigkeit, durch welche sich die genannte Klasse der Sporenpflanzen weniger in anatomischer, als vielmehr in morphologischer und biologischer Hinsicht auszeichnet, rechtfertigt eine Bevorzugung, welche sonst den Tadel der Einseitigkeit verdienen würde. Um so befremdlicher muss es erscheinen, dass die Pilzfarbstoffe bisher völlig vernachlässigt worden sind, während die Untersuchung der in den Samenpflanzen enthaltenen Pigmente, des Chlorophylls und der Blütenfarbstoffe, schon vor langer Zeit begonnen hat und jetzt mit erneutem Eifer betrieben wird. In dem letzten Jahrzehnt ist eine Reihe der wertvollsten Schriften über die chemische Beschaffenheit der erwähnten Farbstoffe, sowie die Morphologie ihrer Träger*) erschienen. Auch in den Algen sind bereits mehrere wohl charakterisierte Pigmente in ziemlich allgemeiner Verbreitung nachgewiesen worden. Nur für die der Pilze, die an Farbenpracht und Farbenreichtum hinter den Blütenpflanzen nicht zurückstehen, ist bisher fast nichts geschehen. Zwar weist die botanisch-chemische Litteratur neben älteren auch einige Publikationen neueren Datums auf, die sich mit diesem Gegenstand beschäftigen. Allein mit einer gewissen Vollständigkeit sind bis dato nur die chromogenen Bakterien untersucht worden, von anderen Pilzen aber bloss solche, welche durch ihre pharmakognostische Verwendbarkeit (Mutterkorn) oder ihre giftigen Eigenschaften (Hexenpilz) oder endlich durch eine auffällige äussere Erscheinungsform (die die Grünfäule des Holzes verursachende *Peziza aeruginosa*) die Aufmerksamkeit früh und in besonders hohem Grade auf sich gelenkt hatten. Sehr bemerkenswert ist in dieser Hinsicht auch, dass bloss zwei Pilzfarbstoffe praktische Verwendung finden, Lakmus und Orseille.***) Wie unvollständig unsere Kenntnis von den Pigmenten der Pilze heutigen Tages noch ist, zeigen die Litteraturübersichten in Husemann und Hilger, Die Pflanzenstoffe, Berl. 1882. 2. Aufl. Bd. I, p. 243, 260, 279 ff. und in De Bary, Vergleichende Morphologie und Biologie der Pilze, Mycetozoen und Bacterien, Leipz. 1884. p. 17, 451. Indem ich bezüglich der älteren Litteratur auf diese beiden Werke verweise, begnüge ich mich damit, diejenigen Schriften über Pilzfarbstoffe einzeln anzuführen, welche in den letzten Jahren erschienen sind:

Neelsen, Studien über die blaue Milch (in Beitr. zur Biol. d. Pfl. von Ferd. Cohn, Bd. III., Heft 1, p. 187 ff) wendet sich gegen die von Erdmann ausgesprochene Ansicht, dass der durch *Bacterium syncyanum* (Ehrbg) Schröter hervorgebrachte blaue Farbstoff mit Triphenyl-Rosanilin, einem blauen Anilinfarbstoff, identisch sei***) und beschreibt die chemischen Reaktionen und das spektroskopische Verhalten des ersteren.

*) Die meisten Farbstoffe der höheren Pflanzen sind an organisierte, rundliche oder spindelförmige Protoplasmakörper gebunden, die man allgemein Träger, Chromatophoren nennt und nach ihrem Pigment in Chloro- und Chromoplastiden einteilt.

***) Lakmus und Orseille werden aus mehreren Flechten gewonnen, scheinen demnach ein überragendes Beispiel zu sein. Nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse aber müssen die Flechten dem System der Pilze eingeordnet werden. Grösstenteils gehören sie zu den Disco- und Pyrenomyceten, einige, wie man seit 1881 weiss, auch zu den Basidiomyceten.

****) Schon vorher ist von anderer Seite, besonders durch Helm (Arch. Pharm. 1875, 19—24) die Anilinnatur des roten in *Micrococcus prodigiosus* Cohn enthaltenen Farbstoffs angefochten worden (vgl. Hilger und Husemann, Die Pflanzenstoffe. Bd. I. p. 279).

In dem schon früher mehrfach untersuchten Hexenpilz (*Boletus luridus* Schaef.) hat **Böhm**, Chemische Bestandteile von *Boletus luridus*, Baumwollensamen- und Buchensamenpresskuchen (Ges. z. Beförd. d. gesamt. Nat.-Wissensch. zu Marburg; Arch. Pharm. [3] XXII, 159), nach einem Referat im Chem. Centralblatt, XV. Jahrg. 1884, p. 463 einen krystallisierenden Farbstoff von rubinroter Farbe nachgewiesen, welcher in wässriger Lösung stark sauer reagiert, die Phenolreaktion mit Eisenchlorid giebt und auf Zusatz von kleinen Mengen Natrium carbonicum dieselben Farbenveränderungen zeigt, wie sie auf der frischen Bruchfläche des Hexenpilzes zu beobachten sind.

Sehr wertvolle Beiträge zur Chemie der Flechtensäuren, unter denen ja einige die charakteristische Färbung der sie erzeugenden Pflanzen bedingen, (*Chrysophan*-, *Vulpinsäure* u. a.) liefert **Schwarz, Dr. Frank**, Chemisch-botanische Studien über die in den Flechten vorkommenden Flechtensäuren (Beitr. zur Biologie d. Pfl. von Ferd. Cohn, Breslau, Bd. III, Heft 2, p. 249 ff). Ausser den besten Gewinnungsweisen und den chemischen Eigenschaften der betreffenden Substanzen, werden besonders auch solche Reaktionen ausführlich beschrieben, welche mit einfachsten Mitteln die schnellste Erkennung der Säure ermöglichen und darum die Beachtung des Botanikers, insbesondere des Lichenologen verdienen, aber auch in jedem Hilfsbuch oder Leitfaden für botanische Mikroskopie zu finden sein müssten.

Rosoll, Beiträge zur Histochemie der Pflanzen (Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. zu Wien, Math.-naturw. Cl. Bd. LXXXIX, 1. Abth. p. 137), giebt die Beschreibung des gelben, in den Bechern von *Peziza aurantia* Oeder enthaltenen Farbstoffs, den er *Pezizin* nennt. Er ist in Form von Öltröpfchen in den Paraphysen, nicht in den Sporenschläuchen enthalten; ein gleiches Verhalten konstatierte Verf. auch für *Peziza convexula* Pers. Über den gelben, grün fluoreszierenden Farbstoff von *Panus stipticus* Fr. giebt er nur einige Notizen. Eine Ergänzung der Angaben Rosoll's über das gelbe Pigment von *Peziza aurantia* Oeder bietet folgende Schrift: **Stewart, Ch. G.**, Notes on Alkaloids and other substances that have been extracted from fungi (*Grevillea* XII, p. 44—49); denn sie enthält die Beschreibung des Spektrums dieses, aber auch einiger anderer Pilzfarbstoffe.

Endlich muss noch ein Artikel erwähnt werden, der mir leider nicht zugänglich war, nämlich **Weiss, Adolf**, Über die Fluorescenz der Pilzfarbstoffe (Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. zu Wien. Math.-naturw. Cl. Jahrg. 1885. Maiheft).

In der zweiten Auflage der Rabenhorst'schen Pilzflora (herausgegeben von Winter) sind, soweit sie bis jetzt erschienen ist*), für Deutschland, Östreich und die Schweiz nahe an 4000 verschiedene Spezies beschrieben. Die Farbstoffe aber kennt man nur von einer verschwindend kleinen Anzahl, nämlich (Schizomyceten und Flechten nicht mit gezählt) von

<i>Paxillus atrotomentosus</i> Fries	untersucht von	Thörner
<i>Aethalium septicum</i> Fr.	„	Reinke und Rodewald,
<i>Polyporus purpurascenz</i> Pers.	„	Stahlschmidt.
<i>Boletus luridus</i> Schaef.	„	Phipson, Cuigni, Böhm.
<i>Claviceps purpurea</i> Kühn	„	Dragendorff.
<i>Clavaria fennica</i>	}	„
<i>Helvella esculenta</i> Pers.		
<i>Arcyria punicea</i> Pers.	}	„
<i>Agaricus muscarius</i> L.		
<i>Russula integra</i> L.		
<i>Peziza sanguinea</i> Pers.	}	„
<i>Peziza aurantia</i> Oeder		
<i>Panus stipticus</i> Fr.	„	Rosoll.

Es ist infolge dessen nicht bekannt, ob die Klasse der Pilze Farbstoffe von allgemeiner Verbreitung besitzt, ob sie vielleicht sogar das eine oder andere Pigment mit den chlorophyllführenden Pflanzen gemein hat, oder ob sich die Pilze, wie in morphologischer und biologischer, so auch in chemischer Beziehung durch unübersehbare Mannigfaltigkeit vor den höheren Pflanzen auszeichnen. Auf diese Fragen eine Antwort zu finden, das ist die Aufgabe, die sich Verf. in dieser Arbeit gestellt hat.

*) Der erste Band umfasst die Schizomyceten, Saccharomyceten und Basidiomyceten, der bisher herausgegebene Teil des zweiten Bandes hat die ersten Ordnungen der Ascomyceten gebracht.

Der Gedanke, dass in der Klasse der Pilze Pigmente von grösserer Verbreitung vorkommen, enthält an sich nichts Unwahrscheinliches; er wird noch plausibler, wenn man bedenkt, dass das System der Agaricineen in erster Linie auf die Sporenfarbe gegründet ist. Es steht allerdings nicht zu erwarten, dass den neun Sporenfärbungen*), welche in der Regel unterschieden werden, auch neun differente Pigmente zu Grunde liegen. Denn nach den Erfahrungen, die man an anderen gefärbten Pflanzenteilen gemacht hat, genügen sehr wenig Farbstoffe, um durch verschiedene Grade der Konzentration, vor allem aber durch Kombination eine reiche Fülle von Färbungen hervorzubringen. Meinem ursprünglichen Plane aber, die verschiedenen Sporenpigmente darzustellen und chemisch zu untersuchen, stellten sich mehrere Hindernisse entgegen. In erster Linie war es bei der Kürze der mir zugemessenen Zeit schwierig, das Material in dem Umfange zu beschaffen, wie es für eine vergleichende Studie dieser Art erforderlich gewesen wäre. Sodann liessen sich, wie freilich von vornherein zu erwarten stand, die Sporenpigmente wegen der ausserordentlichen Widerstandsfähigkeit der Sporenmembranen gegen allerlei Reagentien mittelst der gebräuchlichen Lösungsmittel nicht ausziehen. Deshalb an der Möglichkeit einer Untersuchung der Sporenfarbstoffe überhaupt zu zweifeln, wäre jedoch zu weit gegangen. Denn nach meinen Erfahrungen machen bei einzelnen Hutpilzen die Lamellen genau dieselben Farbenwandlungen durch wie die Sporen selbst, führen also ohne Zweifel das gleiche Pigment und geben dasselbe an Wasser, Alkohol und andere Lösungsmittel ab. Bestätigt sich das auch an anderen Pilzen, was unschwer zu konstatieren sein würde, so ist auch die Frage nach der Natur der Sporenpigmente lösbar.

Die Aufgabe, die ich mir gestellt habe, schliesst eine erschöpfende chemische Untersuchung der in den Fruchträgern der Pilze enthaltenen löslichen Farbstoffe aus. Ich verkenne aber nicht, dass das letzte und höchste Ziel unbedingt das ist, die einzelnen Pilzpigmente, so viele es auch seien, in chemischer Beziehung vollständig kennen zu lernen. Das nächste Ziel jedoch ist ein ganz andres, nämlich das, gewisse, besonders charakteristische Reaktionen aufzusuchen, nach diesen die verwandten Pigmente zusammenzustellen, so einen allgemeinen Überblick über dieselben und damit die Grundlage für die Detailforschung zu schaffen. Keine Methode eignet sich hierzu besser als die spektralanalytische. Schon wiederholt ist das Spektroskop mit gutem Erfolg zur Unterscheidung und Identifizierung von Farbstoffen, deren chemische Natur dunkel war, benutzt worden. Ferner gestattet die Feinheit der spektroskopischen Reaktionen, auch solche Farbstoffe mit in den Bereich der Untersuchung zu ziehen, welche, wie z. B. die Bakterienpigmente, in wägbarer Menge nicht gewonnen und darum mit den sonst üblichen Mitteln der chemischen Analyse nicht untersucht werden können. Dies der Grund, weshalb ich meine botanisch-chemischen Untersuchungen spektroskopische genannt habe, nicht als ob ausschliesslich das spektroskopische Verhalten der Pilzpigmente studiert worden wäre, sondern bloss, weil dasselbe in den Vordergrund der Untersuchung gestellt und für die Wiedererkennung und Unterscheidung der Farbstoffe sozusagen als Orientierungspunkt benutzt worden ist, ohne dass hierbei andere chemische Reaktionen vernachlässigt worden wären.

Während den Chemiker die chemische Natur der Pigmente allein interessiert, kommt es dem Botaniker noch auf andere Punkte an, insbesondere darauf, in welchem Teil der Pilzzelle die färbende Substanz ihren Sitz hat, ob sie Inhaltsbestandteil ist, die Membran durchtränkt oder endlich dieser äusserlich als Exkret aufsitzt. In zweiter Linie forscht er auch nach denjenigen Reaktionen, die man einem allgemein eingeführten Sprachgebrauche nach mikrochemische nennt. Diese Fragen lassen sich nur durch mikroskopische Untersuchung der gefärbten Pilzteile beantworten. Demnach zerfällt meine Arbeit in zwei Teile, deren erster den mikroskopischen Befund darstellt, während der zweite die Ergebnisse der spektroskopisch-chemischen Untersuchung enthält.

*) Nach einer der bereits erwähnten Rabenhorst'schen Pilzflora beigegebenen kolorierten Tafel sind dies: rosa, rostrot, ocher gelb, gelbbraun, rostbraun, braun, braunpurpurn, schwarzpurpurn, schwarz.

I. Mikroskopischer Befund.

Eine vollständige Zusammenstellung alles dessen, was bisher durch mikroskopische Untersuchung der Pilze über deren Farbstoffe bekannt geworden ist, findet sich in de Bary, Vergleichende Morphologie und Biologie der Pilze, Mycetozoen und Bacterien. Das Resultat, zu dem der Verfasser dieses berühmten Werkes kommt, lässt sich kurz dahin zusammenfassen, dass die den Pilzen eigenen Pigmente „wenn nicht ausschliesslich, so doch ganz vorherrschend“ entweder Inhaltsbestandteile bilden oder in die Membranen eingelagert sind. Im ersteren Falle sind sie, wie die Sporen der Rostpilze zeigen, an Fette oder fettähnliche Inhaltskörper gebunden. „Man kann,“ so sagt de Bary auf Seite 15 seines Handbuchs, „jedemfalls ohne grosse Übertreibung sagen, dass alle nicht der ersteren Kategorie angehörigen eigenen Pilzfärbungen von der spezifischen Farbe der Membranen herrühren.“ Trotz so bestimmter Äusserungen, noch dazu von solcher Seite, eine mikroskopische Untersuchung der Pilzfarbstoffe zu unternehmen, muss sehr gewagt erscheinen; und in der That fand ich die Angaben de Bary's in der Hauptsache bestätigt. Dennoch bedarf obiger Satz in mehrfacher Hinsicht einer Vervollständigung: Die charakteristische Färbung einiger Pilze rührt nämlich von einem Exkret her, welches nicht in, sondern auf der Zellhaut zur Ablagerung gekommen oder in Interzellularräume abgesondert worden ist. Doch will ich hierauf keinen Wert legen; denn auch de Bary spricht (l. c. p. 11) von Körpern, welche der Membran aufgelagert oder in die Interstitien von Hyphengeflechten eingelagert sind. Als solche Körper nennt er harzartige Ausscheidungen, Flechtensäuren und vor allem Calciumoxalat, aber nicht ausdrücklich Farbstoffe. Allein unter den harzartigen Hyphenbekleidungen sind offenbar verschiedene, deren Harznatur nicht sicher ist, sondern die (Eurotium, vielleicht auch Pycnidien und Chaetomium) einen Farbstoff von unbestimmter Konstitution darstellen, der nur äusserlich einem Harze gleicht.

Sodann tritt der Farbstoff als Inhaltsbestandteil nicht nur in den von de Bary (l. c. p. 8) angeführten Pilzen*) auf, sondern auch bei den Polyporeen und Agaricineen, denen man bisher nur Membranfarbstoffe zugeschrieben hat; durch ausgedehntere Untersuchungen werden sich ohne Zweifel noch mehr Beispiele dieser Art auffinden lassen. Vor allem aber ist der Farbstoff in den hierher gehörigen Pilzen nicht, wie bei den Uredineen, Tremellinen, Pezizen u. s. w. an einen Fettkörper gebunden.

a) Als Exkret findet sich das Pigment bei *Paxillus atrotomentosus* Batsch, *Agaricus armillatus* Fries und *Lenzites saepiaria* Fries. Über den Farbstoff des Sammetfusses (*Paxillus atrotomentosus*) besitzen wir bereits eine vorläufige Mitteilung von Thörner, welche jedoch rein chemisch gehalten ist. Das krystallisierte Pigment, das kein Harz, sondern ein Dioxychinon ist, findet sich sowohl in dem Fleische, als auch in dem sammetartigen Überzuge des Stieles. Dieser Überzug wird von Haaren gebildet, deren jedes aus zahlreichen, büschelweise verbundenen, langen, farblosen Hyphen besteht. Unter dem Mikroskop erscheinen die Hyphenbüschel braun gefleckt und zwar von Farbstoffkrystallen, die den Membranen äusserlich aufliegen, die Hyphen allem Anschein nach mit einander verkleben und im dunklen Gesichtsfeld des Polarisationsapparats mit goldgelber Farbe leuchten. Das Fleisch des Stieles weist in seinem verfilzten Gewebe zahlreiche rundliche Lücken auf, welche mit einem grauen oder gelblichen, grobkörnigen Stoff erfüllt sind, der auch krystallinische Beschaffenheit hat. Bemerkenswert ist, dass diese krystallinischen Massen bloss im frischen Bruche des Pilzes farblos sind, aber schon bei eintägigem Liegen an der Luft braun bis schwarz werden. Damit ist eine Vermutung Thörners bestätigt, welcher wörtlich sagt: „Dass dieser Farbstoff (der braune, das Chinon) in sehr grosser Menge schon als solcher in dem Schwamm enthalten ist, möchte ich bezweifeln; ich glaube eher annehmen zu dürfen, dass das Chinon fertig gebildet nur an der Oberfläche des Schwammes, besonders im Hute als färbendes Medium vorkommt, im Innern, im Fleisch des Schwammes hingegen noch als ein entsprechendes Hydrochinon enthalten ist, welches dann beim Verarbeiten des Pilzes, beim Extrahieren mit Äther

*) Angeführt werden „Uredineen, Tremellinen, *Stereum hirsutum*, *Sphaerobolus*, *Pilobolus*, viele Pezizen w. *P. aurantia*, *fulgens* etc. etc.“ In den beiden etc. können zwar noch viele Pilze stecken, doch dürften gerade Polyporeen und Agaricineen nicht mit darin zu suchen sein.

durch den Sauerstoff der Luft weiter oxydiert wird.“ Thörner ist jedoch im Irrtum, wenn er annimmt, dass die Oberfläche des Hutes der Hauptsitz des Chinons sei, wozu ihn wahrscheinlich die dunkelbraune Farbe der Haut verführt hat. Diese verdankt ihre Färbung einem Membranfarbstoff, der mit dem Exkrete gar nichts gemein hat. Nur einzelne Hyphen der Haut, welche die anderen an Länge überragen und bündelweise verwachsen sind, führen auf ihrer Aussenfläche die dunkeln Krystallblättchen des Chinons. Dasselbe ist mikrochemisch daran zu erkennen, dass es bei Hinzufügung von Ammoniakliquor, stark verdünnter Kali- oder Natronlauge augenblicklich mit grünbrauner Farbe gelöst wird.

Auch *Agaricus* (Subgen. *Telamonia*) *armillatus* Fries, der geschmückte Gürtelfuss, führt einen krystallisierten Farbstoff. Derselbe bildet die zinnoberroten Ringe um den Stiel und einzelne, meistens randständige Flecken auf der Haut des Hutes. Diese verdankt ihre braune Färbung einem Membranfarbstoff. Tangentialschnitte von einem der roten Gürtel des Stieles lassen, zumal bei vorsichtigem Zerzupfen des Präparates, deutlich erkennen, dass das Pigment den farblosen Wänden der nicht allzu engen Hyphen in Form von unregelmässig gestalteten Splitterchen und Blättchen aufliegt, also ein unzweifelhaftes Exkret ist. Es gehört jedoch keineswegs zu den Harzen, sondern ist höchst wahrscheinlich ein Anthrazenderivat. Mikrochemisch ist es von dem Exkret des Sammetfusses scharf unterschieden; denn es löst sich nicht in Alkohol und Äther, wie jenes, sondern nur in alkoholischer oder wässriger Alkalilösung und nimmt dabei rotviolette Färbung an; nach kurzer Zeit geht diese Farbe freilich in ein dunkles Gelb über.

Streng genommen dürfte einer Beschreibung von *Lenzites saepiaria* Fries hier, wo von Farbstoffen die Rede sein soll, kein Plätzchen eingeräumt werden. Denn das dunkelbraune Exkret, welches sich auf den Zellwänden findet, ist ein echtes Harz, eine Harzsäure. Es möge mir trotzdem gestattet sein, im Anschluss an die vorhergegangenen Beispiele und zur Erweiterung unserer anatomischen Kenntnisse von den Pilzen, die histologischen Verhältnisse des genannten Pilzes kurz auseinanderzusetzen. In der Hauptsache rührt die dunkelbraune Färbung von *Lenzites saepiaria* von einem Membranfarbstoff her. Allein den gelbbraunen Wänden der feinfädigen, locker verfilzten Hyphen sitzen an zerstreuten Punkten dunklere, undurchsichtige Kügelchen oder Körnchen gruppenweis auf. Die Stellen, wo die Harzansammlungen den Zellen aufsitzen, sind an jedem Schnitte von genügender Dünne an den schwarzen Flecken leicht kenntlich, welche in grosser Zahl durch das gelbbraune Pilzgewebe verstreut sind. Die Interstitien werden von den Harzansammlungen in der Regel nicht völlig ausgefüllt. Von alkoholischer oder wässriger Kali- oder Natronlösung wird das Harz sehr schnell und mit dunkel olivengrüner Farbe gelöst. Es hinterlässt dabei keinen Rückstand; nach dem Auswaschen des Präparats mit Wasser sind nur noch die Hyphen sichtbar.

Mehr als zwei Pilze, die durch ein Exkret gefärbt sind, habe ich nicht entdeckt, bin jedoch überzeugt, dass sich bei sorgfältiger Prüfung eine weit grössere Anzahl auffinden lassen wird. Aber auch wenn ich mich in dieser Hoffnung getäuscht sehen sollte, müsste eine dritte Art des Auftretens der Pilzfarbstoffe in der Zelle unterschieden werden, eine Art, die bei den Flechten schon längst bekannt ist. Denn alle Laub- und Strauchflechten, welche ihre Färbung einer sogenannten Flechtensäure verdanken, enthalten dieselbe niemals im Lumen oder in der Zellwand, sondern der letzteren auf der Aussenfläche angelagert.

b) Zu den Membranfarbstoffen gehören alle Pigmente, welche die rote, braune oder braunrote Färbung der Apothezien vieler, wenn nicht aller Flechten bedingen. In den roten Köpfchen der Scharlachflechte, *Cladonia coccifera* Hoffm., die ich gründlich untersucht habe, sind die Membranen der Paraphysen, nicht der Sporenschläuche, von der Oberfläche des Köpfchens bis etwa zu einem Drittel ihrer Länge mit dem rötlichen Farbstoff gleichmässig imprägniert, der dieser Flechte ihren Namen verschafft hat. Zwar trägt die Oberfläche des Apotheziums auch kleine Krystalle der blaugelben Usninsäure; doch erscheinen dieselben unter dem Mikroskop völlig farblos und tragen zur Färbung des Köpfchens nichts bei. Mit Wasser, Alkohol und Äther lässt sich der Farbstoff aus den Präparaten nicht ausziehen, er löst sich aber sofort auf, wenn man zu einem in Wasser liegenden Präparat einen Tropfen Ammoniakliquor fliessen lässt. Die Lösung tritt mit tief karmoisinroter Farbe aus den Membranen heraus, zieht sich aber auch tiefer in das Gewebe hinein, so dass nach mehrstündigem Liegen die Schlauchschicht und selbst das unter dieser befindliche Gewebe teilweise rotgefärbt erscheint. An den dünnsten Stellen feiner Schnitte werden die roten Spitzen der Paraphysen durch die Ammoniaklösung in kurzer Zeit völlig entfärbt. Nicht bei allen Pilzen lässt sich mit solcher Sicherheit wie bei *Cladonia coccifera* die Zellhaut als

Sitz des Pigments ermitteln. Vielmehr gelingt das nur da, wo die Membranen eine gewisse Dicke besitzen und sehr intensiv gefärbt sind, wie im Stiel von *Marasmius scorodoni* Fries oder in der Peritheziumwand von *Nectria cinnabarina* Tode, deren weitmaschiges Pseudoparenchym intensiv gelbrot gefärbte Wände hat. Bei der Untersuchung der Konidienform des letzteren Pilzes dagegen lässt das Mikroskop vollständig im Stich. Dicke Schnitte durch die zinnberroten Polster haben zwar unter dem Mikroskop einen rötlichen Schein, es ist jedoch unmöglich zu erkennen, in welchem Teil der Zelle das Pigment seinen Sitz hat. Noch weniger gelingt das an dünnen Schnitten, weil diese wegen der ausserordentlichen Enge der Hyphen und der Kleinheit der Sporen völlig farblos erscheinen, obgleich sie, nach dem chemischen Verhalten zu schliessen, einen roten Farbstoff in reichlicher Menge enthalten müssen. Genau so verhalten sich *Agaricus seminudus* Lasch. und *Lactarius pubescens* Fries mit ihren lichtfleischroten Hüten, die an Alkohol einen gelben Farbstoff abgeben, diesen aber in so geringer Menge enthalten, dass die Hyphen der Hutoberfläche bei mikroskopischer Betrachtung gleichfalls keine Färbung zeigen, obgleich sie ziemlich weit und bei *Agaricus seminudus* sogar blasig aufgetrieben sind. In den kugeligen Hyphenenden ist das vakuolenreiche Protoplasma deutlich von der dünnen Membran zu unterscheiden, wäre der Farbstoff Inhaltsbestandteil, etwa im Zellsaft gelöst, so müsste der Inhalt in Anbetracht der Weite der Zellen gefärbt erscheinen. Ich schliesse daraus, dass er die Membranen imprägniert. Eine Mittelstellung zwischen diesen beiderlei Pilzen, denen mit deutlich gefärbten Hyphenwänden und denen, die unter dem Mikroskop farblos aussehen, nehmen diejenigen ein, deren Haut aus einem intensiv gefärbten Gallertfilz besteht. Ein solcher, d. h. ein dicht verfilztes Hyphengeflecht mit gallertartig aufquellenden Wänden findet sich z. B. bei *Russula integra* L., *R. alutacea* Pers., *R. emetica* Fries, *R. aurata* With., *R. foetens* Pers., *Hygrophorus conicus* Scop., *H. puniceus* Fries, *H. coccineus* Schaeff. u. v. a. Die gelatinöse Haut besteht aus zwei Schichten, einer äusseren farblosen und einer dickeren, inneren, gefärbten. In ungequollenem Zustand, also in Alkohol oder einem anderen wasserentziehenden Medium liegend, erscheint die pigmentführende Schicht völlig strukturlos; aus einer gleichförmigen Masse treten einzelne feine, dunkle Striche, die Andeutungen der Zellenlumina, hervor. Bei Zusatz von Wasser oder konzentrierter Chlorallösung quillt die Haut rasch auf und zeigt nun ihre zellige Struktur sehr deutlich, ist aber auch farblos geworden; denn der Farbstoff wird von dem Wasser aufgelöst und fortgeführt, und zwar, noch bevor die Gallertschicht soweit aufgequollen ist, dass man ihren anatomischen Bau zu erkennen vermag. Trotzdem spricht das Bild, welches ein in Alkohol liegender Schnitt bietet, mehr dafür, dass der Farbstoff in die Zellhäute eingelagert, als dass er Inhaltsbestandteil ist. Aber noch ein anderer Umstand spricht dafür. Verhindert man nämlich bei *Russula foetens* das vollständige und zu rasche Aufquellen durch Einbetten des Schnittes in eine konzentrierte Salzlösung, so kann man stellenweise einzelne Hyphen zu sehen bekommen, von denen nur die äusseren Membranschichten zu einer farblosen Gallerte aufgequollen sind, während die innerste, weniger quellbare Schicht noch deutliche Gelbfärbung erkennen lässt. Weit besser lässt sich das an *Paxillus involutus* beobachten, dessen Haut aus weiten Zellfäden zusammengesetzt ist. Die Membranen haben mittlere Dicke und bestehen aus zwei Schichten, einer inneren, dichteren, bräunlich gefärbten und einer weniger dichten, die bei Zusatz von Wasser stellenweise zu warzenartigen Höckern von verschiedener Grösse aufquillt. Dieselben verlieren beim Aufquellen ihren Farbstoff, den die dichtere Membranschicht länger festhält. Der Inhalt ist farblos. Was bei *P. involutus* nur mit einer Schicht der Zellwand geschieht, geht bei den *Russula*- und *Hygrophorus*-arten mit der ganzen Membran vor sich. So gut im ersten Fall der Farbstoff die innere und die äussere Schicht imprägniert, ebenso gut wird er im zweiten Fall die ganze Zellwand durchtränken. Ähnlich verhält es sich mit *Gomphidius viscidus* L. Die unter dem farblosen Gallertfilz liegende pigmentführende Schicht führt aber zweierlei Hyphen. Die einen sind dickwandig, lassen kein Lumen erkennen und haben fast den Habitus von Bastfasern. Die anderen sind dünnwandig, weit, führen reichlich einen körnigen Inhalt, der gleich den Membranen völlig farblos erscheint. Die bastähnlichen Hyphen jedoch sehen, verglichen mit den weit zahlreicheren farblosen, rötlich aus, von einem Pigment, das notwendigerweise in den Zellwänden enthalten sein muss. Von ihnen allein kann die dunkle Färbung des Hutes nicht hervorgebracht werden, weil ihrer viel zu wenig sind. Darum muss derselbe Farbstoff auch in den weiten Zellfäden enthalten sein. Sollte er bei diesen in einem andern Teil der Zelle zu suchen sein, als bei den dickwandigen Hyphen? Ähnliche Verhältnisse fand ich auch in dem Hut von *Cantharellus cibarius* Fries. — Trotz alledem muss ich zugeben, dass es mir bei vielen Pilzen, z. B. bei dem violetten

Cortinarius violaceus und seinen gleichgefärbten Verwandten, dem schönen *Agaricus laccatus*, dem kornblumenblauen *Agaricus chalibaeus* und anderen nicht gelungen ist, mit Hilfe des Mikroskops nachzuweisen, in welchem Teil der Pilzzellen der Farbstoff seinen Sitz hat.

c) Der Farbstoff ist Inhaltsbestandteil: Dass viele Pilze, besonders aber die Uredineen, Tremellinen, viele Pezizen u. a. gefärbte Inhaltsbestandteile haben, ist längst bekannt. Als Träger dient eine fettartige Substanz, welche bei den Rostpilzen die Sporen, bei den Pezizen die Paraphysen in Form von verschiedenen grossen Kügelchen erfüllt. Die Blaufärbung durch konzentrierte Schwefelsäure, die Grünfärbung, die auf Zusatz von Jodjodkalium erfolgt, charakterisiert diese Farbeinschlüsse mikrochemisch. Die von mir untersuchten Spezies der Gattung *Peziza*, nämlich *P. bicolor* Bull. und *P. scutellata* L. führen das Pigment freilich nicht bloss in den Paraphysen, sondern auch noch in einer, resp. zwei Schichten des unter der Schlauchschicht befindlichen Gewebes. Doch sind die gefärbten Kügelchen hier so klein, dass sie einzeln als solche nicht erkannt werden können, sondern nur aus der gelbroten Färbung der betreffenden Regionen auf ihr Vorhandensein geschlossen werden muss. Sehr schwer ist es auch, die Fettkügelchen in *Baeomyces roseus* Pers. zu unterscheiden. Die rötliche Färbung der Köpfchen dieser Flechte rührt nämlich, was meines Wissens bisher noch nicht bekannt war, von orangefarbigem Öltröpfchen her, mit welchen die Paraphysen erfüllt sind. Wegen der Enge der gedrängt stehenden Saftfäden sind jedoch die in ihnen enthaltenen Tröpfchen so klein, dass sie selbst bei Anwendung einer sehr starken Vergrösserung kaum erkannt werden können. Versetzt man aber die Schnitte, die gar nicht einmal sehr dünn zu sein brauchen, mit einer konzentrierten Lösung von Chloralhydrat, so quellen sie stark auf, die Fettröpfchen treten aus den angeschnittenen Saftfäden heraus und vereinigen sich zu Kügelchen, die denen in den Uredineensporen an Grösse mindestens gleich kommen. Lässt man konzentrierte Salzsäure zufließen, so sammeln sich in der Umgebung der Präparate ausser rotgelben auch farblose Tropfen an, welche letzteren wahrscheinlich aus den Sporen stammen.

Die oben erwähnten mikrochemischen Reaktionen gelingen bei den Pezizen sehr leicht. Sowohl durch Schwefelsäure, als auch durch konzentrierte Salpetersäure wird deren ölige Schlauchschicht blau, von Jodjodkalium grün gefärbt. Die schöne, blaue Färbung, die auf Zusatz von Salpetersäure eintritt, geht sehr schnell in eine grüne und endlich in völlige Entfärbung über. Durch rauchende Salzsäure wird der Farbstoff nicht verändert. Diese Beobachtungen stehen im Widerspruch mit dem, was de Bary (l. c. p. 8) sagt, dass nämlich bloss die Uredineen und *Pilobolus*arten diese Reaktionen zeigten, nicht aber die anderen a. a. O. genannten Pilze, also auch nicht die Pezizen. Wie sich die namentlich aufgeführte *P. aurantia* verhält, kann ich nicht entscheiden. Rosoll spricht nur von einer durch Salpetersäure bewirkten Grünfärbung. Die unter der Schlauchschicht der Becher befindlichen rotgelben Regionen geben allerdings die verlangten Reaktionen nicht, ebensowenig die Schlauchschicht von *Baeomyces roseus* trotz ihres überaus reichen Gehalts an rotgelben Öltröpfchen. Diesen deshalb die Reaktionsfähigkeit völlig absprechen zu wollen, wäre verfehlt, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird. Man erhält die Färbungen sehr schön, wenn man den Farbstoff mit Äther auszieht, verdunsten lässt und nun den Verdunstungsrückstand, der eine rotgelbe, fettartige Masse darstellt, mit den betreffenden Reagentien versetzt. In dieser Beziehung verhält sich der Verdunstungsrückstand von *Baeomyces* nicht anders, als ein solcher von irgend einem Rostpilz. Ist so die Reaktionsfähigkeit des Pigments unserer Flechte bewiesen, so erübrigt nur noch, zu erklären, warum die Reaktionen an den Schnitten unter dem Mikroskop ausbleiben: Ausserordentliche Kleinheit der Öltröpfchen ist das gemeinsame Merkmal derjenigen Gewebe, in welchen die Farbenveränderungen nicht bemerkt werden. In der Kleinheit dieser Tropfen kann demnach bloss der Grund hierfür gesucht werden. Je kleiner aber eine Kugel verglichen mit einer anderen ist, desto grösser ist verhältnismässig ihre Oberfläche, je grösser diese ist, desto mehr Angriffspunkte findet das Reagenz, desto energischer ist seine Einwirkung, desto schneller verläuft die Reaktion; der Übergang aus dem ersten Stadium (Bläuung) in das letzte (Entfärbung) erfolgt so schnell, dass dem Beobachter das erste entgeht.

Zu den Inhaltsbestandteilen gehört selbstverständlich auch der rote Farbstoff in den Milchröhren von *Lactarius deliciosus* L. An dieser Stelle wird auch am besten der gelbe Membranfarbstoff erwähnt, dem die Haut des Hutes ihre Färbung verdankt. Besonders hervorhebenswert ist aber das Vorkommen von farbigen und färbenden Inhaltsmassen in den Hyphen folgender Pilze: *Boletus scaber* Fries, *Hygrophorus hypothejus* Fries, *Russula consobrina* Fries und *Peziza sanguinea* Pers.

Der Kapuziner- oder Birkenpilz (*Boletus scaber*) wird am besten in jugendlichem

Zustand, so lange sein Hut noch rotgelb aussieht, untersucht. Dünne Schnitte durch die Haut lassen dann nach auswärts gerichtete, weite Hyphen mit völlig farblosen Wänden und einem gelben, körnigen Inhalt erkennen, welcher sich auf Zusatz von Wasser schnell löst und dabei durch die Zellwand austritt. Die Präparate dürfen deshalb nur in Alkohol untersucht werden, was überdies den Vorteil hat, dass sich die gefärbten Inhaltmassen etwas von der Zellhaut zurückziehen. Weniger geeignet sind zu dieser Untersuchung Schnitte durch alte, getrocknete Hüte. Um an solchen Präparaten etwas zu sehen, ist es notwendig, sie erst kurze Zeit in konzentrierte Chloral-lösung zu bringen und hierauf in Alkohol. — Die Hüte von *Hygrophorus hypothejus* Fries sind in der Jugend olivenbraun und von einem schleimigen Überzug bedeckt, der aus Gallertfilz besteht. In trockenem Zustande lassen sich aus der Haut leicht sehr dünne Schnitte herstellen, welche, in Alkohol liegend, nichts als eine gelbe, strukturlose Schicht aufweisen, die bei Zutritt von Wasser aufquillt. Dann treten sofort ganz deutlich ziemlich enge Hyphen hervor, von denen sich die gelbbraunen Inhaltmassen scharf abheben. Dieselben füllen das Lumen auf weite Strecken hin vollständig aus und gleichen langen, schwarzbraunen Fäden oder vielzähligen Tropfenreihen. Jedoch sind die Tropfen immer langgestreckt, so als ob sie durch die Enge des Lumens zusammengedrückt wären. Hierdurch und nicht minder durch ihre Farbe unterscheiden sich die flüssigen Farbstoffansammlungen von den ölähnlichen Inhaltsbestandteilen der Uredineen und Pezizeen, noch mehr aber dadurch, dass sie in Alkohol und Äther nicht löslich sind. Selbst bei wochen-langer Einwirkung auf sorgfältig zerkleinerte und im Luftbad getrocknete Haut nahm Äther nichts auf. Demnach können die braunen Pigmentmassen weder zu den Fetten gehören, noch auch an Fette gebunden sein, und damit ist der jetzt allgemein angenommene Satz, dass die farbigen Inhaltsbestandteile der Pilze stets an Fettkörper gebunden seien, hinfällig geworden. *Russula consobrina* Fries besitzt ein ganz ähnliches Pigment, so dass ich kurz darüber hin gehen kann. Alkohol und Äther vermögen es nicht aufzulösen; von Wasser dagegen scheint es leicht aufgenommen zu werden. Das nachdunkelnde Fleisch des Pilzes giebt für sich allein freilich auch einen braunen Farbstoff an Wasser ab. Deshalb muss die Haut vor der Hinzufügung des Wassers möglichst vom Fleisch befreit werden. Welcher Natur die betreffenden Pigmente sind, konnte ich noch nicht ermitteln.

Von *Peziza sanguinea* Pers. hat Schröter*) bereits die Becher auf ihren Farbstoff untersucht. Mir stand nur das Myzel zu Gebote, welches Kiefernholz stark durchwuchert hatte. Das Holz war zum grössten Teil ganz zerfressen und morsch, stellenweis aber auch noch fest und wohl-erhalten, wenn auch blutrot gefärbt. Aus diesen Stellen liessen sich leicht Längs- und Querschnitte herstellen, die folgendes Bild boten. Einige Holzzellen waren vollständig, andere bloss zum Teil mit rundlichen, blutroten Körnchen von amorpher Beschaffenheit erfüllt, ähnlich wie die Rinden-zellen mancher Bäume mit Phlobaphenen. Chloralhydrat nahm allen Farbstoff auf, und nun zeigte sich, dass die vermeintlichen Körnchen die Querschnitte durch Hyphen mit dünnen Wänden und verhältnismässig weitem Lumen waren. Jetzt war das Bild das eines ganz feinmaschigen, zwischen die Wände der Holzzellen ausgespannten Pseudoparenchym. Davon ist vor der Hinzufügung des Lösungsmittels nichts zu sehen, weil die Hyphen mit einem roten Pigment gänzlich erfüllt sind, das auch die Wände der Pilzfäden und Holzzellen färbt. An Schnitten von äusserster Dünne lässt sich sogar verfolgen, wie beim langsamen Zutritt des Lösungsmittels der Farbstoff allmählich aus dem Innern der Hyphen verschwindet und in den Membranen nach und nach Entfärbung eintritt. Demnach sind die histologischen Verhältnisse hier viel klarer, als bei *Peziza aeruginosa* P., von der man noch nicht weiss, ob sie den grünen Farbstoff, der in ihrer Begleitung auftritt, erzeugt, oder ob dieser sich als ein Zersetzungsprodukt des Holzes ohne Zuthun der *Peziza* bildet (vgl. darüber de Bary, l. c. p. 15). Die Beispiele für solche Farbstoffe, die, ohne an Fettkörper gebunden zu sein, Inhaltsbestandteile der Pilzzellen sind, dürften sich leicht vermehren lassen. So gehört wahrscheinlich auch das Pigment von *Peziza echinospora* Karst. und von *Agaricus* (Subgen. *Entoloma*) *griseocyanus* Fries in diese Kategorie, was durch gründliche Untersuchung frischen Materials unschwer entschieden werden könnte.

*) Schröter. Über einige durch Bakterien gebildete Pigmente. (Beitr. zur Biol. d. Pflanzen von Ferd. Cohn. Bresl. I. Bd. 2. Hft. p. 117.)

II. Chemischer Befund.

Die prismatische Analyse der Pilzfarbstoffe wurde mittelst eines Sorby-Browningschen Mikrospektroskops, das aus dem optischen Institut von W. & H. Seibert in Wetzlar stammt, ausgeführt. Die Skalenteile des Messapparats wurden nach den Fraunhoferschen und einigen Metalllinien auf Wellenlängen reduziert. Als Lichtquelle diente ein Argandbrenner. Direktes Sonnenlicht wurde aus naheliegenden Gründen nur benutzt, wo es galt, Absorptionslinien in der rechten Hälfte des Spektrums nachzuweisen. Das Mikrospektroskop wurde in der üblichen Weise anstelle des Okulars einem Mikroskop aufgesetzt, in dessen Tubus Spektralröhren von verschiedener Länge angebracht werden konnten. Es sollen der Reihe nach rote, blaue und violette, endlich gelbrote und gelbe Pigmente besprochen werden.

a) Rote Farbstoffe.

Russula integra L.

Unter den roten Farbstoffen ist der von *Russula integra* wegen der Häufigkeit des Pilzes ein sehr günstiges Untersuchungsobjekt, aber auch ein besonders interessantes, weil er nicht bloss im Hut der genannten Spezies auftritt, sondern ausserdem in 3 anderen *Russula*arten nachgewiesen werden konnte und vermutlich in noch mehreren vorkommt. Er wird am besten aus der zerkleinerten frischen oder lufttrockenen Haut des Hutes durch Ausziehen mit kaltem Wasser gewonnen, welches leider auch grosse Mengen von Pflanzenschleim und anderen wasserlöslichen Substanzen aufnimmt. Durch Alkohol können Schleim und Eiweissstoffe in braunroten Flocken ausgefällt werden. Die vorher trübe, malvenrote Lösung ist nun völlig klar und von rosenroter Farbe. Durch Filtrieren lässt sie sich von dem Niederschlag, welcher auch viel von dem Farbstoff mit niedergerissen hat, trennen. Das Filter färbt sich dabei intensiv rot, giebt aber den grössten Teil des aufgenommenen Farbstoffs an fünfziggrädigen Weingeist ab. Diese Lösung kann mit dem Filtrat zusammengebracht werden und giebt beim vorsichtigen Abdampfen im Wasserbad oder besser beim Verdunsten über Schwefelsäure im Exsiccator eine feste, amorphe, dunkelrote Masse, welche sich in Wasser und verdünntem Weingeist leicht löst, aber unlöslich ist in absolutem Alkohol, in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol. In konzentriertem Zustande lässt die Lösung bloss rotes Licht durch, in stark verdünntem und bei einer Schichtenhöhe von 172 mm auch Orange und Gelb, nämlich alle Strahlen von der Wellenlänge 671 bis 568. Wenn die Schicht nur 50 mm hoch ist, treten zwei Absorptionsbänder im Grün auf, von denen das erste zwischen 577 und 538, das zweite zwischen 525 und 505 liegt; auf der linken Seite des Spektrums beginnt die Absorption schwach bei 677 und steigt bis 714; im Violett ist alles Licht bei 439 ausgelöscht (vgl. Fig. 1). Bei weiterer Verringerung der Schichtenhöhe werden die beiden Bänder schmaler: so liegen sie bei 25 mm zwischen 573 und 537, bez. 523 und 507. Das erste Band ist immer dunkler als das zweite. Schröter*), der das Spektrum des roten Pigments von *Russula integra* bereits, wenn auch nur beiläufig, untersucht hat, spricht nur von einem Absorptionsstreifen. Der Grund dieses Irrtums kann darin liegen, dass er eine zu konzentrierte Lösung analysiert oder zum Ausziehen des Farbstoffs kochendes Wasser benutzt hat, in welchem derselbe leicht eine Zersetzung erfährt. Er ist nämlich in gelöstem Zustand sehr unbeständig, verblasst im Lichte ausserordentlich schnell, im Dunkeln langsam, verändert sich auch in der Siedehitze und wird, mit Chlorwasserstoff angesäuert, schon unter 100° völlig farblos. Der feste Farbstoff aber erhält sich Monate lang unverändert. Die wässerige Lösung fluoresziert prächtig blaugrün.

Durch alle Alkalien und Schwefelammonium wird er sofort, durch Aetzbaryt langsamer hellgelb gefärbt. Diese gelbe Lösung zeigt im Spektralapparat einseitige Absorption des blauen Endes. Mit wenig Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure versetzt, wird die Lösung mehr gelbrot, verliert die Eigenschaft zu fluoreszieren und zeigt die beiden Absorptionsbänder sehr merklich nach rechts verschoben, wie folgende Zahlen beweisen:**)

h 17 mm : 674, 655. I 547—521. II 503—494; 423
h 50 „ „ „ I 551—517. II 507—488;

*) Schröter. Über einige durch Bakterien gebildete Pigmente in Beitr. zur Biologie der Pflanzen, herausg. v. Ferd. Cohn, I Bd. 2. Heft, p. 116.

***) In den Beschreibungen der Spektren soll die erste Zahl immer den Punkt bedeuten, wo völlige Auslöschung des Lichts im Rot stattfindet. Folgen darauf Zahlen, die hinter römischen Ziffern stehen, so geben

Durch vorsichtiges Neutralisieren mit Ammoniakliquor oder Barytwasser kann man das reine Russularot wieder herstellen: die beiden Absorptionsbänder rücken an die alten Stellen und die blaugrüne Fluoreszenz kehrt zurück. Allein ein sehr geringer Überschuss des Alkali führt baldige Zerstörung des Farbstoffs herbei, die sich in der Verfärbung der Lösung und dem Verschwinden der Absorptionsstreifen kund giebt.

Auch das saure Russularot wird bald unter Gelbfärbung zerstört, leichter im Lichte als im Dunkeln; nach wochenlangem Stehen tritt sogar völlige Entfärbung ein. Am wenigsten beständig ist die salpetersaure Lösung. Beim Verdunsten der salzsauren Lösung im Exsiccator bleibt der Farbstoff in Form von öl- oder harzartigen Tropfen zurück, welche von Licht und Luft selbst bei monatelanger Einwirkung nicht verändert werden. Eisessig, in dem sich der rote Farbstoff sehr leicht auflöst, verändert ihn in derselben Weise wie die starken Mineralsäuren, zerstört ihn jedoch bei weitem nicht so leicht. Deshalb könnte die konzentrierte Essigsäure mit Vorteil zur Gewinnung des Russularots benutzt werden. Ihre grössere Flüchtigkeit würde in kürzerer Zeit eine bedeutendere Ausbeute des festen, amorphen Pigments versprechen, als aus einer wässrigen Lösung zu erwarten ist, selbst wenn deren Verdunstung über Schwefelsäure im geschlossenen Raume vorgenommen wird. Auch deswegen eignet sich Eisessig zum Ausziehen des Farbstoffs, weil der Verdunstungsrückstand nicht in den hellroten, ölähnlichen Tropfen besteht, welche von einer salzsauren Lösung zurückbleiben, sondern in der festen, malvenroten Kruste, welche die wässrige Lösung beim Verdunsten zurücklässt. Er kann also nicht eine so tiefgreifende und andauernde Veränderung des Pigments herbeiführen wie die anderen Säuren. Durch Chlorwasserstoff, wahrscheinlich auch durch Salpeter- und Schwefelsäure, wird das reine Russularot in den schon beschriebenen hellroten und einen blauen Farbstoff zerlegt. Wenn man nämlich die Haut des Pilzes mit salzsäurehaltigem Wasser auszieht und die schleimige Flüssigkeit filtriert, hält das Filtrierpapier einen schön himmelblauen Farbstoff zurück, während die hellrote Lösung hindurchgeht. Das blaue Pigment wird aus dem Papier weder mit Wasser, noch Äther, Alkohol oder Ammoniak, wohl aber von Eisessig ausgezogen. Die ersten Portionen desselben nehmen zwar auch von dem roten Farbstoff, der im Filter zurückgeblieben zu sein scheint, soviel auf, dass sie blaurot aussehen. Allein nach wiederholtem Auswaschen fliesst der Eisessig mit rein hellblauer Farbe durch und zeigt nun ein einziges Absorptionsband im Rot von 660–621 (vgl. Fig. 21.) Die ersten blaurot gefärbten Portionen des Lösungsmittels zeigen den Streifen im Rot auch, ausserdem natürlich noch die beiden Bänder im Grün. Die Menge des so gewonnenen blauen Farbstoffs war leider so gering, dass sich eine weitere Untersuchung seiner Eigenschaften nicht ermöglichen liess.

Mit Natriumamalgam behandelt, färbt sich die wässrige Lösung des Russularots gelb, nicht etwa infolge der reduzierenden Wirkung des freigewordenen Wasserstoffs, sondern durch Einwirkung des bei diesem Vorgange gebildeten Natriumhydrats.

Sehr bemerkenswert ist, dass aus den Hüten von *Russula emetica* Fries, *R. alutacea* Pers. und *R. aurata* With. ein roter Farbstoff ausgezogen wurde, welcher in allen seinen Eigenschaften mit dem von *R. integra* übereinstimmte, und ich zweifle nicht, dass er auch noch in anderen Spezies unserer Gattung auftritt, z. B. in den purpurroten Hüten von *R. nitida* Pers., *R. chamaeleontina* Fries, *R. nauseosa* Pers. u. a.

Russula integra enthält aber ausser dem roten noch einen gelben Farbstoff, welcher beim Ausziehen mittels Wassers oder fünfziggrädigen Weingeists mit aufgenommen wird und sich beim Verdunsten des Lösungsmittels zuerst abscheidet. In manchen Exemplaren wiegt er so vor, dass der ganze Hut gelb aussieht, bei anderen ist nur der äusserste Rand rot, wieder bei anderen der ganze Hut bis auf eine kleine gelbe Scheibe in dessen Mitte; am häufigsten endlich sind solche mit tief purpurroten Hüten, welche den gelben Farbstoff gar nicht führen oder doch nur spurenweise, dass es nicht gelungen ist, ihn zu isolieren. *Russula emetica* Fries hat den gelben Farbstoff nie, sondern nur den roten. Tritt dieser, wie es nicht selten vorkommt, zurück, so ist der Hut stellenweise oder ganz und gar weiss gefärbt. *Russula aurata* With. führt nur in der Haut, nicht im Fleisch den roten Farbstoff, aber in sehr geringer Menge, öfters scheint er sogar gänzlich zu fehlen. Das Gelb wiegt stets vor und färbt auch das Fleisch; daher die Färbung des Pilzes,

sie die Grenzen von Absorptionsbändern an. Die Endzahl zeigt, von wo an im Blau alles Licht absorbiert ist. Von zwei Zahlen am Anfang oder Ende des Spektrums bedeutet die äussere stets den Punkt der völligen Absorption, die innere dagegen den, wo das Licht anfängt, abgeschwächt zu werden. h = Höhe der untersuchten Farbstoffschicht in Millimetern.

die an Orangen erinnert. *R. alutacea* Pers. verhält sich bezüglich des Auftretens der beiden Pigmente ähnlich wie *R. integra*. *R. foetens* Pers. endlich, welche ich hierorts stets gelb gefunden habe, enthält das Russularot nicht. Dass jedoch in rein gelben Hüten von *R. integra* der rote Farbstoff nicht ganz fehlte, das konnte leicht durch Filtrieren des gelben, wässerigen Auszuges bewiesen werden, weil dabei das Filtrierpapier das Russularot zurückhielt. Nach wiederholtem Auswaschen liess sich mittels fünfzigprozentigen Alkohols zwar wenig, aber doch soviel ausziehen, dass eine spektroskopische Analyse des Auszuges vorgenommen werden konnte.

Das Gelb, welches gleichfalls über mehr als eine Spezies der Gattung *Russula* verbreitet ist, ist leicht in Wasser, weniger leicht in achtzigprozentigem Alkohol löslich. Aus seiner wässerigen Lösung wird der Farbstoff durch Bleizucker in Form eines feinpulverigen, schweren Niederschlags vollständig ausgefällt. Auf dem üblichen Wege, durch Auflösen des Niederschlags in verdünnter Essigsäure, Ausfällen des Bleis mit Schwefelwasserstoff kann endlich das gelbe Pigment in gereinigtem Zustand erhalten werden. Die rohe Lösung, wie auch die gereinigte absorbiert die blaue Seite des Spektrums. Das einer zehnprozentigen alkoholischen Lösung war bei

h 150 mm	683; 659.	—543; 506.
75	689 669	519 468
37,5	„ „	511 453
15	„ „	454 429

Cladonia coccifera Hoffm.

Zur Gewinnung des Farbstoffs werden die scharlachroten Köpfchen von den Podetien abgeschnitten, im Luftbad getrocknet, möglichst fein gepulvert und zunächst mit kochendem Äther behandelt, um die Usninsäure, welche auch die Oberfläche der Apothezien bedeckt, zu beseitigen. Der Rückstand wird mit Wasser ausgezogen, das mit ganz wenig Ammoniak schwach alkalisch gemacht worden war, worauf sich dasselbe alsbald tief karminrot färbt. Reines Wasser nimmt den Farbstoff bei weitem nicht so leicht auf; die wässerige Lösung ist gelbrot gefärbt und wesentlich heller als jene, aber nicht bloss infolge geringerer Konzentration, denn einige Tropfen Ammoniak genügen schon, um eine dunkelrote Färbung hervorzurufen.

Beim Eindampfen der ammoniakalischen Lösung im Wasserbad bleibt eine ganz dünne Kruste einer amorphen, dunkel malvenroten Substanz zurück, welche nun mit 96prozentigem Alkohol ausgezogen werden muss. Dieser färbt sich bald gelb und hinterlässt beim Verdunsten gelbbraune, öartige Tropfen. Zum Zwecke weiterer Reinigung wird der Farbstoff mit kaltem und zuletzt mit heissem Wasser behandelt und dies so lange fortgesetzt, bis reines Wasser nichts mehr aufnimmt. Der Rest geht sofort in Lösung, wenn man ammoniakalisches Wasser (auf etwa 20 cem Wasser einige Tropfen Ammoniak) hinzusetzt. Der so gereinigte Farbstoff zeigt deutlich ein breites Absorptionsband, welches in der rohen, alkalischen Lösung nicht zu erkennen ist. Dieselbe zeigt nämlich in zehnprozentiger Lösung folgendes Spektrum:

h 150 mm	721; 678.—636; 628
75	718 683 619 539
45	712 694 598 487
30	„ „ 563 467

Sie lässt demnach in hoher Schicht nur rotes Licht durch, in geringerer Dicke auch orangefarbiges und gelbes; auffallend aber ist der lange Schatten, der im Gelb beginnt und bis in das Blau reicht, wo endlich völlige Verdunkelung eintritt. Der Schatten beginnt genau an derselben Stelle, wo das Absorptionsband des reinen Farbstoffs anfängt, der in sehr konzentrierter Lösung das folgende Spektrum liefert:

h 30 mm	708; 680.—607; 539
8	714 606 I 565—506.—446

In hoher Schicht lässt demnach der gereinigte Farbstoff auch bloss rotes Licht durchgehen, das Rot reicht jedoch, wie eine Vergleichung mit den Spektren des rohen Pigments lehrt, etwas weiter nach links als bei diesem. Zwischen dem Absorptionsband im Grün und der totalen Endabsorption in der rechten Hälfte des Spektrums ist das Licht auch schwach absorbiert (vgl. Fig. 3)

Überreichlicher Zusatz von Ammoniak zur wässerigen Lösung bewirkt bald Braunfärbung; schliesslich scheidet sich eine braune, humose Masse ab. Auch beim Stehen über den zerkleinerten Köpfchen geht ein stark alkalisches Lösungsmittel aus der karminroten bald in eine gelbbraune Färbung über. Natriumamalgam bewirkt in einer wässerigen Lösung des gereinigten Farbstoffs

Blassfärbung, Zinkstaub mit Schwefelsäure völlige Entfärbung. Die angeführten Reaktionen machen es sehr wahrscheinlich, dass man es hier mit einem Anthrachinonderivat zu thun hat. Wegen zu geringer Substanzmenge war es nicht möglich, die Bestätigung für diese Vermutung zu bringen. Denn es gehörten sehr viele der roten Köpfchen dazu, um nur so viel von dem reinen Farbstoff zu erhalten, dass die notwendigsten Reaktionen vorgenommen werden konnten, und der grösste Teil des gesammelten Materials musste bei den Vorversuchen über die beste Darstellungsweise des Pigments geopfert werden. Aus der mit sehr wenig Ammoniak erhaltenen karminroten Auflösung desselben kann man es durch Zusatz einiger Tropfen Eisessig in Form von schön purpurroten, amorphen Flocken niederschlagen, welche leider in einer kaum wägbaren Menge erhalten werden konnten. Dieser Niederschlag, der den reinen Farbstoff darstellen dürfte, wird durch Schwefelsäure mit gelb-roter Farbe gelöst, von Salpeter- und Salzsäure gelb gefärbt, von reinem Wasser nicht oder kaum, von schwach ammoniakalischem Wasser leicht gelöst. Ob das Pigment der Scharlachflechte trotz seines Auftretens in der Zellwand als Flechtensäure anzusehen, ob es als Anthrachinonderivat der Chrysophansäure verwandt ist, hoffe ich später entscheiden zu können. In dieselbe Klasse von Verbindungen scheint auch der Farbstoff von

Telamonia armillata = *Agaricus armillatus* Fries

zu gehören, welcher den Stiel genannten Pilzes mit den roten Gürteln umgiebt, um derentwillen der Pilz mit dem deutschen Namen „geschmückter Gürtelfuss“ belegt worden ist. Zur Gewinnung des Farbstoffs wurden die Gürtel sorgfältig vom Stiel abpräpariert, mit reinem Äther, und weil dieser nichts auflöste, mit Alkohol, der durch einige Tropfen zweiprozentiger Natronlauge alkalisch gemacht worden war, versetzt. Die Gürtelteilechen nahmen sofort eine prachtvoll blaurote Färbung an, und bald färbte sich auch das Lösungsmittel blass blaurot, blass wegen der geringen Menge des Farbstoffs, welche mir von dem einzigen gefundenen Exemplar zur Verfügung stand. Hierauf wurde auch der Hut mit verdünnter Natronlauge, diesmal ohne Alkohol, übergossen. Sie färbte sich alsbald gelbrot und gab beim Neutralisieren mit Salzsäure einen roten, amorphen Niederschlag, der durch Filtrieren von einem in Lösung gebliebenen gelben Farbstoff getrennt werden konnte. Der Rückstand, der in nicht wägbarer Menge auf dem Filter geblieben war, wurde von schwach alkalischem Alkohol mit rosenroter Farbe aufgenommen. Diese Lösung zeigte im Spektroskop zwei Bänder im Grün, von denen in hoher Schicht nur das erste sichtbar war, wie die folgende Tabelle beweist (vgl. auch Fig. 5):

h 110 mm	716; 681 I	570—540.— 525
55	727 685 I	564—540 II 524—491.— 460
38	„ „ I	558—541 II 523—497. 425

Das zweite Band ist dunkler als das erste; unmittelbar hinter ihm beginnt ein langer Schatten, welcher ganz allmählich bis zu völliger Absorption des Lichtes im Blau bei 460 ansteigt. Daher rührt es auch, dass eine höhere Flüssigkeitssäule nur das erste Band erkennen lässt; denn das zweite fliesst mit der einseitigen Absorption des blauen Endes zusammen (vgl. Fig. 4).

Aus der spektroskopisch untersuchten Flüssigkeit schieden sich beim Verdunsten an der Luft ausser kleinen Mengen von Natriumhydrat kugelige und schalenförmige Absonderungen aus, welche unter dem Mikroskop radial-faserige Struktur aufwiesen und im dunkeln Gesichtsfeld des Polarisationsapparats schwach leuchteten. Diese Farbstoffmassen lösten sich in Äther, Benzol und Chloroform nicht auf, aber sofort mit roter bis rotblauer Farbe in einem verdünnten Alkali oder in Alkohol, dem ein Tropfen Ammoniak hinzugefügt worden war.

Die alkalische Lösung aus den Gürteln wurde am Lichte bald bräunlich. Die Lösung des Farbstoffs konnte durch reduzierende Mittel wie Schwefeldioxyd, Natriumamalgam oder Zinkstaub entfärbt werden. Diese Reaktionen, ihre Violett-färbung durch Alkalien, ihre Bräunung im Sonnenlichte weisen darauf hin, dass das rote Exkret des geschmückten Gürtelfusses ein Abkömmling des Anthrachinons ist.

Der Hut enthält ausser dem roten in grösserer Menge einen gelben Farbstoff, welcher bei der Behandlung mit alkalischen Flüssigkeiten auch in Lösung geht. Er zeigt, spektroskopisch untersucht, einseitige Absorption des blauen Endes, wurde aber nicht weiter untersucht.

Zwei Farbstoffe, einen gelben und einen roten enthält auch

Peziza echinospora Karst.

Dieser Pilz ist ein treffendes Beispiel dafür, dass der Entwicklungszustand des Fruchträgers für die Gewinnung seines Farbstoffes von entscheidender Wichtigkeit sein kann. Von den rotbraunen Bechern der *Peziza echinospora*, die ich Ende September vorigen Jahres gesammelt hatte,

waren einzelne schon bis zur Sporenreife vorgeschritten, andere hatten noch nicht einmal das Stadium erreicht, wo die freie Zellteilung in den Schläuchen vor sich geht. Exemplare dieser Art wurden anfangs ausschliesslich zur Farbstoffgewinnung benutzt; allein Wasser nahm so wenig aus den zerkleinerten Bechern auf, dass ich nicht im stande war, eine spektroskopische Analyse des Pigments vorzunehmen. Mehrere Monate später wurde der an den jungen Fruchträgern misslungene Versuch an den reifen, für das Herbarium zurückgelegten Bechern wiederholt und zwar mit bestem Erfolg. Das Wasser nahm in kürzester Frist dunkel weinrote Färbung an, selbst wenn die Pilze in nicht zerkleinertem Zustand mit der Flüssigkeit übergossen worden waren. Diese Farbstofflösung besitzt eine Reihe der charakteristischsten Reaktionen. Von Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure, sowie von Eisessig wird sie leuchtendgelb, von verdünnter Weinsäure rotgelb gefärbt. Die gelbe Lösung zeigt einseitige Absorption der rechten Hälfte des Spektrums. Die rote Färbung kehrt zurück, wenn die angesäuerte Farbstofflösung mit Ammoniak neutralisiert wird. In Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff ist der rote Farbstoff nicht löslich, wohl aber in verdünntem Weingeist. Die wässrige Lösung absorbiert, spektroskopisch untersucht, das ganze Grün; das einzige Absorptionsband beginnt mit schwacher Verdunkelung und erreicht erst am Ende des Grün völlige Dunkelheit. Zur Erläuterung dessen mögen Fig. 6 und die folgenden Zahlen dienen:

h 60 mm 709; 672 I 538—494.— 472

Die mit wenig Ammoniak versetzte Lösung lässt dunkle Flocken in geringer Menge ausfallen, über denen eine rosafarbige Flüssigkeit stehen bleibt. Dieselbe besitzt auch nur ein Absorptionsband, aber im Gelb; in verdünnter Lösung zeigt der Farbstoff folgendes Verhalten bei

h 20 mm 689; 667 I 605—571.— 436

60 689 675 I 627—556 457; 440

Acetaldehyd nimmt aus den zerkleinerten Bechern einen gelben Farbstoff auf, der nach dem Abdampfen der Lösung als eine amorphe, klebrige Masse hinterbleibt, die auch in 96prozentigem Alkohol auflösbar ist.

Peziza sanguinea Pers.

Zur Gewinnung des Farbstoffes, welcher die Pilzhyphen erfüllt und die Membranen des infizierten Holzes durchtränkt, kann man zwei Methoden anwenden, deren jede ihre Vorzüge besitzt. Nach der ersten zieht man das von dem Pilzmyzelium durchsetzte Holz mit absolutem, mindestens aber mit 96prozentigem Alkohol aus, welcher sich sofort gelb, bald dunkelbraunrot färbt und zum Verdunsten hingestellt wird, aber auch, ohne der Gefahr der Veränderung ausgesetzt zu sein, im Wasserbad abgedampft werden kann. Der amorphe, braune, fast schwarze, in dünner Schicht aber rote Rückstand wird nun zum Zwecke der Reinigung mit verdünnter Natronlauge aufgelöst. Aus der mehr gelb- als rotbraunen Lösung kann der Farbstoff durch Neutralisation mit Chlorwasserstoffsäure in dicken, braunen Flocken von amorpher Beschaffenheit ausgefällt werden, welche durch Filtrieren von der Flüssigkeit getrennt und hierauf nochmals mit Äther oder Alkohol aufgelöst werden können. Allerdings wird durch die Salzsäure, auch wenn sie im Überschuss hinzugefügt wurde, nicht aller Farbstoff niedergeschlagen; es bleibt vielmehr eine gelbe Lösung zurück, die durch Filtrieren von dem Niederschlag getrennt werden muss. Selbst bei fortgesetztem Auswaschen geht das Waschwasser nie ganz farblos durch das Filter, weil das Pigment in Wasser etwas löslich ist. Das Waschwasser giebt beim Abdampfen eine geringe Menge eines braunroten Rückstandes, der sich ganz so verhält wie das auf dem Filter zurückgebliebene Pigment. Das erste Filtrat aber, welches nach dem Neutralisieren mit Salzsäure durch das Filter gegangen war, ergab beim Abdampfen eine von einer Farbmasse braun gefärbte Kruste von Kochsalzkrystallen. Aus dieser liess sich jedoch mit Äther aller Farbstoff ausziehen, worauf es leicht war, nachzuweisen, dass derselbe mit dem auf dem Filter zurückgebliebenen übereinstimmt. Demnach enthält die *Peziza* nur einen Farbstoff. Dafür spricht auch folgender Umstand. Beim Abdampfen des ersten Filtrats schied sich der in der Kochsalzlösung enthaltene Farbstoff infolge des Einengens in rotgelben Flocken aus, welche, herausgefischt und untersucht, ihre völlige Identität mit dem durch Salzsäure gefällten Pigmente zeigten. Aus dem beschriebenen Verhalten des Farbstoffs ergibt sich eine zweite, noch einfachere Gewinnungsweise desselben. Sie besteht darin, dass man das kranke Holz mit sehr verdünnter, etwa einprozentiger Natron- oder Kalilauge auszieht. Die weitere Behandlung des Auszuges ist aus dem oben gesagten leicht zu ersehen.

Der Farbstoff ist leicht löslich in Äther, Alkohol, einer gesättigten, wie auch ungesättigten Lösung von Chloralhydrat, in Chloroform, allen Alkalien und in Barytwasser, wahrscheinlich auch in den

Lösungen der anderen alkalischen Erden. Sehr bemerkenswert ist, dass sich eine konzentrierte alkoholische oder ätherische Lösung, nicht aber eine alkalische, bei Zusatz eines einzigen Tropfens von Ammoniak prachtvoll dunkelgrün färbt. Auf Zusatz von etwas mehr Ammoniak geht die Färbung jedoch sofort in olivengrün, olivenbraun, endlich gelbbraun über. Dieselbe Farbenwandlung macht auch eine mit wenig Ammoniak versetzte dunkelgrüne Lösung im Verlaufe mehrerer Stunden durch. In gleicher Weise reagieren alle alkalischen Flüssigkeiten auf den Farbstoff von *Peziza sanguinea*, allein Kali- und Natronlauge wegen ihrer stark basischen Eigenschaften mit solcher Heftigkeit, dass die Grünfärbung nur momentan hervortritt. Ein vortreffliches Mittel, sich von der Reaktionsfähigkeit auch dieser beiden Basen zu überzeugen, hat man in einem Streifen Filtrierpapier, welcher mit einer konzentrierten alkoholischen Lösung des Farbstoffes reichlich durchtränkt worden ist. Befeuchtet man solches Probierpapier mit Kalium- oder Natriumhydrat oder irgend einer anderen Base, so entsteht an der betreffenden Stelle sofort ein blaugrüner Fleck, dessen Farbe aber bald in ein grünliches Braun übergeht. Fluoreszenz besitzt weder der reine Farbstoff, noch auch seine alkalische grüne oder grünbraune Lösung.

Das Spektrum des reinen Farbstoffes ist wenig charakteristisch und unterscheidet sich z. B. von dem des roten Farbstoffes in *Gomphidius viscidus* Linné wenig. Eine zehnpromzentige Lösung verhält sich im Spektralapparat, wie folgt:

h 150 mm	719. — 629	1 ⁰ / ₁₀ h 150 mm	688; 664.—549; 537
100	720; 631.—616	.. 75	703 670 529 520
75	713; 687.—619; 596	.. 37 ¹ / ₂	714 680 518 438
15 557; 472		

Während also die Lösung in hoher Schicht nur Rot, in minder hoher auch noch Orange sehen lässt, alle anderen Farben aber völlig ausgelöscht sind, ist sie in sehr niederer Schicht durch den langen Schatten im Grün charakterisiert, der allmählich in die absolute Absorption im blauen Ende des Spektrums übergeht. Ein Absorptionsband tritt nicht auf.

Sehr charakteristisch ist das Spektrum des grünen Farbstoffes. Bei Lampenlicht untersucht zeigt derselbe zweiseitige Absorption und zwar bei

h 25 mm	619; 585.—515; 463
15	671 632 511 452

Nur rotgelbes, gelbes und grünes Licht ist zu sehen; eine einigermaßen hohe Schicht lässt gar kein Licht durch. Bei direktem Sonnenlicht ist jedoch ein breites und sehr dunkles Absorptionsband im Rot zu sehen. Von 707—620 ist alles Licht ausgelöscht, bis 583 herrscht teilweise, allmählich abnehmende Verdunkelung. Die Lösung lässt nur die Strahlen im Grün und äussersten Rot durchgehen. Letzteres ist das merkwürdigste; denn durch das benutzte Mikrospektroskop ist, wenn keine Lösung zwischen die Lichtquelle (Sonne) und das zerlegende Prisma eingeschaltet ist, die Fraunhofersehe Linie A in der Regel nicht zu sehen, das Rot beginnt erst an einer zwischen A und B gelegenen Stelle, wogegen die dunkelgrüne Lösung das Rot bis weit über A hinaus, folglich auch das Ultrarot durchgehen lässt.

Geht schon aus den oben angeführten Reaktionen hervor, dass der rote Farbstoff von *Peziza sanguinea* Säurecharakter hat, so ergibt sich dies zur Evidenz aus folgendem Verhalten. Der Farbstoff wird aus einer alkoholischen Lösung zum teil, aus einer alkalischen, welche kein überschüssiges Alkali enthält, durch essigsaures Blei vollständig niedergeschlagen. Der Niederschlag ist ein blassgelbes, schweres Pulver, welches, unter dem Mikroskop betrachtet, aus kleinen Körnchen von nicht bestimmbarer Gestalt besteht; im dunkeln Gesichtsfeld des Polarisationsapparats leuchten dieselben schwach. Wir haben hier offenbar das Bleisalz vor uns, welches sich durch verdünnte Essig- oder Schwefelsäure unter Freiwerden des Farbstoffes zersetzen lässt. Dieser wird von Äther aufgenommen, wenn man das Filtrat damit schüttelt und zeigt nun die Farbe und alle Reaktionen, die er vorher besessen hat. Die Elementaranalyse der wohl charakterisierten, neuen Pflanzensäure liess sich wegen zu geringer Substanzmenge nicht ausführen, doch hoffe ich in diesem Jahre soviel Material sammeln zu können, dass ich im stande bin, diesen Nachtrag zu liefern und möchte zum Schluss nur noch an das die „Grünfäule“ des Holzes verursachende *Chlorosplenium aeruginosum* Tul. (*Peziza aeruginosa* P.) erinnern, weil dessen Farbstoff auch Säurecharakter hat und nach Ludwig (Pilzwirkungen p. 10) mit dem Namen Xylaeruginensäure*) belegt worden ist. Dementsprechend

*) Nach Hilger und Husemann, Die Pflanzenstoffe, Bd. I. p. 260 ist derselbe Farbstoff von Bley jun. (Arch. Pharm. (2) 94. 129) Xylochlorsäure genannt worden.

wäre für die Säure, die in Begleitung der Peziza sanguinea auftritt, Xylerythrinsäure eine passende Benennung.

Die Angaben, welche Schröter (s. o. p. 117) über das spektroskopische Verhalten des reinen Farbstoffs macht, stimmen mit den Ergebnissen meiner eigenen Untersuchungen gut überein. Die beiden blassen Absorptionsbänder jedoch, die nahe bei einander im Grün auftreten sollen, konnte ich an der durch Ammoniak umgeänderten Tinktur nicht sehen.

Gomphidius viscidus Linné und *G. glutinosus* Schaeff.

Die nahe Verwandtschaft beider Pilze spricht sich auch in den beiden Farbstoffen aus, welche sie besitzen: einem gelben, wasserlöslichen und einem roten, der in Wasser nicht löslich ist. Der letztere ist in Alkohol, Benzol, Chloroform, Äther, in letzterem noch leichter löslich als in absolutem oder 96prozentigem Alkohol. Wasser verursacht in seiner ätherischen Lösung eine feine weissliche Trübung, welche durch Zusatz von mehr Äther wieder beseitigt werden kann; der über dem Wasser schwimmende Äther nimmt den Farbstoff unverändert auf. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels stellt er eine rotbraune, klebrige, harzähnliche Masse dar, welche durch keine Säure und kein Alkali verändert wird. Ein Verseifungsversuch fiel negativ aus. Kocht man nämlich eine konzentrierte alkoholische Lösung des Farbstoffs mit der entsprechenden Menge dreissigprozentiger Natronlauge, so wird er allerdings von dem Alkali in gelöster Form aufgenommen und kann durch Chlornatrium, aber auch schon durch viel kaltes Wasser aus seiner Lösung in braunen Flocken ausgefällt werden. Diese Flocken werden von Äther mit gelbbrauner Farbe gelöst; aber auch schon durch Schütteln der Seifenlösung mit Äther kann dieser der Farbstoff entzogen werden, noch bevor das Aussalzen stattgefunden hat, ein Beweis, dass das Alkali keine Verbindung mit dem Farbstoff eingegangen ist und dass wir es hier nicht etwa mit einer Harzsäure zu thun haben. Die einzige sichtbare Veränderung, welche das Harz beim Kochen mit dem Alkali erleidet, besteht darin, dass es braune Farbe annimmt. Dasselbe geschieht auch beim längeren Stehen der roten Lösung oder ihres Verdunstungsrückstandes an der Luft, offenbar infolge eines Oxydationsvorganges. Der braune Farbstoff, das oxydierte Harz, ist nicht mehr in Alkohol, wohl aber in Äther löslich. Daraus erklärt es sich, dass der alkoholische Auszug des Pilzes, nachdem er einige Zeit an der Luft gestanden hat, von Alkohol nur noch zum Teil und zwar mit der alten Farbe gelöst wird, während die Auflösung des Restes selbst mit kochendem Alkohol nicht, sondern nur mit Äther gelingt. Wie das chemische, so ist auch das spektroskopische Verhalten des harzartigen Körpers der beiden Gomphidiusarten wenig charakteristisch. In hoher Schicht absorbiert eine zehnprozentige Lösung alles Licht, in niedriger Schicht lässt sie nur Rot, weiterhin auch Orange, zuletzt noch Gelb durch. Hier beginnt einseitige Absorption des blauen Endes, welche aber im Grün nur schattenartig ist und erst im Blau vollständig wird. Bei geringer Schichtenhöhe ist deutlich zu sehen, dass der Schatten im Grün dunkel beginnt, hierauf etwas heller wird, um nun erst in totale Absorption überzugehen. Alles Weitere ergibt sich aus den angeführten Zahlen:

h 150 mm:	vollständige Absorption.
100	722.— 657
75	722 647
50	722 641
37 ¹ / ₂	716; 702 627
25	703; 680. I. 623—567.— 485.

} das sichtbare Rot sehr lichtarm.

Auch die Benzollösung zeigt das Absorptionsband und die schwache Aufhellung hinter ihm unverkennbar. Der durch Oxydation entstandene braune, ätherlösliche Farbstoff verhält sich spektroskopisch ganz ähnlich wie der rote: einseitige Absorption der blauen Hälfte des Spektrums mit langem Schatten im Grün, aber ohne Absorptionsband; vgl. folgende Tabelle:

10% h 150 mm	vollständige Absorption
100	685.— 625
70	685.— 601; 540
37 ¹ / ₂	684; 664.— 541; 495.

Der gelbe Farbstoff kann am vorteilhaftesten aus den Stielen der beiden Pilze gewonnen werden und ist in Wasser und 96prozentigem Alkohol leicht löslich, unlöslich in Äther. Die intensiv schwefelgelbe Lösung wird durch ihr halbes Volumen konzentrierte Schwefelsäure dunkler, durch ihr gleiches Volumen Salpetersäure schön rot gefärbt. Die ursprüngliche Färbung kehrt zurück, wenn die Säure mit Natronlauge oder einem anderen Alkali neutralisiert wird. Beim

Abdampfen der mit Salpetersäure versetzten Lösung bleibt eine farblose Krystallmasse zurück, welche von Natronlauge sofort gelb gefärbt wird. Die Rotfärbung wird von der Salpetersäure nicht bloss in der alkoholischen, sondern auch wässrigen Lösung des gelben Pigments herbeigeführt. Im Spektroskop ist nur einseitige Absorption des blauen Endes bis in das Grün sichtbar:

h 25 mm 681; 661. — 504; 494.

Dieselbe Lösung, gleich im Spektralröhrchen mit soviel Salpetersäure versetzt, dass die Schichtendicke nun 48 mm betrug, liess nur Rot durch:

h 48 mm 675; 666. — 617; 598.

Der gelbe und der rote Farbstoff stehen in genetischer Beziehung zueinander, derart, dass der letztere aus dem ersteren entsteht und höchst wahrscheinlich ein Oxydationsprodukt desselben ist. Dafür sprechen in erster Linie folgende Reaktionen. Eine ätherische Lösung des roten, harzähnlichen Farbstoffs färbt sich bei der Behandlung mit Zink und Schwefelsäure gelb. Oxydierende Mittel färben den gelben Farbstoff rot, so Salpetersäure, aber auch Baryumsuperoxyd, wenn es in Pulverform zu der Lösung geschüttet wird. Aber auch andere Umstände scheinen mir das zu beweisen: 1) Das Fleisch von *Gomphidius viscidus* sieht im frischen Bruch gelblich, rhabarberfarben aus, läuft an der Luft aber schnell und deutlich rot an. 2) Übergiesst man die schön gelbe Stielbasis von *Gomphidius glutinosus*, welche von dem roten Farbstoff sichtbarlich gar nichts enthält, mit Alkohol, so nimmt dieser augenblicklich die Färbung des erwähnten Pilzteils an, dunkelt jedoch sehr bald nach und wird im Verlaufe mehrerer Stunden hell blutrot. Es kann dies nur eine Folge der Einwirkung der Luft sein. Denn durch Eindampfen der alkoholischen Lösung lässt sich leicht nachweisen, dass die Rötung von der mittlerweile gebildeten roten, harzartigen Masse herrührt. Während des Einengens schon scheiden sich braune bis schwarze Körnchen ab, welche sich durch Ausschütteln mit Äther trennen lassen. Wird aber die Lösung im Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und hierauf der gelbe, von schwarzen Pünktchen durchsäte Rückstand mit Wasser behandelt, so geht nur das gelbe Pigment in Lösung. Zurück bleiben die schwarzen Pünktchen, die nun mit Alkohol oder Äther aufgenommen werden können, um auf ihre Identität mit dem roten Harz der beiden *Gomphidius*spezies geprüft zu werden. Dass sich die so erhaltene wässrige Lösung des gelben Farbstoffs nicht weiter oxydiert, auch wenn sie an der Luft steht, kann seinen Grund nur darin haben, dass die Überführung des einen Farbstoffs in den andern bloss bei Gegenwart eines in den Pilzen selbst enthaltenen Fermentes vor sich geht, welches durch das Abdampfen oder bereits durch längere Einwirkung des Alkohols zerstört worden ist. Derartige lebhaft Oxydationsvorgänge, welche von auffallenden Farbenänderungen begleitet werden, sind im Reiche der Pilze nichts neues. Ich erinnere an *Boletus luridus**, in dem auch die Bläuung des Harzes nur vor sich gehen kann, weil der Pilz noch einen anderen Stoff enthält, der die Rolle eines Ozonträgers spielt. Ein analoger Vorgang endlich ist die von Krukenberg** mit dem Namen „Melanose“ belegte Verfärbung gewisser tierischer Pigmente, wie der sogenannten Uranidine. Die melanotischen Verfärbungen derselben beruhen auch auf Sauerstoffaufnahme, die mit dem Tode des betreffenden Tieres eintritt, weil mit dem Tode gewisse reduzierende Fermente ausser Wirkung gesetzt werden, oder ein Oxydationsferment entsteht.

b) Violette Farbstoffe.

Das Violett ist unter den Hutpilzen ziemlich verbreitet, sei es dass dieselben nur teilweise, sei es dass sie durch und durch gefärbt sind. Ich erinnere nur an die Gattung *Cortinarius* mit ihren Subgenera *Inoloma*, *Myxaciium* und *Phlegmacium* und an die zu *Agaricus* gehörige Untergattung *Clitocybe*. Von vielen dieser Spezies ist es bekannt, dass sie bloss in der Jugend ihr schönes Kleid tragen, später aber unscheinbar werden und meistens gelbe Färbung annehmen. Der in ihnen enthaltene violette Farbstoff ist allem Anschein nach durch grosse Unbeständigkeit ausgezeichnet. Das wurde auch durch die Versuche, ihn rein darzustellen, bestätigt. Als Material dienten mir die Hüte von

Cortinarius violaceus L. (Subgen. *Inoloma*)
und *Agaricus laccatus* Scop. (Subg. *Clitocybe*).

Wenn das Fleisch von möglichst frischen Hüten des einen oder andern Pilzes in der Reibschale mit nicht zuviel Wasser zerrieben wird, nimmt dasselbe den Farbstoff mit schmutziggioletter

*) De Bary. Vergleichende Morphologie etc. der Pilze. 2. Aufl. p. 16.

***) Krukenberg, Dr. C. Fr. W. Vergleichend-physiologische Studien. II. Reihe. 3. Abtlg. p. 41—61.

Farbe auf, gleichzeitig aber auch grosse Mengen von anderen wasserlöslichen Substanzen, insbesondere Pflanzenschleim. An der Luft färbt sich die Lösung binnen kurzem braun und wird durchsichtiger. Die Bräunung*) beginnt an der Oberfläche und schreitet allmählich nach unten. So war beispielsweise von einer Lösung innerhalb vier Stunden die oberflächlichste Schicht in einer Höhe von 1 cm, nach 24 Stunden die ganze Flüssigkeit braun geworden. Dass mit der Bräunung eine wesentliche Veränderung des Farbstoffs verbunden ist, lehrt die spektroskopische Untersuchung. Von den drei Bändern des unveränderten Farbstoffs ist nach der Bräunung bloss noch das erste, noch dazu undeutlich zu erkennen. Die Ursache der Veränderung ist offenbar in Oxydation zu suchen; trotzdem war es nicht möglich, die violette Färbung durch reduzierende Mittel, wie Zinkstaub, zurückzuführen. Auch die Trennung des Farbstoffs von dem mit aufgelösten Schleim war nicht durchführbar, weil durch Alkohol Entfärbung der Flüssigkeit bewirkt wird. Der Schleim wird zwar durch Alkohol mit brauner Farbe gefällt und, wie die braune Färbung beweist, dabei auch ein grosser Teil des veränderten Farbstoffs mit niedergefallen. Allein der Versuch, diesen mit Wasser oder einem andern Lösungsmittel aus dem Niederschlag aufzunehmen, misslingt gleichfalls. Ich bin daher nicht im Stande, mehr als das Spektrum des Farbstoffs der beiden Pilze zu beschreiben. Dasselbe ist jedoch so charakteristisch, dass es zur Erkennung des Pigments in jeder andern Spezies allein ausreichen dürfte. Seine Beschaffenheit geht aus folgenden Zahlen hervor:

Agaricus laccatus Scop.

673; 664 I 639—614 II 599—589 III 560—543.—433; 430

Cortinarius violaceus L.

698; 680 I 650—626 II 599—583 III 555—547.—452; 428.

Die beiden Spektren zeigen die auffälligste Übereinstimmung in der Zahl, Stärke und Lage der Absorptionsbänder, von denen das zweite blasser als das erste, das dritte am schwächsten ist. In ihrer Position freilich ist ein kleiner Unterschied zu bemerken. Die von *Ag. laccatus* Scop. liegen alle etwas weiter nach rechts als die von *Cort. violaceus* L. Doch ist die Abweichung so gering, zumal beim zweiten und dritten Band, dass sie vielleicht auf ein Versehen in der Messung zurückgeführt werden kann. Durch gleichzeitige Beobachtung beider Pigmente unter Zuhilfenahme des Vergleichsprismas würde sich das leicht entscheiden lassen. Sind sie aber identisch — und mir scheint das über allen Zweifel erhaben zu sein — so ist damit der Beweis geliefert, dass ein und derselbe Farbstoff zwei Pilze, die im System ziemlich weit auseinander stehen, tingieren kann. Zugleich ist damit höchst wahrscheinlich gemacht, dass im Reich der Pilze Farbstoffe von weiter Verbreitung vorkommen. Denn dass die dem *Cort. violaceus* L. verwandten Spezies mit violetten Hüten, dasselbe Pigment führen, steht zu erwarten. Durch ausgedehntere Untersuchungen kann die Wahrscheinlichkeit leicht zur Gewissheit erhoben werden.

Lactarius deliciosus L.

Wie viele Pilze, führt auch der Reizker oder Herbstling zwei Farbstoffe, wodurch die spektroskopische Untersuchung sehr erschwert wird. Der eine sieht gelb aus, der andere löst sich in Petroläther mit violetter Farbe. Beide werden zugleich gewonnen, wenn man die in der Reibschale zerkleinerten, frischen Pilze mit Methylalkohol auszieht. Derselbe nimmt alsbald prachtvoll dunkelrote Färbung an, weist aber trotzdem nur einseitige Absorption des blauen Endes auf. In konzentrierter Lösung und hoher Schicht (50 mm) lässt die rohe Lösung fast nur rotes Licht durch, nämlich die Strahlen von der Wellenlänge 664 und 595; ein Absorptionsband war nicht zu sehen, auch nicht in verdünntem Zustand und niedriger Schicht. Aus der Lösung scheiden sich beim Verdunsten des Holzgeistes weisse talg- oder wachsartige Massen ab, setzen sich den Wänden des Gefässes an und schwimmen in reichlicher Menge auf der Flüssigkeit. Von ihnen wird, sobald der grösste Teil des Methylalkohols verflogen ist, der Rest der Lösung abfiltriert und das Filtrat im Wasserbad verdampft. Der Verdampfungsrückstand besteht aus einer amorphen, braunen Masse,

*) Eine derartige Veränderung ist unter den Pilzen, wie es scheint, keine Seltenheit. Ich beobachtete sie unter anderm bei *Agaricus campestris*. Der Auszug aus den rosenroten Lamellen eines jungen Champignons sieht selbst rosenrot aus, färbt sich aber bald von der Oberfläche her braun. Das ist dieselbe Farbwandlung, welche die Lamellen im Lauf der Zeit durchmachen. Die rötliche Färbung einer Lösung bleibt erhalten, wenn der Luftzutritt verhindert wird, was am einfachsten durch eine genügend hohe Schicht von Petroläther, die über die Flüssigkeit gebracht wird, zu bewerkstelligen ist. Diese Nachdunkelung ist eine Erscheinung, die sich der von Krukenberg (s. o. p. 18) an manchen tierischen Pigmenten beobachteten an die Seite stellen lässt und von genanntem Forscher mit dem Namen Melanose belegt worden ist.

die von schwarzen Körnchen in grosser Zahl durchsetzt ist. Letztere werden von reinem Äther mit fast blauroter Farbe aufgelöst, während die braune Kruste zurückbleibt. Sie wird jedoch von Wasser und verdünntem Alkohol leicht und mit gelber bis gelbbrauner Farbe aufgenommen.

Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten eine rotbraune, amorphe Substanz von harzartigem Aussehen, die sich auch in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Äthylalkohol und Chloroform mit roter Farbe löst. Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure färben dieselbe schön bernsteingelb; die ursprüngliche Färbung kehrt jedoch bei der Neutralisation der sauren Flüssigkeit mit einem Alkali zurück; aller Farbstoff sammelt sich dann über der farblosen Salzlösung in dem Äther an. Die blaurote, ätherische Lösung lässt in starker Verdünnung, aber hoher Schicht zwei Absorptionsbänder sehen, ein schmales im Rot, ein sehr breites im Gelb und Grün. Durch Erniedrigung der Schicht kann man das zweite Band in drei auflösen, welche, selbst ganz dunkel, durch weniger dunkle Streifen von einander getrennt sind. Dient ein Argandbrenner als Lichtquelle, so sind von den drei Streifen in Band II nur die beiden äusseren zu sehen. Die mit direktem Sonnenlicht beobachteten Spektren, welche auch durch Fig. 24 u. 25 veranschaulicht werden, sind bei

h 60 mm 681; 671 I 635—626 II 592—480. — 439

30 684; 676 I „ „ II 582—561 III 543—530 IV 512—487. — 429.

Es war auffallend, dass die Spektralanalyse nicht mehr gelang, wenn die ätherische Lösung etwa einen Tag lang an der Luft gestanden hatte und nun von neuem untersucht wurde. Die charakteristischen 4 Bänder waren nicht mehr zu sehen, höchstens Band II, noch dazu undeutlich. Die Ursache wurde mir klar, als ich fand, dass sich aus der Lösung nach dreimonatlichem Stehen in einem lose verschlossenen Gefässe ein gelbbraunes Harz ausgeschieden und am Boden des Probiergläschens angesammelt hatte; die Ausscheidung war in Alkohol und Petroläther oder Schwefelkohlenstoff nicht, in Äther kaum, in verdünnten Alkalien leicht löslich. Nun wurde der Verdunstungsrückstand von der ätherischen Lösung mit Natronlauge verseift und gab darauf beim Ausfällen mit Chlornatrium einen braunflockigen Niederschlag, aus dem Petroläther einen prachtvoll violetten Farbstoff aufnahm. Das Spektrum desselben war viel klarer als das des unverseiften Pigments und zeigte deutlich vier Absorptionsstreifen, in hoher Schicht allerdings nur zwei, weil das zweite bis vierte Band zu einem einzigen zusammengefloßen waren. Es stimmt, wie die folgenden Zahlen und Fig. 26 beweisen mit dem der ätherischen Lösung bis auf geringe Verrückung der Bänder nach links überein, ein Beweis, dass durch den Verseifungsprozess eine Veränderung des Farbstoffs nicht vor sich gegangen ist.

h 140 mm 713; 683 I 650—630 II 616—477. — 440

18 „ „ I 644 630 II 594—574 III 559—527 IV 515—491; 435.

Die grössere Klarheit des Spektrums, die sich in der vollständigen Trennung der letzten drei Bänder von einander ausspricht, erklärt sich aus der Reinheit des Pigments. Seine Petrolätherlösung wurde zur Verdunstung hingestellt und hinterliess nach mehrtägigem Stehen an der Luft eine graubraune Masse, die sich in Petroläther höchstens zur Hälfte auflöste. Der Rest wurde mit gelber Farbe von Äther aufgenommen. Aus alledem geht hervor, dass der violette Farbstoff bei Zutritt der Luft eine Veränderung erfährt, durch die auch sein optisches Verhalten völlig umgeändert wird. Dass die Luft auf die Milch, resp. einen gewissen Bestandteil derselben in hohem Grade verändernd einwirken kann, beweist auch der Umstand, dass der Reizker auf frischer Bruchfläche bald grün anläuft, während seine Milch ursprünglich gelbrot aussah.

Mit dem violetten Farbstoff des Sammetfusses hat der des Reizkers gar keine Ähnlichkeit. Das chinonartige Pigment von *Paxillus atrotomentosus* wird von Äther mit roter Farbe gelöst; daraus können, wie Thörner gezeigt hat, durch Versetzen mit Ammoniak Krystalle niedergeschlagen werden, die in Wasser löslich sind und diesem violette Färbung verleihen. Das Spektrum dieser Lösung besitzt nur ein Absorptionsband im Gelb, dessen Lage aus den hier angeführten Zahlen zu ersehen ist:

h 30 mm 716; 686 I 627—554. — 461.

Es unterscheidet sich auch von den Spektren der anderen blauen und violetten Farbstoffe und deshalb bietet die von dem genannten Chemiker angegebene Reaktion ein vorzügliches Mittel, den im Sammetfuss enthaltenen Farbstoff zu erkennen, eventuell seine Abwesenheit nachzuweisen. So konnte ich bereits konstatieren, dass in dem nahe verwandten *Paxillus involutus* Batsch der chinonartige Körper fehlt.

Den gelben Farbstoff von *Lactarius deliciosus* habe ich nicht untersucht, obschon es leicht gewesen wäre, ihn in reichlicher Menge zu gewinnen. Alle Mühe, das grüne Pigment zu

erhalten, das auf der frischen Bruchfläche bald entsteht, war vergebens. Sollte vielleicht die grüne Farbe durch Kombination aus dem Gelb des einen und dem Blau des andern Farbstoffs entstehen? Thatsache ist, dass die Milch ursprünglich gelbrote Tröpfchen enthält und dass in der frischen ätherischen Lösung ein blaues Pigment enthalten ist, das sich erst infolge der Einwirkung der Luft gebildet haben kann. Nimmt man an, und nichts spricht dagegen, dass dieselbe Veränderung der Farbstoffkörperchen auch auf der Bruchfläche des Pilzes vor sich geht, so ist damit das Grünanlaufen desselben erklärt. Den experimentellen Beweis hierfür konnte ich freilich nicht bringen, weil ich die Bildung des violetten Farbstoffs zu spät bemerkt hatte.

c) Gelbrote und gelbe Farbstoffe.

Die untersuchten gelben und gelbrotten Pigmente sind entweder Exkrete (*Lenzites saepiaria*) oder sie durchtränken die Zellwände (verschiedene *Hygrophorus*spezies) oder endlich sie gehören dem Zellinhalt an und sind dann stets an Öltröpfchen gebunden. Von letzteren werden die folgenden Pilze besprochen werden:

Uredineen:

- Gymnosporangium juniperinum* L. (Äzidien von *Sorbus Aucuparia* L.)
- Melampsora Salicis Capreae* Pers. (Uredoform von *Salix Caprea* L.)
- Puccinia coronata* Corda (Äzidienform von *Rhamnus cathartica* L. und *Rh. Frangula* L.)
- Triphragmium Ulmariae* Schum. (primäre Uredoform von *Spiraea Ulmaria* L.)
- Uromyces Alchemillae* Pers. (Uredoform von *Alchemilla vulgaris* L.)

Pezizeen:

- Peziza bicolor* Bull. (*Lachnum bicolor* Karst.)
- Peziza scutellata* L.

Lichenes:

- Baeomyces roseus* Pers.

Zur Gewinnung des Farbstoffs wurden die zerkleinerten Köpfchen von *Baeomyces* mit Benzol, die gelbrotten Becher von *Peziza bicolor* und *P. scutellata* ohne vorherige Zerkleinerung mit reinem Äthyläther ausgezogen. Die Lösung sah in allen Fällen schön gelb bis gelbrot aus. Aus der Flechte nahm das Lösungsmittel den Farbstoff in wenig Tagen, aus den beiden Pezizen erst nach mehreren Wochen vollständig auf. Um aus den oben angeführten Rostpilzen den gelben Farbstoff zu erhalten, musste vor allem der Schmarotzer von dem chlorophyllführenden Wirt getrennt werden, weil das Lösungsmittel andernfalls mehr Chlorophyll als Pilzfarbstoff aufgenommen haben würde. Diese Trennung wurde bei *Uromyces Alchemillae* und *Melampsora Salicis Capreae* durch anhaltendes, heftiges Schütteln der von dem Pilz reichlich befallenen Blätter mit Wasser bewirkt. Dabei wurden die Sporen durch das Wasser abgespült und konnten, nachdem sie von diesem durch Filtrieren getrennt worden waren, für sich mit Äther behandelt werden. Auf diese Weise gelang es, vollständig chlorophyllfreie Lösungen zu erhalten. Diese Methode hätte, wenn sie auf die Äzidien von *Puccinia coronata* und *Gymnosporangium juniperinum* angewandt worden wäre, eine verschwindend kleine Ausbeute ergeben. Ich zog es deshalb vor, die gelben Flecken der Blätter, wo der Rostpilz seinen Sitz hatte, mit vieler Mühe auszuschneiden, hierauf in der Reibschale möglichst zu zerkleinern und nun mit Äther auszuziehen. Auch *Triphragmium Ulmariae* eignet sich wegen der langgestreckten Schwielen, welche die primäre Uredoform auf Blattstielen und Nerven bildet, für die zweite Gewinnungsweise. Zwar konnte selbst bei sorgfältigster Führung der Schnitte das chlorophyllhaltige Gewebe des Wirts nicht vollständig beseitigt werden. Die ätherischen Lösungen enthielten demnach neben dem Pilzfarbstoff immer auch Blattgrün, allein in so geringer Menge, dass selbst bei hoher Schicht nur das erste Chlorophyllband schmal und blass im Spektroskop auftrat. Die Ausbeute an Farbstoff war, besonders aus blossen Sporen, verhältnismässig gering. Selbst nach wochenlangem Stehen des Lösungsmittels über den Sporen waren deren Fettkügelchen noch intensiv gelbrot gefärbt. Die Ursache kann nur in der geringen Durchdringbarkeit der Sporenmembran liegen. Bloss mit Aufwand bedeutender Äthermengen und durch oft wiederholtes Erneuern des Lösungsmittels ist es möglich, die Sporen völlig zu erschöpfen.

Die rohe ätherische Lösung lässt in starker Verdünnung oder sehr geringer Schichtenhöhe zwei Absorptionsbänder sehen, von denen das erste an der Grenze von Blau und Grün, das zweite im Blau liegt, z. B. von *Uromyces Alchemillae*: I zwischen 506 und 486, II zwischen 467 und 437. Das erste Chlorophyllband war bei dieser Verdünnung nicht mehr sichtbar, und der Einwand, dass die beiden sichtbaren Absorptionsbänder dem Blattgrün angehörten, ist an sich unwahrscheinlich.

Er kann durch Verseifen der Farbstofflösungen völlig entkräftet werden. Das Verseifen wurde nach den von Kühne*) und Hansen**) gegebenen Vorschriften ausgeführt. Nach dem Aussalzen mit reichlicher Chlornatriumlösung schied sich der Farbstoff aus der im Kochen erhaltenen Seife sofort oder sehr bald in grüngelben oder reingelben Flocken ab, welche von der Unterlauge durch Filtrieren getrennt wurden. Die Unterlauge sah meist gelb bis gelbrot aus, war selten farblos, zeigte im gefärbten Zustande immer einseitige Absorption des blauen Endes und gab an Äther oder Petroläther nichts ab. Die Unterlauge scheint keinen Farbstoff aufzunehmen, wenn die Verseifung genügend lange fortgesetzt wird. Zu starkes Erhitzen der Seifenlösung, vor allem aber zu weit getriebenes Einengen, welches zu hohe Konzentration der Natronlauge zur Folge hat, führt leicht zur Zerstörung des gelben Pigments. Das Zersetzungsprodukt sieht rot aus und wird von Wasser, nicht aber von Äther oder Petroläther gelöst. War der Verseifungsprozess gelungen, so wurde der Farbstoff aus der Seife nach vorsichtigem Auswaschen (denn sie ist in Wasser löslich) und Trocknen derselben im Luftbad von Petroläther sogleich mit schön bernsteingelber Farbe weggelöst und konnte nun spektroskopisch untersucht werden. Das Pigment blieb nach völligem Verdunsten des Lösungsmittels in Form einer öl- oder harzähnlichen, mehr festen als flüssigen Substanz, die die Wände des Krystallisierschälchens mit einer gleichmässig dünnen Schicht bedeckte, zurück. Ganz vereinzelt waren blätterige Krystalle von gleicher Farbe zu sehen.

Die Spektren des in vier Rostpilzen enthaltenen Pigments sind in Fig. 27—30 graphisch dargestellt. In hoher Schicht liess die Petrolätherlösung nur die Strahlen von grösserer Wellenlänge sehen, in niedriger hingegen zwei Absorptionsbänder innerhalb der stärker brechbaren Hälfte des Spektrums. Das zeigt auch folgende Tabelle:

Gymnosporangium juniperinum:

h 60 mm 685; 663.— 507; 502
10 " " I 501—476. II 462—454.

Melampsora Salicis Capreae:

h 40 mm 716; 696.— I 514—484.— 468; 449.
20 " " I 511—483. II 465—432.— 427.

Puccinia coronata:

h 150 mm 707; 687.— 518; 507. (ebenso bei 90 und 60 mm Höhe).
30 714; 707. I 513—485.— 467; 436.
20 " " I " " II 463—454.— 431.

Triphragmium Ulmariae:

h 118 mm 711; 677.— 508; 505.
50 " " I 498—480 II 461—452.— 425.

Die Übereinstimmung der Spektren ist auffallend, nicht nur bezüglich der Lage der Absorptionsbänder, sondern auch des Grades ihrer Absorption; das zweite Band ist dunkler als das erste. Es dürfte darum nicht unberechtigt erscheinen, in den untersuchten Rostpilzen dasselbe Pigment als färbendes Prinzip anzunehmen, zumal auch in den chemischen Reaktionen Gleichheit des Verhaltens konstatiert werden konnte. Die bekannte Blaufärbung durch Säuren, die Grünfärbung durch Jodjodkalium gelingt zwar mit den ätherischen und alkoholischen Lösungen, vielleicht wegen der Verdünnung, in welcher sich darin der Farbstoff befindet, nicht gut. Das reine Gelb geht gewöhnlich nur in eine Farbe über, von welcher man nicht genau bestimmen kann, ob sie schmutziggelb, gelbgrün oder bläulich ist. Nach Verdunsten des Äthers aber gelingt es selbst an sehr kleinen Portionen des gelben Rückstandes leicht, die Bläuung hervorzurufen. Die Petrolätherlösung des verseiften Farbstoffs wird in konzentriertem Zustand weder von Schwefel- noch Salpetersäure gebläut, höchstens durch Salpetersäure rotgelb gefärbt. Nach Zusatz von Wasser aber scheidet sich der ölartige Farbstoff über der verdünnten Säure wieder mit gelber Farbe und allem Anschein nach unverändert ab. Treibt man den letzten Rest des Petroläthers durch vorsichtiges Erwärmen der Lösung aus, so bleibt der Farbstoff in harzartiger Konsistenz zurück und wird nun von wenig Salpetersäure schön blau, von Schwefelsäure fast schwarzblau gefärbt. Am bequemsten lassen sich diese Reaktionen mit Papierstreifen ausführen, die mit den konzentrierten Lösungen des rohen und

*) Kühne, W. Über lichtbeständige Farben der Netzhaut (in Untersuchungen aus d. physiolog. Inst. d. Univ. Heidelberg, herausgegeben v. Dr. W. Kühne, Bd. I, Hft. 4, p. 347 ff.)

**) Hansen. Der Chlorophyllfarbstoff (in Arbeiten des botan. Instituts zu Würzburg. Bd. III, Hft. 1. p. 126 ff.)

des verseiften Pigments gelb gefärbt worden sind und nun wie Lakmuspapier gebraucht werden können. Die durch Petroläther von dem gelben Farbstoff befreite Seife verbrennt auf dem Platinblech mit brenzlichem Geruch und unter Zurücklassung von Natriumkarbonat.

Hiernach ist die Frage, ob die in den Sporen der Rostpilze enthaltenen gelben Tropfen, die bisher auf Grund ihres Aussehens und einiger mikrochemischen Reaktionen als Fette bezeichnet worden sind, wirklich solche im streng chemischen Sinn sind, mit ja beantwortet, soweit die Verseifungsfähigkeit ein charakteristisches Merkmal aller wahren Fette, d. h. Glyceride ist. Das durch den Verseifungsprozess frei gewordene Glycerin in der Unterlage nachzuweisen, kann freilich nur gelingen, wenn mit weit grösseren Mengen operiert wird, als es hier der Fall war. Die zweite Frage, „ob die Färbungen den Fetten selbst angehören oder von differenten Farbstoffen herrühren,“ ist zu Gunsten der zweiten Möglichkeit entschieden worden. Die wasserlösliche Seife ist eben etwas ganz anderes als der in Petroläther lösliche Farbstoff, der aus ihr ausgezogen werden kann. Die verseifbare Fettsäure, die in der lebenden Pflanze höchst wahrscheinlich an Glycerin gebunden ist, ist nur der Träger des Farbstoffs, wie in den Blüten der höheren Pflanzen spindelförmige Protoplasmakörper als Träger eines gelben, in Wasser nicht löslichen Farbstoffs fungieren (Chromoplastiden). Das Pigment der Rostpilze unterscheidet sich von dem der meisten gelben Blüten in seinem spektroskopischen Verhalten, sowie in den chemischen Reaktionen nicht; die Träger des Farbstoffs sind hier und dort ganz verschieden. Nur ein Umstand spricht gegen die Identität des Uredineengelbs mit dem sogenannten Anthoxanthin, dass nämlich letzteres nach Hansen*) immer in Form von gelben Krystallen aus dem Petroläther heraus krystallisiert, während jenes einen amorphen Rückstand bildet und Krystalle nur vereinzelt auftreten. Allein wie Reinke**) bezüglich des Xanthophylls, von dem Hansen auch die Krystallisierbarkeit behauptet, nachgewiesen hat, besteht dasselbe, wenn es genau nach Hansens Vorschrift hergestellt wurde, nur aus einem Gemenge von farblosen Cholesterinkrystallen und einer gelben, amorphen Substanz. Möglich, dass auch die Krystallisationsfähigkeit des Anthoxanthins oder der Blütenlipochrome auf diese Weise ihre Erklärung findet. Es ist vielleicht nicht überflüssig, wenn ich zum Schlusse noch hinzufüge, dass der gelbe Farbstoff der Rostpilze auch in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol löslich ist und von Jodjodkalium grün gefärbt wird.

Den Uredineen schliesst sich die Flechte *Baeomyces roseus* Pers. an, welche ihren Beinamen den rosenroten Köpfchen verdankt, mit denen sie den sandigen Boden von Nadelwäldern bedeckt. Aus der gelben Benzollösung sammelt sich beim Verdampfen in einer Retorte alles Benzol farblos in der Vorlage an. Der Rückstand ist ein sehr dickflüssiger, öliger Farbstoff von bernsteingelber Farbe, welcher selbst in einem Chlorecalciumbad von 160° bis 180° nicht siedet und nicht verdampft. Der vom Lösungsmittel befreite gelbe Farbstoff wird durch Schwefel- und Salpetersäure sofort gebläut, von Jodjodkalium grün gefärbt. Er lässt sich nach der Hansenschen Methode leicht verseifen. Die Seife sieht rein gelb aus und giebt an Petroläther schnell allen Farbstoff ab, so dass er sich augenblicklich intensiv gelb färbt. Die rohe Benzollösung verhält sich im Spektroskop wie folgt:

h 20 mm	709; 697.— 519; 517.
10	„ „ I 516—489. II 474—460.— 429.
Petrolätherauszug aus der Seife, stark verdünnt:	
h 73 mm	696; 671.— 525; 521.
30	701 674 I 506—473.— 461.
10	706 696 I 503—474 II 462—451.— 424.

Das zweite Band ist dunkler als das erste, wie bei den Uredineen, mit deren Spektrum das von *Baeomyces* auch in der Lage der Bänder gut übereinstimmt. Der reine Farbstoff wird auch von Äther, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol aufgenommen. Nachdem das Lösungsmittel verjagt worden ist, gelingen die erwähnten Reaktionen mit Schwefel-, Salpetersäure und Jodjodkalium leicht.

Von den Pezizeen, die durch eine lebhaft gelbe bis mennigrote Scheibe ihres Bechers

*) Vgl. Hansen, Dr. A., Die Farbstoffe der Blüten und Früchte. Sep. Abdr. aus d. Verhandl. d. phys. med. Gesellsch. zu Würzburg. N. F. XVIII. Bd. p. 4.

**) Reinke, J. Zur Frage der Krystallisierbarkeit des Xanthophylls.

ausgezeichnet sind, wurden bereits mehrere auf ihren Farbstoff untersucht. Zuerst hat Rosoll*) den Farbstoff von *Peziza aurantia* beschrieben. Er nennt ihn Pezizin und erwähnt neben vielen anderen Reaktionen seine Grünfärbung durch Salpetersäure, giebt jedoch das spektroskopische Verhalten nicht an. Dasselbe ist jedoch von Ch. G. Stewart**) untersucht worden. Ich verdanke diese Kenntnis einer gütigen Mitteilung des Herrn Dr. Ludwig in Greiz, nach welcher der Farbstoff von *P. aurantia*, Stewart nennt ihn Pezixanthin, zwei Absorptionsbänder in Grün und Blau besitzt. Die Priorität in der Beschreibung und Benennung des in den Bechern von *P. aurantia* enthaltenen Pigments gebührt ohne Zweifel Rosoll. Das aber ist eine andere Frage, ob es nicht als verfrüht erscheinen muss, einer Substanz einen Namen zu geben, die wahrscheinlich in vielen anderen Pezizeen auch vorkommt, in eben so vielen jedoch fehlen dürfte, von der man vor allem nichts kennt als ihr spektroskopisches Verhalten und einige Reaktionen. Mir standen für die Zwecke meiner Untersuchung nur *Peziza scutellata* L. und *P. bicolor* Bull. zur Verfügung, leider nicht in der wünschenswerten Menge, um eingehendere Studien über ihre Pigmente anstellen zu können. Ich konnte nur feststellen, dass sich die alkoholischen Lösungen leicht mit Natronlauge verseifen lassen, dass die Seife an Petroläther ein gelbes Pigment abgiebt, welches auch in Schwefelkohlenstoff löslich ist und nach Verdunstung des Lösungsmittels mit Salpetersäure befeuchtet blaue Färbung annimmt. Spektroskopisches Verhalten:

Peziza scutellata, verseifter Farbstoff in sehr verd. Lösung

h 96 mm 685; 658 I 488—480 II 462—450.— 426.

Peziza bicolor, roher Farbstoff in Schwefelkohlenstoff, konzentriert

h 12 mm 715; 679 I 497—476 II 460—446.— 418.

Peziza bicolor, verseifter Farbstoff, Lösung sehr verdünnt

h 75 mm 716; 688 I 486—473 II 454—446.— 419.

Dürfen wir aus der Ähnlichkeit der Spektren und der chemischen Reaktionen einen Schluss ziehen, so ist der Farbstoff der beiden Pezizen dem der Rostpilze und dem von *Baeomyces* ganz nahe verwandt und diese alle sind Verwandte des Anthoxanthins. Ihnen kann naturgemäss die Konidienform von

Nectria cinnabarina Tode

angereicht werden. Die Perithezienform giebt trotz ihrer hochroten Färbung an kein Lösungsmittel ihren Farbstoff ab; es ist jedoch nicht unmöglich, dass sie in einem späteren Entwicklungszustand weniger widerstandsfähig ist. Die von mir benutzten Perithezien waren im Anfang des Herbstes gesammelt und allesamt noch unentwickelt.

Wenn die Konidienform im Luftbad getrocknet, möglichst fein zerrieben und nun mit Schwefelkohlenstoff übergossen wird, färbt sich dieser bald blaurot. Leicht giebt der Pilz jedoch seinen Farbstoff nicht her und darum ist feinste Zerteilung der roten Konidienpolster unerlässlich.

Der Verdunstungsrückstand von der Schwefelkohlenstofflösung hat salbenartige Beschaffenheit, rotblaue Farbe, ist in kaltem, leichter noch in erwärmtem Alkohol, in Äther, Benzol und Chloroform löslich, wird von konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure gebläut, von Salzsäure nicht verändert. Ebensowenig konnte ich eine Grünfärbung durch Jodjodkalium beobachten. Schwefel- und Salpetersäure versagen, wenn man sie auf eine Farbstofflösung einwirken lässt: Fluoreszenz geht den Lösungen ab. Dieselben sind ferner gegen Licht ausserordentlich empfindlich; nach einstündigem Stehen im direkten Sonnenlicht war die rotblaue Auflösung des Farbstoffs in Karbondisulfid gelb geworden und hatte ihre charakteristische Spektralreaktion eingebüsst. Sie gab gleich den meisten gelben Pigmenten bloss einseitige Absorption der stärker brechbaren Hälfte des Spektrums, wogegen der unversehrte Farbstoff im Spektroskop zwei Absorptionsbänder sehen lässt, die, wie bei den roten Farbstoffen Regel ist, im Grün liegen. Das zweite ist dunkler als das erste. Ihre Position ergiebt sich aus folgenden Zahlen:

h 60 mm 719; 705 I 587—543 II 528—491.— 436.

Der Farbstoff lässt sich nach der Hansenschen Methode leicht verseifen. Beim Hinzufügen von konzentrierter Kochsalzlösung scheidet sich sofort eine rotgelbe Seife in zusammenhängenden Flocken ab, die aber, nachdem sie von der Unterlauge durch Filtrieren getrennt und im Luftbad

*) Rosoll, A., Beiträge zur Histochemie der Pflanze. (Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. Wien. Bd. LXXXIX, 1. Abt., 1884, p. 137 ff.)

**) Stewart, Ch. G., Notes on Alkaloids etc.

getrocknet worden ist, an Petroläther so wenig Farbstoff abgibt, dass dieser nur in hoher Schicht gelbliche Färbung zeigt. Der Rest wird von Schwefelkohlenstoff mit gelbroter Farbe aufgelöst, und diese Lösung besitzt auch zwei Absorptionsbänder im Grün, welche aber im Vergleich zum unverseiften Farbstoff ganz wesentlich nach rechts gerückt erscheinen, was um so auffälliger ist, als die lichtbrechende Kraft des Schwefelkohlenstoffs stärker ist als die des Petroläthers. Das Spektrum war
h 60 mm 458 I 548—523 II 514—489.— 443.

Durch sein Spektrum unterscheidet sich der im obigen beschriebene Farbstoff ganz wesentlich von den gelben, dem Anthoxanthin verwandten Pigmenten der Rostpilze und Pezizeen. Es ist unverkennbar das Spektrum eines roten, nicht eines gelben Farbstoffs. Dazu kommt, dass das verseifte Pigment nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs eine bröckelige, zerreibliche Masse von lauter kupferroten, matten Kügelchen hinterlässt, die mikroskopisch klein, aber zu grösseren Klümpchen vereinigt und zum teil von krummschaliger Form sind. Mit dem Polarisationsapparat betrachtet, leuchten sie im dunkeln Gesichtsfeld mit braungelber Farbe. Sie lösen sich in keinem der gewöhnlichen Lösungsmittel, weder in Alkohol, noch Äther, noch Schwefelkohlenstoff, wohl aber mit Leichtigkeit in Kali- oder Natronlauge, und zwar mit rötlicher Farbe, die jedoch allmählich in's Gelbe übergeht. Dieser Stoff ist seiner ganzen Beschaffenheit nach ein Harz und imprägniert als solches natürlicherweise die Zellwände der Hyphen und Konidien. Allein ausser dem roten Harz ist in dem Pilz auch noch ein gelber Farbstoff enthalten. Das ist der, welcher nach dem Verseifen der rohen Schwefelkohlenstofflösung von Petroläther mit gelber Farbe aufgenommen wird und beim Verdunsten des Lösungsmittels auch wieder einen gelben, festweichen, schmierigen Rückstand hinterlässt. Dieser Stoff, der seiner geringen Menge wegen nicht genau untersucht werden konnte, ist jedenfalls den anthoxanthinähnlichen Pigmenten der Rostpilze verwandt. Mittels des Spektroskops konnte undeutlich nur das erste Band im Blau erkannt werden, das zweite gar nicht. Begreiflicherweise würde er den Inhaltsbestandteilen zuzuzählen sein. So ist man bei *Nectria cinnabarina* Tode, wo das Mikroskop im Stich lässt, im stande, aus der chemischen Beschaffenheit der färbenden Substanzen einen Schluss auf den Ort ihrer Ablagerung in der Zelle zu ziehen.

Membranfarbstoffe sind es, denen drei Spezies der Gattung *Hygrophorus* Fries, Subgen. *Hygrocybe* ihre leuchtende Färbung verdanken; die betreffenden Arten heissen

H. conicus Scop., *H. puniceus* Fries und *H. coccineus* Schaeff.

Während aber der Hut von *H. conicus* in der Regel gelb, seltener scharlachrot, manchmal auch fleckenweise gelb und rot gefärbt ist, sehen die andern beiden Hüte stets tief scharlachrot aus. Trotzdem enthalten alle drei denselben Farbstoff, einen gelben, wasserlöslichen, mit einseitiger Absorption des blauen Endes. So auffällig diese Thatsache auf den ersten Blick erscheinen mag, sie hört auf befremdend zu sein, wenn man bedenkt, dass ähnliche Erscheinungen im Kreise der Blütenpflanzen nicht selten sind. In der schwefelgelben Blüte mancher *Ranunculus*spezies ist derselbe Farbstoff enthalten wie in der orangefarbigem Apfelsinenschale. Ein und dieselbe Substanz erzeugt das helle Himmelblau des Vergissmeinnichts und das dunkle Blau des Veilchens. Stärkere oder weniger starke Anhäufung des gelben Blütenlipochroms innerhalb des organisierten Protoplasmaträgers, höhere oder niedere Konzentration der blauen Lösung im Zellsaft, das sind die Ursachen*) der verschiedenen Färbung der Blüten. Mehr oder weniger reichliche Imprägnation der Zellwand mit einem und demselben gelben Pigment bringt das eine Mal die gelbe Färbung der Hüte von *H. conicus*, das andere Mal die scharlachrote der Hüte von *H. puniceus* und *coccineus* hervor.

Der gelbe Farbstoff kann am leichtesten durch Ausziehen der frischen Haut des Pilzes mit wenig Wasser gewonnen werden. Fünfziggrädiger Weingeist nimmt den Farbstoff auch auf, aber selbst bei mehrmonatlichem Stehen über der Pilzmasse nicht vollständig, es sei denn, dass das Lösungsmittel in sehr reichlicher Menge hinzugefügt wurde. Absoluter und 96prozentiger Alkohol lösen ihn eben so wenig auf wie Benzol. Die wässrige Lösung sieht rotgelb aus, die weingeistige infolge geringerer Konzentration gelb. Wasser nimmt aus den gelatinösen Membranen der Pilzhyphen auch viel Schleim mit auf, von dem man das Pigment durch Abdampfen der Lösung

*) Dazu kommt als zweite Ursache die Kombination mehrerer Pigmente, z. B. von Rot und Gelb, welche die Empfindung des Ziegelroten wie an manchen Mohnblüten und an den Hagebutten hervorbringt. „Die ganze Farbenpracht der Blüten und Früchte ist,“ wie Hansen (Die Farben der Blüten und Früchte p. 14) sagt, „das Resultat der Anwendung und Kombination von ganz wenig Farbstoffen.“ Der genannte Forscher unterscheidet deren bloss vier.

und Aufnehmen des Rückstandes mit fünfzigprozentigem Alkohol befreien kann. Die hellgelbe Flüssigkeit giebt bei erneutem Abdampfen eine safrangelbe, schmierige Substanz, deren wässrige Lösung von Schwefelsäure rötlich, von Natronlauge blassgelb gefärbt, endlich ganz entfärbt wird. Essigsäures Blei bringt in ihr einen Niederschlag von fleischroter Farbe hervor, welcher sich in verdünnter Essigsäure nicht vollständig, wohl aber in Schwefelsäure völlig auflöst. Spektroskopisch ist das Pigment der drei Hygrophorusarten durch einseitige Absorption des blauen Endes charakterisiert; es lässt in konzentrierter Lösung und bei 75 mm Schichtenhöhe die Lichtstrahlen von der Wellenlänge 677 bis 518 durch. Eine zehnpromzentige Lösung verhält sich, wie folgt:

h 150 mm	705; 672.—515; 497.
75	685 „ 479.
37,5	714 688 471 447.
15	693 439 427.

Bei grosser Ähnlichkeit mit dem gelben Farbstoff der Russulaarten unterscheidet sich der hier beschriebene doch von jenem durch seine Reaktion gegen Schwefelsäure und Alkalien.

Boletus scaber Fries.

Der gelbbraune Farbstoff des Birkenpilzes ist gleich dem der Rostpilze Inhaltsbestandteil, unterscheidet sich aber von ihm in jeder Beziehung. Er lässt sich gewinnen, wenn man die Haut junger Exemplare möglichst fein zerteilt mit wenig Wasser ungefähr einen Tag stehen lässt. Dabei färbt sich das Wasser zuerst gelbrot, bald aber dunkelbraun, indem es gleichzeitig seine Durchsichtigkeit einbüsst. Das hängt damit zusammen, dass sich das auf frischem Bruche weisse Fleisch des Hutes an der Luft bräunt. Es erleidet eine Nachdunkelung oder, um mit Krukenberg zu reden, eine Melanose, von der aber, wie mich die mikroskopische Untersuchung lehrte, nur die Membranen, nicht der Zellinhalt ergriffen wird. In jenen muss folglich ein farbloser Stoff enthalten sein, der durch Einwirkung des Sauerstoffs in der angegebenen Weise verändert wird. Die nicht unbeträchtliche Schleimmenge, die die wässrige Farbstofflösung verunreinigt, kann mittels Alkohols in schwärzlichen Flocken gefällt werden. Durch Filtration erhält man endlich eine klare, durchsichtige Lösung, welche in ihrer Färbung ganz mit den rotgelben Hüten junger Birkenpilze übereinstimmt, also wohl den Farbstoff in ziemlich reinem Zustand enthält. Beim Abdampfen hinterlässt die Lösung ein dünnes Häutchen von einer amorphen Substanz, die sich nicht in Äther und 96prozentigem Alkohol, wohl aber in Weingeist, leicht in Wasser löst. Von essigsäurem Blei wird daraus der Farbstoff nicht gefällt; Zinnchlorid und Alaun sind auch ohne Einwirkung. Die starken Mineralsäuren bringen in einer konzentrierten Lösung eine sichtbare Veränderung ebensowenig hervor, wie die Alkalien. Spektroskopisch unterscheidet er sich von den anderen gelben, wasserlöslichen Pilzfarbstoffen dadurch, dass die einseitige Absorption der blauen Hälfte des Spektrums verhältnismässig weit nach rechts reicht. Er absorbiert das Grün bei einer Konzentration und einer Schichtendicke vollständig, bei der die verwandten Pigmente bloss das Violett und Blau auslöschen. Eine zehnpromzentige Lösung giebt folgende Spektren bei

h 150 mm:	Absorption des ganzen Spektrums.
100	673.— 591.
75	675.— 589; 548.
37 ¹ / ₂	657; 675.— 531; 516.
15	706; 681.— 514; 472.

Lenzites saepiaria Fr.

Aus den braunen, korkartigen Hüten, die durch Raspeln in möglichst feine Zerteilung gebracht worden waren, nahm Alkohol eine gelbbraune Substanz auf. Der Verdunstungsrückstand von der alkoholischen Lösung bildete eine spröde, lohbraune Kruste und gab an Wasser einen Teil des Farbstoffs ab. Was vom Wasser nicht aufgenommen wurde, liess sich durch Alkohol lösen. Demnach sind in dem Pilze zwei differente färbende Substanzen enthalten, eine wasserlösliche und eine, die sich in Wasser nicht löst. Die zweite stammt aus den dunkeln Harzausscheidungen, die erste aus den Hyphen.

Der alkohollösliche Stoff ist in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Natriumkarbonat nicht löslich, leicht löslich dagegen in Chloroform, verdünnten Alkalien und Äther; ziemlich schwer löst er sich in kaltem Alkohol. Aus einer alkoholischen oder ätherischen Lösung nimmt konzentrierte Schwefelsäure einen grossen Teil des Harzes mit gelber Farbe auf, giebt dasselbe jedoch beim Verdünnen

mit viel Wasser wieder an den Äther ab. Ähnlich verhalten sich Salpeter- und Salzsäure. Eisenchlorid und Eisenvitriol färben die ätherische Lösung olivenbraun bis grün. Chlorkalk bringt die gleiche Farbenwandlung, nach einigen Minuten aber gänzliche Entfärbung hervor. Durch Schütteln mit dreissigprozentiger Natronlauge kann man einer Lösung das Harz völlig entziehen. Bei Zusatz von Ammoniak wird die Harzlösung sofort olivengrün, gleich darauf aber braun und giebt alle Substanz an das Alkali ab. Wird eine alkalische Lösung des Harzes mit einer Säure vorsichtig neutralisiert, so geht dasselbe wieder in den Äther. Auch die feste Harzsubstanz löst sich in jedem Alkali auf. Aus solch einer Lösung lässt sich das Harz mit einer Säure in braunen Flocken ausfällen. Aus alledem geht mit Sicherheit hervor, dass wir es hier mit einer Harzsäure zu thun haben, die allerdings, da sie in so grosser Menge im Gewebe des Hutes enthalten ist, auch zur Färbung desselben wesentlich beiträgt. Im Spektroskop zeigt sie einseitige Absorption der rechten Hälfte des Spektrums, in hoher Schicht wird sogar der grösste Teil des Grüns mit ausgelöscht.

Aus dem zweiten Teil meiner Arbeit ergeben sich einige Thatsachen von allgemeiner Bedeutung, die ich deswegen ausdrücklich hervorheben möchte. In etwa dreissig Pilzarten konnte ich sieben rote, zwei violette und mindestens fünf gelbe Farbstoffe nachweisen, welche spektroskopisch und chemisch völlig verschieden sind. Zählt man hierzu noch die früher aufgefundenen Pilzfarbstoffe, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass in den Pilzen eine weit grössere Anzahl differenter Pigmente vorkommt als in den Blüten der Phanerogamen. Doch ist die Anzahl der Färbungen noch grösser als die der färbenden Substanzen und zwar wird dies durch dieselben Mittel erreicht wie bei den Blütenpflanzen, durch Kombination mehrerer Farbstoffe und durch höhere oder niedere Konzentration ein und desselben Pigments. Sehr viele Spezies sind, soweit sich das jetzt übersehen lässt, durch ein spezifisches Pigment ausgezeichnet. Aber es fehlen der Klasse der Pilze auch nicht Farbstoffe von allgemeinerer Verbreitung. Einzelne treten in mehreren Arten einer und derselben Gattung auf (*Russula*, *Gomphidius*, *Hygrophorus*), eins konnte in Spezies von zwei verschiedenen Gattungen nachgewiesen werden (*Cortinarius* und *Agaricus*), eins haben die Pilze sogar mit den Blütenpflanzen gemein. Das ist der gelbe Farbstoff in den Sporen der Uredineen und in den Paraphysen von *Baeomyces roseus* und manchen Pezizen, welcher seinem ganzen Verhalten nach mit dem Anthoxanthin identisch ist. Möglicherweise aber besitzen wir in dem wasserlöslichen Farbstoff der gelben Dahliablüten, dem sogenannten Anthochlor, mit dem nach Hansen (a. a. O. p. 7) das Äthalioflavin, der gelbe Farbstoff von *Aethalium septicum* Fr. grosse Ähnlichkeit hat, noch ein zweites den Samen- und Sporenpflanzen gemeinsames Pigment. Die bisher untersuchten roten und violetten Pilzfarbstoffe hingegen unterscheiden sich allesamt von den entsprechenden Blütenpigmenten.

Alle Pilzfarbstoffe, so verschieden sie ihrer chemischen Natur nach sind, gehören ohne Zweifel zu den Nebenprodukten des Stoffwechsels und finden als solche keine Verwendung mehr zur Bildung organisierter Zellbestandteile; ihre Rolle im Stoffbildungsprozess ist ausgespielt. Damit ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass sie, zum Teil wenigstens, eine biologische Bedeutung haben. Wie die Bestimmung der Blütenfarbstoffe nicht die ist, das Auge des Menschen zu erfreuen, sondern die, zum Zwecke der Fremdbestäubung Insekten anzulocken, so werden auch die Pilzfarbstoffe für die Pflanze selbst einen Nutzen haben. Welchen, darüber lassen sich zur Zeit kaum Vermutungen äussern. Überhaupt sind dieser wichtigen Frage bisher bloss zwei Forscher näher getreten, Rathay*) und Schwarz. Ersterer glaubt in dem rotgelben Farbstoff der Rostpilze nach Analogie der Blütenfarbstoffe ein Anlockungsmittel für Insekten erblicken zu dürfen. Den Insekten, welche thatsächlich die von Spermogonien befallenen Blätter häufig besuchen, würde die Aufgabe zufallen, die Spermarien zu verbreiten. Deren Verbreitung hat jedoch nur einen Zweck, wenn sie, wie Verf. annimmt, männliche Geschlechtszellen sind. Den Beweis hierfür ist er schuldig geblieben und deshalb steht seine biologische Deutung des Uredineenpigments, so viel Bestechendes sie hat, vorläufig noch auf schwachen Füssen. Eine blosse Vermutung über die Bedeutung der Flechtensäuren hat Schwarz (s. o.) ausgesprochen. Dieselben gehören mit einziger Ausnahme der Chrysophansäure, die ein Dioxymethylantrachinon ist, allesamt der Benzolreihe an, in der sich einzelne Glieder von eminent desinfizierenden Eigenschaften befinden. Sollten die Flechtensäuren dieselbe Wirkung besitzen, so liess sich daraus leicht die lange Lebensdauer erklären, durch welche die Flechten vor anderen verwandten Pflanzen ausgezeichnet sind. Schwarz fand seine Vermutung

*) Rathay, Emmerich, Untersuchungen über die Spermogonien der Rostpilze (Denkschrift d. k. Akad. d. Wiss. Bd. XLVI. Wien 1882.)

nicht bestätigt. Denn eine wässrige Abkochung von *Lecanora* wimmelte schon nach einigen Tagen von Fäulnisbakterien.

Das Ziel wirklicher Naturwissenschaft ist die Beschreibung der Natur, vor allem aber die Erklärung der Naturerscheinungen durch Auffindung der ihnen zu Grunde liegenden Naturgesetze. Bezüglich der Pilzfarbstoffe ist für das zweite und wichtigste Ziel der Naturwissenschaften, Interpretation der Natur, noch nichts gethan. Einen kleinen Beitrag zur Erfüllung ihrer ersten Aufgabe hoffe ich in meiner Arbeit geliefert zu haben. Weiteres folgt baldigst.

Erklärung der Spektraltafel.

1. Roter Farbstoff von *Russula integra* in Wasser.
2. " " " " " in verd. Salzsäure.
3. " " " " *Cladonia coccifera*, ammoniakalisch.
4. " " " " *Agaricus armillatus*, h 110 mm.
5. " " " " " h 38 mm.
6. " " " " *Peziza echinospora* in Wasser.
7. " " " " " ammoniakalisch.
8. " " " " *Peziza sanguinea* in Alkohol, h 150 mm.
9. " " " " " h 100 mm.
10. " " " " " h 75 mm.
11. " " " " " h 15 mm.
12. " " " " " durch Ammoniak grün gefärbt.
13. " " " " *Gomphidius viscidus* in Äther, h 100 mm.
14. " " " " " h 75 mm.
15. " " " " " h 50 mm.
16. " " " " " h 37½ mm.
17. " " " " " h 25 mm.
18. Brauner Farbstoff von " " " " h 100 mm.
19. " " " " " h 70 mm.
20. " " " " " h 37½ mm.
21. Blauer Farbstoff von *Russula integra* in Eisessig.
22. Violetter Farbstoff von *Cortinarius violaceus* in Wasser.
23. " " " " *Agaricus laccatus* " " "
24. " " " " *Lactarius deliciosus* in Äther, h 60 mm.
25. " " " " " h 30 mm.
26. " " " " " Petroläther, verseift.
27. Gelber Farbstoff aus den Sporen von *Puccinia Alchemillae* in Alkohol.
28. " " " " Azidien von *Gymnosporangium juniperinum* in Petroläther, verseift.
29. " " " " Sporen von *Melampsora Salic. Capr.* in Petroläther, verseift.
30. " " " " Azidien von *Puccinia coronata* in Petroläther, verseift.
31. " " " " Sporen von *Triphragmium Ulmariae* in Petroläther, verseift.
32. " " " " von *Baeomyces roseus* in Benzol.
33. " " " " " Petroläther, verseift.
34. " " " " *Peziza scutellata* in Petroläther, verseift.
35. " " " " " *bicolor* " " "
36. Roter Farbstoff von *Nectria cinnabarina* in Schwefelkohlenstoff, roh.
37. " " " " " verseift.
38. Gelber Farbstoff von *Russula foetens* in Wasser, 10%, h 75 mm.
39. " " " " *Gomphidius glutinosus* in Wasser, 10%, h 75 mm.
40. " " " " *Hygrophorus conicus* in Wasser, 10%, h 75 mm.
41. " " " " *Boletus scaber* in Wasser, 10%, h 75 mm.
42. Roter Farbstoff von *Paxillus atrotomentosus*, mit Ammoniak violett gefärbt.







