

Schweineleber³⁴⁾ und Rindermilz³⁵⁾ isoliert worden. — Einen Körper ähnlicher Art stellt das Cerebrin der Hefe dar, das als das Säureamid einer α -Oxy-hexacosansäure mit einem noch nicht näher charakterisierten höher molekularen Aminoalkohol aufzufassen ist³⁶⁾.

Was die Fettsäuren der Cerebroside betrifft, so fand nur die Frage über die Natur der Cerebronsäure eine weitere Bearbeitung. Von Levene³⁷⁾ wurde die Säure ursprünglich als α -Oxy-lignocero-pentakosansäure $C_{22}H_{47} \cdot CHO \cdot COOH$ angesprochen. Bei einer Nachprüfung konnte Klenk³⁸⁾ die Befunde, die zur Aufstellung dieser Formel führten, nicht bestätigen und kam zu dem Schluß³⁹⁾, daß es sich um die α -Oxy-u-tetrakosansäure handelt. Levene hielt zunächst an der Richtigkeit seiner Befunde fest⁴⁰⁾, hat dann⁴¹⁾ aber schließlich doch eine Änderung seines Standpunkts vorgenommen. Er betrachtet nun die Cerebronsäure als ein Gemisch von verschiedenen Oxsäuren, und zwar entweder von α, β, γ -Oxy-pentakosansäuren oder von α -Oxy-trikosan-, -tetrakosan- und -pentakosansäuren. Ganz abgesehen davon, daß das natürliche Vorkommen von Fettsäuregemischen dieser Art allen bisherigen Erfahrungen widersprechen würde,

³⁴⁾ Thannhauser u. Fränkel, Ztschr. physiol. Chem. **203**, 183 [1931]. Fränkel u. Bielschowsky, ebenda **213**, 58 [1932].

³⁵⁾ Tropp u. Wiedersheim, ebenda **222**, 39 [1933].

³⁶⁾ Reindel, LIEBIGS Ann. **480**, 76 [1930].

³⁷⁾ Levene u. Taylor, Journ. biol. Chemistry **52**, 227 [1922].

³⁸⁾ Ztschr. physiol. Chem. **174**, 214 [1928].

³⁹⁾ Ebenda **179**, 312 [1928].

⁴⁰⁾ Levene u. Taylor, Journ. biol. Chemistry **80**, 227 [1928].

⁴¹⁾ Taylor u. Levene, ebenda **84**, 23 [1929]. Levene u. Heymann, ebenda **102**, 1 [1933]. Taylor u. Levene, ebenda **102**, 535 [1933]. Levene u. Yang, ebenda **182**, 541 [1933].

müssen die Befunde, die diese Ansicht stützen sollen, als ebenso unhaltbar angesehen werden⁴²⁾ wie die früheren, die zur Aufstellung der ursprünglichen, jetzt von Levene selbst aufgegebenen Konstitutionsformel führten. Nichts berechtigt uns, die Einheitlichkeit von Thierfelders Cerebronsäure zu bezweifeln. Sie muß als α -Oxy-n-tetraicosansäure angesprochen werden.

Sphingosin, das den Cerebrosiden und Sphingomyelin gemeinsame basische Spaltprodukt, besitzt die Formel $C_{18}H_{37}NO_2$ und nicht, wie bisher angenommen, $C_{17}H_{35}NO_2$. Es hat die Konstitution $CH_3 \cdot (CH_2)_{12} \cdot CH : CH \cdot CHNH_2 \cdot CHO \cdot CH_2OH$ ⁴³⁾. Die vermeintlichen Tridecyl- und Pentadecylsäuren, die von anderer Seite⁴⁴⁾ bei dem oxydativen Abbau des Sphingosins bzw. Dihydro-sphingosins erhalten wurden, haben sich entsprechend der obigen Formel des Sphingosins als noch nicht ganz reine Myristin- bzw. Palmitinsäure herausgestellt.

Da nun die bis jetzt bekannten Fettsäuren der Cerebroside durchweg C_{24} -Säuren (Cerebronsäure $C_{24}H_{48}O_3$, Lignocerinsäure $C_{24}H_{48}O_2$, Nervonsäure $C_{24}H_{46}O_2$, Oxy-nervonsäure $C_{24}H_{46}O_3$) sind, so kam man hier zu dem überraschenden Ergebnis, daß die Kohlenstoffketten aller Spaltprodukte eine Gliederzahl haben, die ein Vielfaches von 6 ist. Man darf dies vielleicht als ein Merkmal für die Herkunft dieser Fettstoffe aus Kohlehydraten, und zwar aus Hexosen, betrachten.

[A. 34.]

⁴²⁾ Klenk u. Diebold, Ztschr. physiol. Chem. **215**, 79 [1933]. Klenk, Journ. biol. Chemistry, im Druck.

⁴³⁾ Klenk, Ztschr. physiol. Chem. **185**, 169 [1929]. Klenk u. Diebold, ebenda **198**, 25 [1931].

⁴⁴⁾ Levene u. Wesl, Journ. biol. Chemistry **16**, 549 [1913/14]; **18**, 481 [1914].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Chemische Gesellschaft.

Sitzung am 16. April 1934 im Hofmann-Haus, Berlin.

Prof. S. Skraup, Würzburg: „Neues über die Bedeutung der ungesättigten Anteile im Fettstoffwechsel.“

In allen natürlich vorkommenden Fetten enthalten die Fettsäuren (als die für den Stoffwechsel allein wesentliche Komponente der Fette) eine gerade Zahl von C-Atomen, wie es den Vorstellungen Neubergs über den biologischen Aufbau der Fettsäuren (aus Acetaldehyd letzten Endes) entspricht. Knopf hat erwiesen, daß auch der biologische Abbau der Fettsäuren paarig verläuft, also jeweils die unzwei C-Atome ärmere Fettsäure gebildet wird. Laboratoriumsversuche der Oxydation von Fettsäuren mit Permanganat lieferten ausschließlich Oxalsäure, was ebenfalls für paarigen Abbau spricht.

Wesentliches Zwischenprodukt des biologischen Abbaus sind β -Ketonsäuren („ β -Oxydation“), als deren letzte die Acetessigsäure erscheint. Ist deren normaler Abbau (Säurespaltung der Ketonsäure) gehemmt (Diabetesfälle, Acidosis), erscheint als Produkt der Ketonspaltung Aceton mit seinen schweren Folgeerscheinungen. Diese könnten vermeidbar sein, wenn der Organismus an Stelle der gewöhnlichen geradzahligen Fettsäuren künstliche ungeradzahlige abbaute, wobei höchstens der viel weniger schädliche Acetaldehyd für das Aceton auftreten könnte. In diesem Sinn wollen McKee und Mitarbeiter Erfolge mit „Intarvin“ erhalten haben, dessen Zusammensetzung als Margarinsäureglycerid ernsten chemischen Bedenken begegnet. Die qualitativ hochinteressanten Befunde Verkades, der bei Verfütterung großer Mengen von Undekansäureglycerid im Harn die ω, ω' -Undekansäure feststellte, erlauben bei den höchst ungünstigen Stoffausbeuten noch keine bilanzmäßigen Schlüsse. Einwandfrei ungeradzahlige Fettsäuren erhält man nach Skraup und Schicamberger¹⁾ durch Grignardierung gerad-

zahliger Fettsäureester mittels Phenylmagnesiumbromid, Wasserabspaltung aus den Carbinolen und Oxydation der Äthylene zu Benzophenon und der ungeradzahligen Fettsäure.

Solche Präparate wurden der Grafeschen Methode langdauernder Respirationsversuche am Hund unterworfen, bei welchen natürliche Fette innerhalb der ersten Stunde ein Absinken des Respirationsquotienten auf etwa 0,70 („theoretisch“ 0,66) ergeben. Dieser Effekt blieb nun aus bei Verfütterung von ganz gesättigten Glyceriden der Tri- und Undekansäure, deren Abbau aber (angezeigt durch den Respirationsquotienten) erreicht werden kann, wenn Anteile ungesättigter Fettsäuren (z. B. Triolein) mitverfüttert werden.

Die biologische Bedeutung ungesättigter Anteile hat auch der in Fühlung mit dem Vortr. ausgeführte Teil einer Untersuchung von Haag²⁾ erwiesen, nach welcher Bakterien nur auf teilweise ungesättigten organischen Nährböden sich entwickeln, zu denen auch das übliche Handelsparaffin gehört. Wurde dies von Ungesättigtem befreit, erlaubte es kein Bakterienwachstum mehr; nach kurzem Stehen an der Luft ist es aber partiell wieder dehydriert und damit zum Nährboden geworden.

Eigens angestellte Leerversuche mit reichlichen Trioleinmengen bewiesen, daß die obengenannten Ergebnisse nicht etwa durch dessen Verbrennung für sich vorgetäuscht werden, ja daß die ungesättigten Anteile als solche gar nicht wie Fett verbrennen. Ihre Bedeutung erscheint vielmehr darin, daß die Zufuhr ungesättigter Komponenten nach Art und Menge im wesentlichen die Geschwindigkeit bestimmt, mit der die gesättigten Fettsäuren als die eigentliche Calorienquelle des Fettumsatzes im Organismus abgebaut werden.

In dieselbe Richtung weisen die wichtigen Befunde von Hinsberg, durch die auch für den Kohlehydratstoffwechsel die oxydationsbeschleunigende Wirkung der leicht autoxydablen ungesättigten Fettsäuren festgestellt wird.

¹⁾ LIEBIGS Ann. **462**, 135.

²⁾ Arch. Hygiene **97**, 28; **100**, 271.