

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.]

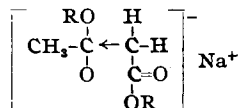
Im letzten Heft dieser Berichte diskutiert W. Dilthey<sup>1)</sup> den Chemismus der Acetessigesters-Synthese und bemerkt dabei mit Recht, daß bei der Formulierung an erster Stelle zu beachten sei, daß in der „Methylenkomponente“ ein Methylen mit mindestens zwei H-Atomen vorhanden sein muß. Hierzu sagt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

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

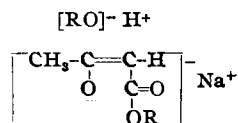
„F. Arndt und B. Eistert meinen zwar, ihr Schema<sup>2)</sup> berücksichtige diesen Punkt 1, aber dies scheint irrtümlich, denn man kann nach ihrer Formulierung ganz gut mit einem Ester der Formel  $R_2CH.COOR$  arbeiten. Man bekommt dann allerdings die Ketoform des entsprechenden Acetessigesters, aber dies ist ja klar, da bei derartig substituierten Acetessigestern keine Salzform denkbar ist.“

Aus diesen Sätzen geht hervor, daß unsere Abhandlung<sup>3)</sup> leider nicht ganz verstanden worden ist. Unser Schema sei deshalb in abgekürzter Form für den Fall der Synthese des Acetessigesters nochmals kurz skizziert<sup>4)</sup>:

I) Erste Phase, reversibel: Einlagerung des Anions der Mono-Natriumverbindung der „Methylenkomponente“ (in der Carbeniat-Form) in die „aufgerichtete“ Carbonylgruppe der „Ester-Komponente“.



II) Zweite Phase, irreversibel: Unter der Einwirkung weiteren Alkalis wird ein Proton und  $[\text{OR}]$ -Anion abgelöst; aus dem abgespaltenen  $\text{ROH}$  wird sofort  $\text{RONa}$ .



Wir sagten hierzu ausdrücklich<sup>5)</sup>: „Die Neigung zur Bildung des konjugierten Systems“ (nämlich im Anion des fertigen Natrium-acetessigesters II) „ist der wesentliche und treibende Faktor für die gesamte Claisen-Kondensation, indem sie den bisher geschilderten Verlauf“ (nämlich die reversible Einlagerung des Mono-Natriumsalzes der „Methylenkomponente“ in die Carbonylgruppe der „Esterkomponente“ unter Bildung von I) „irreversibel aus dem Gleichgewicht herausleitet“.

Mit anderen Worten: Der energieliefernde Vorgang der Acetessigester-Synthese ist der „Energie-Sonderanteil“ („resonance energy“), der bei der Ausbildung des (mesomeren!) Anions II frei wird<sup>6)</sup>, und wir haben gerade im Hinblick hierauf ausführlich auseinandergesetzt, wie wesentlich es ist, daß die „Methylenkomponente“ außer dem ersten H-Atom, welches zur Bildung ihrer Mono-Natrium-Verbindung und des Primärproduktes I benötigt wird, noch mindestens ein zweites H-Atom besitzt, welches in der zweiten, irreversibel zu einem konjugierten System führenden Phase als Proton abgelöst wird.

Fehlt dieses zweite H-Atom, wie z. B. im Iso-buttersäureester, so kann man „allerdings“, wie C. R. Hauser und W. B. Renfrow jr.<sup>6)</sup> unter Bezugnahme auf diesen, für unser Schema wesentlichen Punkt zeigten, mittels Trityl-natriums einen  $\beta$ -Keton-säureester  $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CO.C}(\text{CH}_3)_2.\text{COOR}$  bekommen, aber dieser enthält kein konjugiertes System und kann auch in kein solches verwandelt werden. Unter den Bedingungen der Claisen-Kondensation ist er im Einklang mit unserem Schema nicht beständig: Auf Verbindungen dieses Typs „wirkt Natriumäthylat katalytisch spaltend ein<sup>6)</sup>“, wobei der Ausgangs-Ester zurückgebildet wird.

<sup>2)</sup> F. Arndt u. B. Eistert, B. **69**, 2381 [1936].

<sup>3)</sup> Schreibweise nach dem Formulier-Vorschlag von B. Eistert, B. **71**, 237 [1938]: Ein Strich bedeutet ein El.-Paar; einsames El.-Paar: Querstrich. Ein Pfeilstrich bedeutet, daß das betr. El.-Paar von demjenigen Atom stammt, von welchem der Pfeil hinweggerichtet ist.

<sup>4)</sup> a. a. O., S. 2385.

<sup>5)</sup> vergl. auch E. Hückel, Ztschr. Elektrochem. **43**, 848 [1937].

<sup>6)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1823 [1937]; vergl. besonders S. 1825, Zeile 4 links.

<sup>6)</sup> W. Dieckmann, B. **33**, 2672 [1900]; vergl. auch S. M. McElvain, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 3127 [1929].

Wir gehen also mit Dilthey durchaus darin einig, daß in der „Methylenkomponente“ mindestens zwei H-Atome vorhanden sein müssen, damit die Claisen-Kondensation unter den üblichen Bedingungen ablaufen kann. Dilthey macht hierzu die wenig wahrscheinliche Annahme, daß von vornherein das Dinatrium-Derivat der „Methylenkomponente“ in die Reaktion eingehe; unser Schema verlegt die Ablösung des zweiten Protons erst in die zweite, irreversible Phase der Kondensation und macht sie gerade dadurch energetisch verständlich. Der Grundgedanke der Diltheyschen Arbeit, daß man zwischen einem „bis zum Endprodukt mitgeführten“ und einem „als Katalysator wirkenden“ Natrium-Ion unterscheiden kann, kommt u. E. gerade in unserem Schema klar zum Ausdruck. Wir haben in dessen Formelreihen nur das erste Natrium-Ion aufgenommen, weil das zweite im Endprodukt des gesamten Ionenvorgangs ja nicht in Erscheinung tritt.

Im übrigen sei hier schon auf eine demnächst erscheinende Experimentaluntersuchung des einen von uns (F. Arndt) verwiesen, in welcher unser Schema vom Verlauf der Claisen-Kondensation durch neue Modellversuche gestützt und erläutert wird<sup>7)</sup>.

Istanbul und Ludwigshafen a. Rh., im Juni 1938.

<sup>7)</sup> Das am 10. Juni 1938, also vor Erscheinen des letzten Heftes in Istanbul, abgesandte Manuskript dieser Arbeit lag mir am 14. Juni in Ludwigshafen vor.

B. Eistert.

### Berichtigungen.

Jahrg. 70 [1937], Heft 5, S. 1090, 24. Zeile von oben lies „2 g“ statt „10 g“.

Jahrg. 71 [1938], Heft 6, S. 1366, 16. Zeile von oben lies „Pregnen-dien-ol-(17)-on-(3)“ statt „Pregnen-dien-ol-(17)-on-(3)“.