

## 126. Über die Bildung von Kohlensäure-Estern und Carbonsäure-Estern

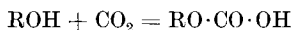
von Emil Baur und Medhat Namek.

(6. VIII. 40.)

Photodynamische Farbstoffe, welche eine veresterte Carboxylgruppe enthalten, geben unter gewissen Umständen — zweiphasiges System, Vorspann — im Licht Formaldehyd. Zu diesen Farbstoffen gehören Chlorophylle, Eosine, Rhodamine. Es wird als wahrscheinlich erachtet, dass der photolytische Formaldehyd der Carboxylgruppe der Farbstoffe entstammt, indem der Farbstoff decarboxyliert und der Alkohol in Freiheit gesetzt wird<sup>1</sup>).

Zur Wiederherstellung des Farbstoffes bedarf es zweier Vorgänge:

1. Der Alkohol muss mit Kohlendioxyd einen Kohlensäure-Ester bilden nach der Formel:



(R = Alkyl).

2. Der Kohlensäure-Ester muss den decarboxylierten Farbstoff recarboxylieren nach der Formel:



(R' ist der Rest, der nach Abspaltung der veresterten Carboxylgruppe des Farbstoffs übrig bleibt.)

Beide Vorgänge waren hypothetisch. Die nachfolgenden Versuche sollen zeigen, dass man diese Reaktionen isoliert beobachten kann.

### Absorption von Kohlendioxyd durch Alkohole.

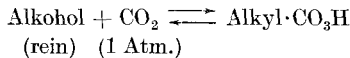
Über die physikalische Absorption (Löslichkeit) von Kohlendioxyd in wasserfreien Alkoholen gibt es naturgemäss ausführliche Untersuchungen. Die bezüglichen Absorptionskoeffizienten sind aus den Tabellenwerken zu ersehen. Das Verfahren der Aufnahme bestand jeweils darin, eine Gasbürette mit Kohlendioxyd über Quecksilber in Verbindung zu setzen mit einem geeigneten Schüttelgefäss, das den zu untersuchenden Alkohol enthielt. Man kann es leicht so einrichten, dass die Sättigung innerhalb weniger Minuten erreicht ist. Im allgemeinen haben die Autoren nicht länger als 10 Minuten beobachtet, weil man sah, dass innerhalb dieser Zeitspanne Konstanz eingetreten war<sup>2</sup>).

<sup>1</sup>) E. Baur, K. Gloor, H. Kuenzler, Helv. **21**, 1038 (1938).

<sup>2</sup>) G. Jost, Z. physikal. Ch. **37**, 342 (1901).

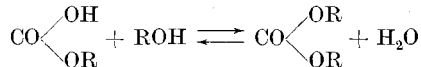
Ob noch eine Nachabsorption existiert, die eventuell Tage in Anspruch nehmen könnte, wurde von den Autoren nicht untersucht und nicht bemerkt. Wenn solches etwa der Fall wäre, so würde es auf chemische Absorption, also auf Esterbildung, hindeuten. Die Nachabsorption wäre als Mass der Esterbildung anzusehen.

Es ist nun bei geeigneter Einrichtung klar zu erkennen, dass die Nachabsorption existiert, dass sie langsam verläuft und dass sie erst nach Tagen zum Stillstand kommt. Das schliesslich erreichte Gleichgewicht müssen wir betrachten als das Gleichgewicht der Reaktion:



Bei dem grossen Unterschied in der Geschwindigkeit der physikalischen und chemischen Absorption ist der Zuwachs an Absorption, der nach Einstellung des Sättigungsgleichgewichtes zu verzeichnen ist, einfach dem chemisch gebundenen Kohlendioxyd gleichzusetzen.

Offen bleibt, ob oder vielmehr in welchem Ausmass in zweiter Reaktionsstufe zweiseitiger Kohlensäure-Ester hinzukommt nach der Gleichung



Vorläufig werden wir diese Molekelgattung als vernachlässigbar betrachten, d. h. so rechnen, als ob alles Kohlendioxyd, das über die physikalische Sättigung hinaus absorbiert wurde, in der Form Alkyl · CO<sub>3</sub>H in der Alkoholphase (ol-Phase) vorhanden sei.

### Die Absorptionseinrichtung.

Wir haben (vgl. Fig. 1) ein birnenförmiges Absorptionsgefäss A von etwa 140 cm<sup>3</sup> Inhalt. A ist an einem metallenen Schaukelbrett befestigt, das, durch einen Motor angetrieben, um eine horizontale Axe in hin- und hergehender Bewegung gehalten wird. Vier solcher Schaukelbretter werden an einem gemeinsamen Stativ befestigt und werden miteinander bewegt. Das Gefäss A wird mit etwa 5 cm<sup>3</sup> der zu prüfenden Flüssigkeit beschickt. Exkursion und Schnelligkeit der Schüttelbewegung werden so geregelt, dass das Sättigungsgleichgewicht während des mehrtägigen Versuchsganges stets eingestellt ist. A trägt einen Schliff mit dem Dreiweghahn B, der dazu dient, Gefäss A zu evakuieren, mit Kohlendioxyd zu füllen, oder mit der Bürette D zu verbinden. Da diese Verbindung biegsam sein muss, so wird sie mit dickwandigem Vakuumschlauch hergestellt unter Beachtung, dass Glas auf Glas stösst. Es muss natürlich geprüft werden, dass die Verbindung während des ganzen Ver-

suchsganges gegen Kohlendioxyd vollkommen dicht hält. Die Bürette D mit Niveaugefäß E wird mit Quecksilber gefüllt. Um dies nach Bedarf auszuführen, trägt D einen Zweiweghahn C. Das System der Schüttelgeräte und Büretten befindet sich in einer Kapelle, die mit Heizspiralen, Thermoregulator und einem Flügelpropeller ausgerüstet ist. Durch diese Organe wird die Temperatur der wohlverschlossenen Kapelle unschwer auf  $25 \pm 0,1^{\circ}$  konstant gehalten. Das zur Füllung der Absorptionsgeräte verwendete Kohlendioxyd wird aus einem nach bekannter Vorschrift eingerichteten *Kipp*<sup>1)</sup> aus Marmor und Salzsäure entwickelt und über Schwefelsäure getrocknet.

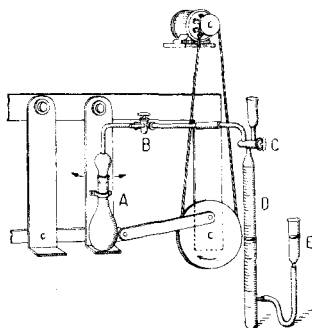


Fig. 1.

Die Inangsetzung des Versuches besteht aus folgenden Handhabungen: Einfüllen der Untersuchungsflüssigkeit in A, Füllen der Bürette D mit Quecksilber und Verschluss von C, Zusammenfügen von A über B und C mit D, mehrmaliges Evakuieren von A, Einfüllen von Kohlendioxyd erst in D, dann in A, Herstellen der Verbindung von A und D über die Hähne, worauf unmittelbar die erste Ablesung notiert wird. Nun wird die Schaukel angelassen, und es erfolgen durch Nachstellen des Niveaugefäßes in passenden Zeitabständen die weiteren Ablesungen an der Bürette. Die absorbierten Gasmengen in  $\text{cm}^3$  werden auf 76 cm Hg und  $0^{\circ}$  umgerechnet verzeichnet.

#### Die Messungen.

Wir haben drei nichtalkoholische Flüssigkeiten untersucht: Wasser, Butyloxyd, Octan. Wasser zum Kontrast; Butyloxyd und Octan, weil wir sie als Lösungsmittel für Cetylalkohol brauchten. Bei diesen beobachteten wir nach 10 Minuten Schütteldauer vollkommene Sättigung und konstante Einstellung über mehrere Tage. Anders bei den Alkoholen. Bei diesen bekommt man nach vollendeter physikalischer Sättigung eine mehrere Tage in Anspruch

<sup>1)</sup> Vgl. *Treadwell*, Analytische Chemie, 11. Aufl., 2. Band, Seite 181.

nehmende langsame chemische Absorption, die aber schliesslich auch vollkommen konstant wird. Die vollständigen Protokolle und Kurven findet man in der Dissertation von *Namek*<sup>1)</sup>. Wir geben als Beispiele in Tabelle 1 und 2 Messungen an Isoamylalkohol und an Phytol.

**Tabelle 1.**  
5 cm<sup>3</sup> Isoamylalkohol. 25°.

| Zeit in Stunden | cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> absorb. | Chemische Absorpt. $x$ | $\log \frac{2,7}{2,7-x}$ | 0,43 $k \times 10^2$ |
|-----------------|---|------------------------|--------------------------|----------------------|
| 1/6             | 9,0                                     | 0                      |                          |                      |
| 1               | 9,4                                     | 0,4                    | 0,0682                   | 6,8                  |
| 2               | 9,7                                     | 0,7                    | 0,1303                   | 6,1                  |
| 3               | 10,0                                    | 1,0                    | 0,2014                   | 6,7                  |
| 4               | 10,2                                    | 1,2                    | 0,2553                   | 6,4                  |
| 6               | 10,5                                    | 1,5                    | 0,3541                   | 5,9                  |
| 7               | 10,6                                    | 1,6                    | 0,3909                   | 5,6                  |
| 8               | 10,7                                    | 1,7                    | 0,4314                   | 5,4                  |
| 24              | 11,25                                   | 2,25                   | 0,7782                   | 3,3                  |
| 32,5            | 11,4                                    | 2,4                    | 0,9542                   | 3,0                  |
| 48              | 11,5                                    | 2,5                    | 1,1303                   | 3,0                  |
| 72              | 11,6                                    | 2,6                    |                          |                      |
| 96              | 11,7                                    | 2,7                    |                          |                      |
| 120             | 11,7                                    | 2,7                    |                          |                      |
|                 |   |                        |                          | Mittel: 5,2          |

**Tabelle 2.**  
2 cm<sup>3</sup> Phytol. 25°.

| Zeit in Stunden | cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> absorb. | Chem. Absorpt. $x$ | $\log \frac{2,7}{2,7-x}$ | 0,43 $k \times 10^2$ |
|-----------------|---|--------------------|--------------------------|----------------------|
| 1/4             | 3,3                                     | 0                  |                          |                      |
| 2               | 3,7                                     | 0,4                | 0,0697                   | 3,5                  |
| 2,5             | 3,8                                     | 0,5                | 0,0890                   | 3,6                  |
| 3               | 3,9                                     | 0,6                | 0,1092                   | 3,6                  |
| 5,5             | 4,2                                     | 0,9                | 0,1761                   | 3,2                  |
| 7               | 4,3                                     | 1,0                | 0,2610                   | 3,4                  |
| 25              | 5,3                                     | 2,0                | 0,5863                   | 2,3                  |
| 30              | 5,4                                     | 2,1                | 0,6522                   | 2,2                  |
| 48              | 5,7                                     | 2,4                | 0,9543                   | 2,0                  |
| 56              | 5,8                                     | 2,5                |                          |                      |
| 72              | 6,0                                     | 2,7                |                          |                      |
| 96              | 6,0                                     | 2,7                |                          |                      |
|                 |   |                    |                          | Mittel: 3,0          |

<sup>1)</sup> *Medhat Namek*, Über die Bildung von Kohlensäure-Estern und Carbonsäure-Estern. Diss. E.T.H. Zürich 1940.

Man sieht, dass der Verlauf sich ausreichend durch eine Konstante von 1. Ordnung darstellen lässt. Der Abfall der Konstanten gegen den Schluss hat wohl mehr rechnerische Gründe. Es heisst dies, dass die Esterbildung gemäss dem Massenwirkungsgesetz verläuft, wie zu verlangen ist. Die Halbwertzeit beträgt für den Amylalkohol rund 6 Stunden, für Phytol rund 10 Stunden.

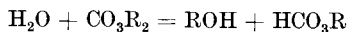
Deutlich abweichend verhält sich Glycerin (vgl. Tabelle 3), indem die Konstante 1. Ordnung stark abfällt. Es liegt nahe, hierin den Ausdruck der drei Alkoholfunktionen des Glycerins zu sehen, die zu Mono-, Di-, und Tri-Estern nebeneinander Anlass geben können und müssen.

**Tabelle 3.**

4,6 cm<sup>3</sup> Glycerin, rein. 25°.

| Zeit in Stunden | cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> absorp. = x | $\log \frac{4,4}{4,4 - x}$ | 0,43 k × 10 <sup>2</sup> |
|-----------------|---|----------------------------|--------------------------|
| 1/2             | 1,3   | 0,1521                     | 30                       |
| 2               | 2,0   | 0,2633                     | 13                       |
| 3               | 2,2   | 0,3011                     | 10                       |
| 5               | 2,5   | 0,3647                     | 7,3                      |
| 8               | 2,8   | 0,4394                     | 5,5                      |
| 24              | 3,5   | 0,6893                     | 2,9                      |
| 28              | 3,6   | 0,7404                     | 2,6                      |
| 32              | 3,7   | 0,7984                     | 2,5                      |
| 48              | 4,0   | 1,0414                     | 2,7                      |
| 56              | 4,1   | 1,1664                     | 2,3                      |
| 72              | 4,3   | 1,6435                     | 2,3                      |
| 80              | 4,4   |                            |                          |
| 96              | 4,4   |                            |                          |

Beim Glycerin haben wir eine sehr niedrige physikalische Absorption, die wir gegenüber der chemischen Absorption mit Null einsetzen können. Im technischen Glycerin, das etwas wasserhaltig ist, finden wir die chemische Absorption etwa um  $\frac{1}{3}$  herabgesetzt. Hierin kommt der Verdünnungseinfluss und der hydrolysierende Einfluss eines Wassergehaltes auf das Gleichgewicht



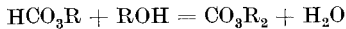
zum Ausdruck.

Cetylalkohol haben wir gelöst in Butyloxyd und in Octan der Kohlensäure-Esterbildung ausgesetzt. Die durch den Cetylalkohol bewirkte Mehrabsorption erweist sich in beiden Lösungsmitteln sehr ähnlich, d. h. Indifferenz des Lösungsmittels gegen das Gleichgewicht.

Tabelle 4.

| Substanz   | Physikal. Absorption cm <sup>3</sup> | Chem. Absorption cm <sup>3</sup> | Mol.-Gew. | Spez. Gew. | Wertigkeit des Alkohols | cm <sup>3</sup> Substanz | g Substanz | cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> von 0° u. 76 cm Hg chemisch absorbiert von 1 Mol Alkohol | Molprozent CO <sub>2</sub> -Ester in der ol-Phase $\eta/N$ | Molprozent physikalisch absorbiert $\eta/N$ |
|--|--------------------------------------|----------------------------------|-----------|------------|-------------------------|--------------------------|------------|--|--|---|
| Wasser . . . . .   | 3,5                                  | 0                                | 18        | 1          |                         | 5                        | 5,00       |  |  | 0,056                                       |
| Butyloxyd . . . . .  | 9,6                                  | 0                                | 130,14    | 0,77       |                         | 5                        | 3,85       |  |  | 1,53  |
| Octan . . . . .  | 4,5                                  | 0                                | 114,14    | 0,70       |                         | 5                        | 3,00       |  |  | 0,77  |
| Äthylalkohol . . . . .   | 13,5                                 | 1,5                              | 46        | 0,78       | 1                       | 5                        | 3,90       | 17,7   | 0,08   | 0,71  |
| Butylalkohol . . . . .   | 9,0                                  | 2,6                              | 74        | 0,80       | 1                       | 5                        | 4,00       | 48,1   | 0,21   | 0,75  |
| Amylalkohol . . . . .  | 9,0                                  | 2,7                              | 88        | 0,81       | 1                       | 5                        | 4,05       | 58,64  | 0,26   | 0,89  |
| Geraniol . . . . .   | 5,2                                  | 2,9                              | 154       | 0,89       | 1                       | 5                        | 4,45       | 100,3  | 0,44   | 0,80  |
| Glycerin (wasserfrei) . . . . .                                  | —                                    | 4,6                              | 92        | 1,26       | 3                       | 4,6                      | 5,79       | 73,05  | 0,33   | ~ 0   |
| Phytol . . . . .   | 3,3                                  | 2,7                              | 296       | 0,86       | 1                       | 2                        | 1,70       | 470,07   | 2,10   | 2,46  |
| Äthylalkohol + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .          | 13,5                                 | 2,3                              | 46        | 0,78       | 1                       | 5                        | 3,90       | 26,0   | 0,12   |   |
| Amylalkohol + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .           | 9,0                                  | 3,6                              | 88        | 0,81       | 1                       | 5                        | 4,05       | 78,2   | 0,35   |   |
| Butylalkohol + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .          | 9,0                                  | 3,4                              | 74        | 0,80       | 1                       | 5                        | 4,00       | 61,1   | 0,27   |   |
| Geraniol + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .              | 5,3                                  | 3,3                              | 154       | 0,89       | 1                       | 5                        | 4,45       | 114,2  | 0,51   |   |
| Glycerin (wasserfrei) + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . . | —                                    | 7,0                              | 92        | 1,26       | 3                       | 5,1                      | 6,43       | 150,1  | 0,67   |   |
| Glycerin (käufliches) . . . . .                                  | —                                    | 4,1                              | 92        | 1,26       | 3                       | 4                        | 5,04       | 75,0   | 0,33   |   |
| Cetylalkohol in Butyloxyd . . . . .                              | 6,0                                  | 2,6                              | 242       | 0,82       | 1                       | —                        | 2,30       | 273,5  | 1,24   |   |
| Cetylalkohol in Octan . . . . .                                  | 4,1                                  | 2,9                              | 242       | 0,82       | 1                       | —                        | 2,30       | 305  | 1,36   |   |

In der Absicht, eine katalytische Beschleunigung der Esterbildung hervorzurufen, haben wir die Versuche wiederholt unter jeweiligem Zusatz von 2 Tropfen reiner Schwefelsäure. Es wurde nur eine bescheidene Beschleunigung erzielt, wohl aber eine gewisse Mehrabsorption, die man etwa durch den Einfluss des Wasserentzuges auf das Gleichgewicht



oder durch Komplexbildung des Kohlensäure-Esters mit Schwefelsäure zu erklären hätte. Besonders bedeutend ist der Einfluss eines Tropfens Schwefelsäure beim Glycerin.

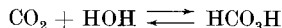
Die Tabelle 4 enthält eine Zusammenstellung unserer gesamten Messungen der Grenzwerte der physikalischen und chemischen Absorption nebst Umrechnung auf Molprocente (n/N), wobei als Ergebnis des Vergleiches ins Auge fällt:

1. Physikalische und chemische Absorption laufen nicht parallel. Beim Äthylalkohol z. B. ist die physikalische Absorption gross, die chemische klein, beim Glycerin umgekehrt.

2. Die chemische Absorption bewegt sich etwa zwischen den Grenzen 1 Molpromille bis 2 Molprocente.

3. Die maximalen Werte finden sich beim Glycerin und bei den Wachsalkoholen: Phytol und Cetylalkohol. Der letztere Umstand ist besonders bedeutungsvoll im Hinblick auf den Anlass der Untersuchung, die ja ihren Ausgang nahm von der Frage, ob bei der Assimilation das Phytol des Chlorophylls als Haptophor der Kohlensäure eine Rolle spielen möchte.

Die Frage drängt sich auf, warum beim Wasser eine Nachabsorption nicht zur Beobachtung gelangt, da man doch weiss, dass die Hydratation des Kohlendioxyds zur Kohlensäure nach



zeitlich messbar ist. Indessen wird angegeben, dass die Einstellungszeit des Gleichgewichts doch nur etwa zwei Minuten beträgt<sup>1)</sup>; ausserdem hat *A. Thiel*<sup>2)</sup> wahrscheinlich gemacht, dass in reinem Wasser das Verhältnis des hydratischen zum anhydrischen Kohlendioxyd um 1% herum liegt. Aus beiden Gründen folgt, dass die chemische Absorption des Kohlendioxyds im Wasser von der physikalischen auf der zeitlichen Absorptionskurve nicht getrennt zur Beobachtung gelangen kann.

Im übrigen ist die Hydratation des Kohlendioxyds in Wasser das genaue Analogon zu seiner Veresterung in Alkoholen. Die Physiologen haben erkannt, dass in gewissen Organen (z. B. den Erythrocyten des Blutes) ein Ferment vorkommt, „die Kohlensäureanhydrase“, welches die Einstellgeschwindigkeit des Hydratations-

<sup>1)</sup> *Michael Leiner*, Das Atmungsferment Kohlensäure-anhydrase im Tierkörper. Naturwiss. **28**, 165 (1940). <sup>2)</sup> Z. El. Ch. **22**, 206, 423 (1916).

gleichgewichtes erheblich erhöht<sup>1)</sup>, und dass diese katalytische Beschleunigung für den respiratorischen Gaswechsel sehr wichtig ist. Es wäre von Belang, auch für die Veresterung des Kohlendioxyds ein Ferment ausfindig zu machen. Wir dachten zunächst an die Lipase des Ricinussamens, hatten aber damit keinen Erfolg. Wir behalten uns vor, demnächst die Kohlensäure-anhydrase aus tierischen Geweben und die Chlorophyllase aus Blättern auf allfällige Wirkung bei der Veresterung des Kohlendioxyds zu prüfen.

#### Umesterung.

Wenn Kohlendioxyd mit Glycerin und Wachsalkoholen Ester bildet, so muss die Hydrolyse der Glyceride und Wachse durch Kohlensäure befördert werden. Das Ausmass der Wirkung wird proportional zum Druck des Kohlendioxyds anzusetzen sein. Man wird somit zu erwarten haben, dass ein Öl, ein Lipoid, ein Wachs, in einem Druckautoklaven angefeuchtet der Einwirkung verdichteten Kohlendioxyds ausgesetzt, eine bestimmte Säurespaltung erleiden würde. Die durch Titration zu bestimmende Säurezahl muss anwachsen. — Diesen Effekt haben wir bei Cottonöl, Lecithin und Walrat festgestellt.

Man löst die Stoffe in Äther-Alkohol, fügt einige Tropfen Wasser hinzu, bestimmt die Säurezahl, kontrolliert, dass die Säurezahl unter Stickstoffdruck ungeändert bleibt, setzt dann die Lösungen während zwei Tagen einem Kohlendioxyddruck von 50 Atm. aus und bestimmt schliesslich den Zuwachs der Säurezahl. Der Zuwachs wird nach zwei Tagen konstant. Wir fanden folgende Umsätze:

|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| Cottonöl . . . . .                  | 5%  |
| Lecithin ( <i>Merck</i> ) . . . . . | 26% |
| Walrat . . . . .                    | 64% |

berechnet auf die gesamten Säureäquivalente, die in einem Mol der genannten Stoffe enthalten sind.

Man sieht, dass das Fettsäureglycerid schwach gespalten wird, das gemischte Fettsäure- und Phosphorsäure-Glycerid des Lipoids wird mittelstark gespalten, sehr erheblich aber das Cetylpalmitat des Walrats.

Möglicherweise könnte dem Walrat die Funktion eines Kohlensäure-Puffers im respiratorischen Gashaushalt des Pottwals zukommen. In geringerem Ausmass kann dasselbe wohl auch vom Walfischtran ausgesagt werden. Allerdings müsste man zu ergiebiger Pufferung noch über ein Ferment verfügen, ähnlich der Kohlensäure-anhydrase, worauf schon oben hingewiesen.

Die Bedeutung der Umesterung für die Physiologie der Assimilation erhellt daraus, dass die Chloroplasten Wachs und Lipoid ent-

<sup>1)</sup> *M. Leiner, a. a. O.*



halten<sup>1)</sup>. Wenn Kohlendioxyd von denselben gebunden wird, so ist die Kohlensäure festgelegt und in diejenige Form gebracht, die wahrscheinlich die Voraussetzung bildet für deren photolytische Angreifbarkeit.

Das Gleichgewicht der Umesterung richtet sich nach der Bedingung (z. B. für ein Wachs):

$$K_{\text{Umesterung}} = \frac{(\text{CO}_2\text{-Ester}) \cdot (\text{Fettsäure})}{(\text{Wachs}) \cdot p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{K_{\text{Wachshydrolyse}}}{K_{\text{Esterzerfall}}}$$

D. h. auch, wenn die Konstante des Esterzerfalls verhältnismässig gross ist (wie wir nun wissen), so kann die Umesterung doch bedeutend sein, wenn nur die Konstante der Wachshydrolyse (worüber Kenntnisse fehlen) gleichfalls gross ist.

### Carboxylierungsversuche.

Wenn in einen phenolischen Kern Kohlendioxyd eingeführt werden soll, so begegnet man der Schwierigkeit, dass das Carboxylierungsgleichgewicht für die freien Carbonsäuren in wässriger Lösung ganz auf der Seite des Zerfalls liegt. Für Salicylsäure, Gallussäure, Phloroglucincarbonsäure steht dies zahlenmässig fest<sup>2)</sup>; für irgendwelche höheren aromatischen und heterocyclischen Kerne wird es der Analogie nach auch gelten. Einfache dynamische Überlegungen lehren jedoch, dass die Gleichgewichtslage für die veresterte Carboxylsäure in ol-Phase weit günstiger liegen muss. Somit bestand wohl eine gewisse Aussicht für das Gelingen der Synthese, wenn z. B. Phloroglucin, gelöst in Glycerin, der Einwirkung von Kohlendioxyd ausgesetzt wird. Es sollte Phloroglucincarbonsäure-Ester in Glycerinphase entstehen.

Macht man den Versuch, so findet man in der Tat eine Mehrabsorption von Kohlendioxyd. Dies gilt auch in äthyl- und butylalkoholischer Phase. Leider konnten wir den mutmasslichen Carbonsäure-Ester nicht krystallinisch zur Abscheidung bringen und müssen den Beweis somit schuldig bleiben. Immerhin ist die Mehrabsorption kaum anders zu deuten und durfte zu entsprechenden Versuchen mit geeigneten Farbstoffen z. B. der Triphenylmethanreihe ermutigen.

Carboxylierung von Rosolsäure müsste einen Farbstoff der Triphenylmethancarbonsäure-Reihe liefern, der sich vielleicht optisch müsste charakterisieren lassen. In offener Schreibweise würde Rosolsäure einen Farbstoff liefern, der, abgesehen vom Alkyl des Carbonsäure-Esters, im Kern eine CH<sub>3</sub>-Gruppe und eine OH-Gruppe mehr enthielte als Phenolphthalein und eine OH-Gruppe weniger und eine CH<sub>3</sub>-Gruppe mehr als Fluorescein.

<sup>1)</sup> A. Stoll und E. Wiedemann, Über Chloroplastin. Atti X. Congr. internat. di Chimica Roma 1938. Vol. V, 206 (1939).

<sup>2)</sup> O. Widmer, Z. physikal. Ch. [A] 140, 161 (1929).

Wir bekommen mit Rosolsäure in Glycerin oder Butylalkohol auch einen Absorptionszuwachs. 0,7 g Rosolsäure in 5 cm<sup>3</sup> Glycerin geben einen Absorptionszuwachs von 2,5 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>, was etwa 5 % Carbonsäure-Bildung entsprechen würde. Um die Umsatzquote weiter zu treiben, wandten wir den Druckautoklaven an. Lässt man nun einen Tropfen der so behandelten Rosolsäure-Glycerin-Lösung in Wasser fallen, so bemerkt man — deutlicher noch im Fluoroskop — grüne Fluoreszenz der Schliere, die wir wohl als Anzeichen stattgefundenener Carboxylierung der Rosolsäure ansehen dürfen. Auch spektroskopische Befunde, welche in der Dissertation von *Namek* beschrieben werden, müssen in gleicher Weise gedeutet werden.

Wir betrachten die somit wahrscheinlich gemachte Carboxylierung der Rosolsäure zu einer Triphenylmethan-carbonsäure als ein Modell für die mögliche Recarboxylierung von Chlorophyll, wenn dieses, wie *E. Baur* annimmt, durch Photolyse eine seiner Carboxylgruppen verloren hat. Wir glauben, dass die isolierte Beobachtung der Bindung von Kohlendioxyd an Alkohole und der Bindung von Kohlensäure-Estern an einen carboxylierbaren Farbstoff die Bedenken zerstreut, die gegen die Annahme entsprechender Vorgänge im Zuge der Assimilation vorgebracht werden könnten.

Zürich, Physik.-chem. Laboratorium der Eidg.  
Techn. Hochschule. August 1940.

## 127. Zur Konstitution des Onocerins<sup>1)</sup>

von J. Zimmermann.

(31. VIII. 40.)

Wie früher mitgeteilt wurde<sup>1)</sup>, verwandelt sich das Onocerin beim Verestern mit 90-proz. Ameisensäure, oder durch Kochen seines Diacetats mit derselben Säure, in ein Produkt, das sich vom ursprünglichen durch einen anderen Schmelzpunkt und durch höhere spez. Drehung unterscheidet. Wie sich inzwischen zeigte, kann die gleiche Umwandlung auch bewirkt werden durch Auflösen des Onocerin-diacetats in Schwefelsäure-haltigem Eisessig. Zur Unterscheidung der beiden Produkte soll das ursprüngliche mit  $\alpha$ - und das durch Säuren umgelagerte mit  $\beta$ -Onocerin bezeichnet werden.

Die früher geäußerte Vermutung, wonach diese Umwandlung auf eine Cyclisierung des ursprünglich tetracyclischen Onocerins in eine pentaacyclische Verbindung zurückzuführen sei, konnte bei näherer Untersuchung nicht bestätigt werden. Im Falle eines Ring-schlusses sollte das  $\beta$ -Onocerin nur eine Doppelbindung aufweisen,

<sup>1)</sup> 4. Mitteilung über Triterpen-diole; 3. Mitt. Helv. 21, 853 (1938).