

2 H-Atomen ist aus den Analysen deutlich zu erkennen. Die wäßrige Lösung gibt mit Phosphorwolframsäure eine gallertartige Fällung.

0.15 g *N*-Sorbityl-piperidin wurden mit 15 ccm Pyridin und 5 g Essigsäure-anhydrid in üblicher Weise behandelt. Die entstandene Pentaacetylverbindung ging unter  $10^{-3}$  mm bei 145—150° als zähes Öl über.

3.890, 4.015 mg Sbst.: 7.81, 8.065 mg CO<sub>2</sub>, 2.57, 2.69 mg H<sub>2</sub>O — 5.206 mg Sbst.: 0.142 ccm N<sub>2</sub> (25°, 759 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>33</sub>O<sub>10</sub>N (459.3). Ber. C 54.87, H 7.24, N 3.05.  
Gef. „ 54.76, 54.78, „ 7.39, 7.50, „ 3.12.

#### Hydrierende Spaltung.

2.5 g Piperidin-*d*-glucosid wurden genau unter den beschriebenen Bedingungen, aber bei 100° mit Nickel hydriert. Bei dieser um 25—30° höheren Temperatur erfolgte eine hydrierende Spaltung des Glucosids in Piperidin und *d*-Sorbit, der als Hexaacetylverbindung vom Schmp. 98° bis 99° und  $[\alpha]_D^{20}$ : +9.8° (Chloroform) identifiziert wurde.

3.880 mg Sbst.: 7.085 mg CO<sub>2</sub>, 2.11 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>12</sub> (434.2). Ber. C 49.75, H 6.03. Gef. C 49.80, H 6.08.

#### Mutarotation.

Die in der vorstehenden Tafel angegebenen Drehungswerte sind durchwegs im 1-dm-Rohr bei 20° abgelesen worden.

### 258. Richard Kuhn, Franz Moewus und Dietrich Jerchel: Über die chemische Natur der Stoffe, welche die Kopulation der männlichen und weiblichen Gameten von *Chlamydomonas eugametos* im Lichte bewirken.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung, Heidelberg; vorgetragen aus Anlaß des 60-jährigen Bestehens der Münchner Chemischen Gesellschaft in München am 15. Juni 1938.]

(Eingegangen am 22. Juni 1938.)

Die biologisch-botanischen Grundlagen der folgenden Untersuchung sind von F. Moewus, anfangs am Kaiser-Wilhelm-Institut für Biologie, Berlin-Dahlem, in der Abteilung von Prof. M. Hartmann, später am Institut für Pathologie des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Medizinische Forschung, Heidelberg, geschaffen worden. Die biologische Seite wird hier nur gestreift, soweit dies für das Verständnis der chemischen Wirkstoffe nötig erscheint. In allen Einzelheiten, die sich auf die Kultur der Algen, die Ausführung des Tests usw. beziehen, wird auf die Arbeiten von F. Moewus verwiesen, die in den Jahrbüchern für wissenschaftliche Botanik erscheinen<sup>1)</sup>.

#### 1) Das Licht erzeugt Sexualstoffe.

Die unbegeißelten, chlorophyllführenden Gameten der Grünalge *Chlamydomonas eugametos*, die sich auf Agar befinden, bekommen, wenn man sie in wäßriger Suspension belichtet, bewegliche Geißeln und kopulieren. Trennt man die wäßrige Lösung, in der die Gameten belichtet wurden, ab und setzt sie einer Dunkelkultur zu, so erhalten die Gameten — ohne daß Licht auf sie trifft — bewegliche Geißeln, und es kommt zur Kopu-

<sup>1)</sup> vergl. auch F. Moewus, Arch. Protistenkunde 80, 469 [1933].

lation. Dieser Grundversuch zeigt, daß unter der Einwirkung des Lichtes chemische Stoffe gebildet und an die Lösung abgegeben werden, die für die Vereinigung der männlichen und weiblichen Geschlechtszellen von entscheidender Bedeutung sind. Diese Stoffe werden nicht nur durch sichtbares Licht gebildet, sondern durch längere Einwirkung von sichtbarem Licht auf die aktiven Lösungen auch wieder zerstört. Da nur Licht, das absorbiert wird, chemisch wirken kann, muß es sich um Farbstoffe handeln.

### 2) Die 3 photochemischen Teilvorgänge.

Bei kurzer Belichtung von Dunkelgameten, deren Geißeln starr sind, erkennt man als erste Veränderung, daß die Geißeln beweglich werden. Sofern die Agar-Zellen noch unbegeißelt sind, tritt zunächst die Bildung der Geißeln in Erscheinung. Von Kopulation ist noch gar nichts zu bemerken. Diese tritt erst ein, wenn die Belichtungsdauer nennenswert erhöht wird. Dabei werden zuerst die weiblichen und später die männlichen Gameten kopulationsfähig. Beispiel: Als Lichtquelle diente eine Quecksilberhochdrucklampe nach v. Hippel von Schott & Gen., Jena, die in einem Abstand von 35 cm vor dem Schälchen mit der Gametensuspension in 1-proz. Glucose-Lösung brannte. Als Lichtfilter war eine Kupferoxyd-ammoniak-Lösung vorgeschaltet, so daß nur die Wellenlängen 436 und 496 m $\mu$  durchgingen. Unter diesen Bedingungen wurden die ♀-Gameten nach 13, 13, 14, 15 (im Mittel 14) Min. kopulationsfähig, die ♂-Gameten nach 18, 18, 20, 21 (im Mittel 19) Min.

### 3) Die wirksamen Spektralbereiche.

Versuche mit monochromatischem Licht haben ergeben:

Lichtquelle	Wellenlänge	Geißeln werden beweglich	Gameten kopulieren
Cd	643 m $\mu$	+	—
Na	589 m $\mu$	+	—
Hg	546 m $\mu$	+	—
Hg	496 m $\mu$	+	+
Hg	436 m $\mu$	+	+

Das Beweglichwerden der Geißeln (und die Geißelbildung) erfolgt also im roten, gelben, grünen, blauen und violetten Licht. Die Kopulation dagegen findet nur im blauen und violetten Licht statt.

### 4) Das Beweglichwerden der Geißeln unter aeroben Bedingungen.

Der bei Belichtung der grünen Geschlechtszellen in Lösung gehende „Beweglichkeitsstoff“ läßt sich bei Anwesenheit von Sauerstoff ersetzen durch *d*-Glucose (1-proz. Lösung). Mit Glucose + O<sub>2</sub> werden also auch im Dunkeln bewegliche Zellen gebildet. An Stelle des Traubenzuckers kann man 0.1—1-proz. Lösungen von Maltose, Cellobiose, Lactose, Saccharose, Cellotriose oder Raffinose verwenden. Wirksamer noch als diese Zucker ist die Gentiobiose. Das verwendete Präparat war aus *d*-Glucose mit Emulsin synthetisch dargestellt und von Hrn. L. Birkofer durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methanol gereinigt. Schmp. des methanolfreien Zuckers 191—194° (Literatur: 190—195°). Als unwirksam haben sich erwiesen: *l*-Arabinose, *d*-Ribose, *d*-Xylose, *d*-Mannose, *d*-Galaktose, *d*-Fructose und *l*-Sorbose.

## 5) Das Beweglichwerden der Geißeln bei Ausschluß von Sauerstoff.

Der natürliche „Beweglichkeits-Stoff“ ist unter anaeroben Bedingungen ebenso wirksam wie bei Zutritt von  $O_2$ . Dadurch unterscheidet er sich grundsätzlich von den eben genannten Zuckern.

Versuche der Isolierung: Als Ausgangsmaterial dienten 200 l und in einem weiteren Versuch 117 l hochaktive Lösung, die durch geeignete Belichtung von Gameten mit einer 500-Watt-Lampe (ungefiltert) gewonnen worden war. Unter Ausschluß von Licht wurde die farblose Lösung durch vorsichtige Destillation bei 14 mm auf 16 ccm eingengt. Nun ließ sich mit dem Auge eine geringe Menge eines orangegelben Farbstoffs erkennen, der jedoch vor dem Gittermeß-Spektroskop keine ablesbaren Absorptionsbanden zeigte. Dieser Farbstoff konnte der wäßrigen Lösung weder mit Äther noch mit Chloroform entzogen werden. Die biologische Prüfung ergab, daß beim Einengen kein wesentlicher Verlust an „Beweglichkeitsstoff“ eingetreten war.

Absorptionsbanden: Das Konzentrat wurde nun mit 8 ccm Salzsäure (*d* 1.19) versetzt und mit Chloroform durchgeschüttelt; dabei wurde die untere Schicht goldgelb, die obere farblos. Die Chloroformlösung zeigte am Gitterspektroskop ein Carotinoid-Spektrum mit 2 Absorptionsbanden bei 467 und 438  $\mu$ . Diese Banden stimmen mit denjenigen des *trans*-Crocetins praktisch überein. Zum Vergleich wurde eine Lösung von 0.097 mg Crocin in 5 ccm Wasser mit 2.5 ccm Salzsäure (*d* 1.19) versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Absorptionsbanden der Chloroformlösung lagen bei 465 und 438  $\mu$ .

Das zum Vergleich angewandte Crocin entstammte der Untersuchung von R. Kuhn und A. Winterstein<sup>2)</sup>, die es aus spanischem Safran gewonnen hatten. Wir haben es durch Krystallisation aus Wasser: Methanol = 2:8 noch weiter gereinigt und so den Schmp. 215<sup>0</sup> (k. Th.) erreicht, während das Schrifttum<sup>3)</sup> für Crocin 186<sup>0</sup> angibt. Auch dieses Präparat ließ in wäßriger Lösung vor dem Spektroskop keine ablesbaren Banden erkennen.

Aus Crocin läßt sich in Methanol durch Zusatz von Alkali unter Umesterung<sup>3)</sup> Crocetin-dimethylester gewinnen, der sich im Gegensatz zum glucosidischen Farbstoff in Chloroform löst. Der „Beweglichkeitsstoff“ verhält sich ebenso. Der aus 117 l aktiver Gametenflüssigkeit erhaltene Farbstoff-Ester zeigte in Chloroformlösung 2 scharf ablesbare Absorptionsbanden bei 463.4  $\mu$  und 435.1  $\mu$ . Für reinen *trans*-Crocetin-dimethylester vom Schmp. 221—222<sup>0</sup> (k. Th.) wurden 463.8  $\mu$  und 435.1  $\mu$  in Chloroform abgelesen.

Mikro-Colorimetrische Bestimmung: Zur quantitativen Ermittlung des Crocins haben wir in Anlehnung an R. Kuhn und H. Brockmann<sup>4)</sup> die Farbstärke der Lösungen mit derjenigen einer Azobenzol-Lösung von bekanntem Gehalt verglichen (14.5 mg Azobenzol in 100 ccm Alkohol). Das

<sup>2)</sup> B. 66, 209 [1933].

<sup>3)</sup> P. Karrer u. H. Salomon, Helv. chim. Acta 11, 513 [1928]; P. Karrer u. A. Helfenstein, Helv. chim. Acta 18, 392 [1930].

<sup>4)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 206, 41 [1932].

aus Safran stammende Crocin (Schmp. 215<sup>0</sup>) hatte dieselbe Farbstärke wie die Azobenzol-Standardlösung, wenn 0.011 mg in 1 ccm Wasser gelöst waren.

In dem Versuch mit 117 l Gametenlösung, die auf 16 ccm eingeeengt worden waren, wurden je ccm 0.0205 mg Crocin colorimetrisch ermittelt; insgesamt waren also nicht mehr als 0.33 mg Farbstoff vorhanden. Die Ablesungen sind möglichst bald vorzunehmen, da die Farbstärke der verd. Crocinlösungen beim Aufbewahren mitunter recht rasch abnimmt.

Mikro-Bestimmung des Zuckers: Diese erfolgte nach dem Verfahren von A. Fujita und D. Iwasaka<sup>5)</sup>. Für die Ausführung sind wir Hrn. R. Wetzel zu Dank verpflichtet.

5 ccm Crocinlösung (0.097 mg reinen Farbstoff aus Safran enthaltend) wurden mit 2.5 ccm HCl (d.1.19) hydrolysiert und mit Chloroform von Crocetin befreit. In der wäßrigen Lösung waren 0.066 mg *d*-Glucose enthalten, während sich 0.064 mg für den Zerfall des Crocins in 1 Mol. Crocetin + 4 Mol. *d*-Glucose berechnen.

Für 5 ccm des aus 200 l aktiver Gametenflüssigkeit gewonnenen Konzentrats wurde nach Hydrolyse mit Salzsäure und Ausschütteln mit Chloroform ein Reduktionsvermögen entsprechend 0.134 mg *d*-Glucose gefunden. Der colorimetrisch bestimmten Crocinmenge nach hätten sich 0.142 mg Traubenzucker bilden sollen.

Alle Versuche, die wir mit der winzigen Farbstoffmenge ausführen konnten, sprachen also dafür, daß der von den Chlamydomonsgameten im Lichte abgegebene „Beweglichkeitsstoff“ entweder mit Crocin identisch ist oder ein sehr nahe verwandtes Glucosid des Crocetins darstellt.

Die biologische Prüfung von Crocin aus Safran, die daraufhin unternommen wurde, hat ergeben, daß dieser Farbstoff so wie der natürliche „Beweglichkeitsstoff“ befähigt ist, den Dunkelgameten bewegliche Geißeln auch bei Ausschluß von O<sub>2</sub> zu verleihen. Die Verdünnungen, in denen Crocin noch wirkt, sind praktisch dieselben wie diejenigen, in denen man den von den Algen ausgeschiedenen Farbstoff anwenden muß.

#### 6) Die absolute Wirksamkeit des Crocins.

0.40 mg Crocin vom Schmp. 215<sup>0</sup> wurden in 1000 ccm doppelt dest. Wasser gelöst, dann 10 ccm der Lösung auf 100 ccm gebracht. Durch stete Wiederholung dieser Maßnahme erhielten wir die folgende Verdünnungsreihe. Für jede Stufe wurden frische, sehr saubere Pipetten und Meßkolben verwendet.

Die Wirkung auf die Geißeln war noch deutlich, als die angewandten 0.4 mg Crocin in einem Gesamtvolumen von 10<sup>11</sup> ccm = 100000 cbm enthalten waren. Diese Verdünnung ist erstaunlich groß, wenn man sie mit den Konzentrationen vergleicht, in denen andere bekannte Wirkstoffe noch nachweisbar sind:

Adrenalin	1:20000000
Biotin	1:400000000000
Crocin	1:25000000000000

<sup>5)</sup> Biochem. Ztschr. **242**, 43 [1931].

Es war daher von Interesse, die Zahl der Crocin-Molekeln zu berechnen, die bei der Grenzkonzentration in 1 ccm noch enthalten sind, und sie zu vergleichen mit der Anzahl der grünen Zellen, auf die sie beim Test in 1 ccm Lösung treffen. Die Zählung der Gameten erfolgte unter dem Mikroskop mit einer Zählkammer von C. Zeiss.

0.4 mg Crocin im Gesamtvolumen von	Beweglichkeit (3 Versuche)	Molekeln Crocin in 1 ccm	Zahl der Gameten in 1 ccm
10 <sup>3</sup> ccm	+ + +	2.4 × 10 <sup>14</sup>	2 × 10 <sup>6</sup>
10 <sup>4</sup> ccm	+ + +	2.4 × 10 <sup>13</sup>	2 × 10 <sup>6</sup>
10 <sup>5</sup> ccm	+ + +	2.4 × 10 <sup>12</sup>	2 × 10 <sup>6</sup>
10 <sup>6</sup> ccm	+ + +	2.4 × 10 <sup>11</sup>	2 × 10 <sup>6</sup>
10 <sup>7</sup> ccm	+ + +	2.4 × 10 <sup>10</sup>	2 × 10 <sup>6</sup>
10 <sup>8</sup> ccm	+ + +	2.4 × 10 <sup>9</sup>	2 × 10 <sup>6</sup>
10 <sup>9</sup> ccm	+ + +	2.4 × 10 <sup>8</sup>	2 × 10 <sup>6</sup>
10 <sup>10</sup> ccm	+ + +	2.4 × 10 <sup>7</sup>	2 × 10 <sup>6</sup>
10 <sup>11</sup> ccm	+ + +	2.4 × 10 <sup>6</sup>	2 × 10 <sup>6</sup>
10 <sup>12</sup> ccm	— — —	2.4 × 10 <sup>5</sup>	2 × 10 <sup>6</sup>
10 <sup>13</sup> ccm	— — —	2.4 × 10 <sup>4</sup>	2 × 10 <sup>6</sup>

Es ergibt sich, daß 2.4 Millionen Molekeln Crocin die Mehrzahl von 2 Millionen Gameten beweglich machen können. Je Zelle ist also nur 1 Molekel oder eine sehr kleine Zahl von Crocin-Molekeln erforderlich.

7) Die „Kopulations-Stoffe“  $K_{\text{♀}}$  und  $K_{\text{♂}}$  als Gemische einer „Vorstufe“ V und einer „Endstufe“  $K_0$ .

Mit zunehmender Belichtungsdauer werden, wie schon erwähnt, zunächst die weiblichen und später die männlichen Zellen kopulationsfähig. Merkwürdigerweise sind die für die beiden Geschlechter spezifischen „Kopulations-Stoffe“  $K_{\text{♀}}$  und  $K_{\text{♂}}$  nicht chemisch einheitliche Verbindungen, sondern Gemische aus einer für sich allein biologisch unwirksamen „Vorstufe“ V und einer durch längere Belichtung der aktiven Filtrate sich bildenden, allein ebenfalls unwirksamen „Endstufe“  $K_0$ . Mischt man 3 Vol.-Tle. V mit 1 Vol.-Tl.  $K_0$ , so werden die  $\text{♀}$ -Gameten reaktionsfähig. Mischt man 1 Vol.-Tl. V mit 3 Vol.-Tln.  $K_0$ , so sind es die  $\text{♂}$ -Zellen, die kopulationsfähig werden.

Alle Versuche, die „Vorstufe“ V aus den aktiven Gametenfiltraten anzureichern, sind bisher praktisch erfolglos geblieben. Denn dieser Stoff ist nicht nur äußerst lichtempfindlich, er erleidet vielmehr, auch wenn man die wäßrigen Lösungen im Dunkeln einengt, leicht Veränderungen, die zur Inaktivierung führen.

Sehr viel beständiger ist die „Endstufe“  $K_0$ , deren biologische Wirksamkeit bei geeigneter Mischung mit frisch bereiteten, für sich allein ebenfalls unwirksamen V-Lösungen in Erscheinung tritt. Es ist gelungen, den Stoff  $K_0$  sehr weit zu konzentrieren, so daß man erkennen konnte, daß es sich um einen orangegelben chloroformlöslichen Farbstoff handelt, der in Chloroform 2 Absorptionsbanden bei 463 und 435  $\mu$  besitzt. Seine Eigenschaften stimmten, soweit dies mit Bruchteilen eines mg festgestellt werden konnte, sehr nahe mit denen von *trans*-Crocetin-dimethylester überein. Die Prüfung von *trans*-Crocetin-dimethylester aus Safran

(Schmp. 221—222<sup>0</sup>) hat ergeben, daß dieser Farbstoff die natürliche „Endstufe“  $K_0$  zu ersetzen vermag, und zwar noch in einer Konzentration von  $3 \times 10^{-5} \gamma$  in 1 ccm. Für die eigentliche Kopulation sind also immerhin sehr viel mehr Farbstoff-Molekeln erforderlich als für das Beweglichwerden der Geißeln.

Es war nun naheliegend, zu vermuten, daß die so lichtempfindliche „Vorstufe“ V in Beziehung stehen könne zu dem von R. Kuhn und A. Winterstein<sup>2)</sup> aus Safran isolierten *cis*-Croctin, von dem bekannt war, daß es sich unter dem Einfluß von blauem und violetterm Licht in Lösung äußerst leicht in die *trans*-Form umlagert. Wie wir gefunden haben, besitzt *cis*-Croctin-dimethylester (Schmp. 138<sup>0</sup>) aus Safran die biologische Wirkung der „Vorstufe“ V. Der Schmp. des verwendeten Esters, der aus der Untersuchung mit A. Winterstein stammte, war im Laufe der Jahre gefallen. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Methanol wurde er bei 138<sup>0</sup> konstant. Die biologische Grenze der Nachweisbarkeit von *cis*-Croctin-dimethylester liegt bei einer Verdünnung von  $3 \times 10^{-5} \gamma$  in 1 ccm, stimmt also mit derjenigen für *trans*-Croctin-dimethylester überein.

### 8) Spezifität.

Unsere Versuche gestatten die folgende chemische Zuordnung:

„Beweglichkeitsstoff“ .....	Crocin
„Vorstufe“ V .....	<i>cis</i> -Croctin-dimethylester
„Endstufe“ $K_0$ .....	<i>trans</i> -Croctin-dimethylester

Der für die ♀-Gameten erforderliche „Kopulationsstoff“  $K_0$  läßt sich durch ein Gemisch von 3 Tln. *cis*-Ester:1 Tl. *trans*-Ester ersetzen, der „Kopulationsstoff“  $K_0$  durch ein Gemisch von 1 Tl. *cis*-Ester:3 Tln. *trans*-Ester.

Keines der 3 krystallisierten Carotinoide vermag eines der anderen biologisch zu vertreten, wie in vielfältig abgeänderten Versuchen immer wieder festgestellt wurde. Die Wirkungen sind also sehr spezifisch. Es ist auch bisher nicht gelungen, einen der 3 Farbstoffe durch irgend ein anderes Carotinoid zu ersetzen, obwohl die überwiegende Mehrzahl der heute bekannten eingehend geprüft wurde. Besonders erwähnt sei, daß auch *cis*- und *trans*-Bixin-dimethylester ohne jede Wirkung sind. Auffallend ist ferner, daß die freie Dicarbonsäure *trans*-Croctin im Gegensatz zum Dimethylester wirkungslos ist. Wir können nichts darüber aussagen, ob die natürliche „Vorstufe“ und „Endstufe“ Methyl-ester des *cis*- und *trans*-Croctins sind. Die zuletzt angeführte Beobachtung eröffnet eine gewisse Möglichkeit, der Frage, mit welchen Alkoholen oder dergl. die Farbstoffe verestert sind, durch Modellversuche mit synthetischen Estern näher zu kommen.

Die Sexualstoffe, die in den Keimdrüsen der höheren Tiere erzeugt werden und für die Ausbildung der sekundären Geschlechtsmerkmale von Bedeutung sind, gehören bekanntlich der Gruppe der Steroide an. Der Unterschied zwischen männlichem und weiblichem Prägungsstoff drückt sich dort besonders im Sättigungszustand der Ringsysteme aus und entspricht letztlich demjenigen zwischen Benzol und Cyclohexan.

Die hier beschriebenen Sexualstoffe, die für die Vereinigung männlicher und weiblicher Keimzellen entscheidend sind, gehören zu den Carotinoiden. Die chemische Differenzierung der Geschlechter ist hier eine noch einfachere. Sie geht auf eine *cis-trans*-Isomerie, also auf den Unterschied zwischen Fumar- und Maleinsäure zurück.

Die biologische Bedeutung der Carotinoide erscheint nunmehr wesentlich erweitert. Längere Zeit waren aus dieser Gruppe nur  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Carotin und Kryptoxanthin als Wirkstoffe, nämlich als Vorstufen des vom Säugetier benötigten A-Vitamins, bekannt. Vor kurzem ist festgestellt worden, daß dem Carotin auch bei den höheren Pflanzen, und zwar bei den phototropischen Krümmungen, eine physiologische Bedeutung zufällt. Jetzt sieht man, wie aus der Gruppe des Carotins auch für die niedrigsten grünen Lebewesen bedeutungsvolle Wirkstoffe hervorgehen. Bedenkt man, daß die Carotinoide mit 40 C-Atomen schon seit längerem als Vorstufen weiterer pflanzlicher Farbstoffe, Geschmacksstoffe und Riechstoffe erscheinen, so wird man erkennen, daß die Mannigfaltigkeit ihrer physiologischen Aufgaben an diejenige der Steroide heranreicht.

Es ist damit zu rechnen, daß es nicht nur bei der Grünalge *Chlamydomonas eugametos* und ihren Verwandten, sondern auch bei höheren Pflanzen und bei den Tieren chemische Stoffe geben wird, die bei der Vereinigung von männlichen und weiblichen Keimzellen im Spiele sind. Die Mehrzahl der Aufgaben, die hier des Chemikers harren, mag im Hinblick auf die ungewohnt kleinen Stoffmengen, mit denen zu rechnen ist, jenseits der experimentellen Möglichkeiten unserer Tage liegen. Die mitgeteilten Versuche zeigen jedoch, daß es grundsätzlich möglich ist, solche Fragen sehr weitgehend auch auf indirektem Wege zu lösen. Keiner der Stoffe, die in den 3 photochemischen Teilreaktionen von den Gameten im Lichte gebildet und an die Lösung abgegeben werden, konnte bisher in Substanz isoliert werden. Und doch kennen wir die chemische Natur dieser Wirkstoffe recht genau. In jedem Falle besteht das erreichte Ziel darin, daß wir mit 3 chemisch gut definierten, krystallisierten Farbstoffen im Dunkeln all das verwirklichen und getreu nachahmen können, was sich bei zunehmender Belichtungsdauer der Gameten zeitlupeartig abspielt: erst werden die gebildeten Geißeln beweglich, dann die ♀-Zellen reaktionsfähig, diesen folgen die ♂-Gameten, bis schließlich die in Lösung gegangenen Wirkstoffe durch das Licht, dem sie ihre Entstehung verdanken, auch wieder zerstört sind.

## 259. Fritz Arndt und Bernd Eistert: Zum Chemismus der Synthese des Acetessigesters.

[Aus Ludwigshafen a. Rh. eingegangen am 21. Juni 1938.]

Im letzten Heft dieser Berichte diskutiert W. Dilthey<sup>1)</sup> den Chemismus der Acetessigesters-Synthese und bemerkt dabei mit Recht, daß bei der Formulierung an erster Stelle zu beachten sei, daß in der „Methylenkomponente“ ein Methylen mit mindestens zwei H-Atomen vorhanden sein muß. Hierzu sagt Dilthey dann:

<sup>1)</sup> B. 71, 1351 [1938].