



Untersuchungen über die Chemie und den Stoffwechsel der Polyenfettsäuren

von

E. KLENK

*Herausgegeben anläßlich der Verleihung des Heinrich-Wieland-Preises 1964
an Professor Dr. Dr. h. c. Ernst Klenk
Direktor des Physiologisch-chemischen-Instituts der Universität Köln*

Mit 276 Abbildungen



WALTER DE GRUYTER & CO.

VORMALS G. J. GÜSCHEN'SCHE VERLAGSHANDLUNG — J. GUTTENTAG, VERLAGS-
BUCHHANDLUNG — GEORG REIMER — KARL J. TRÜBNER — VEIT & COMP.

BERLIN 1967



Copyright 1966 by Walter de Gruyter & Co., vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung / J. Guttentag, Verlagsbuchhandlung / Georg Reimer / Karl J. Trübner / Veit & Comp., Berlin 30 — Alle Rechte, auch die des auszugsweisen Nachdrucks, der fotomechanischen Wiedergabe, der Herstellung von Mikrofilmen, und der Übersetzung vorbehalten. Unberechtigtes Photokopieren wird strafrechtlich verfolgt. — Printed in Germany —
Archiv-Nummer 5 736 661 — Satz und Druck: Franz Spiller, Berlin 36

Geleitwort

Der HEINRICH-WIELAND-Preis wurde 1964 vom Margarine-Institut für gesunde Ernährung gestiftet, um durch eine Anerkennung die wissenschaftliche Arbeit auf den Gebieten der Biochemie, Physiologie und Verwendung der Fette zur Ernährung des gesunden und kranken Menschen zu fördern.

Als ersten Träger des Preises wählte das Kuratorium für die Verleihung des Preises Herrn

PROFESSOR DR. DR. H. C. ERNST KLENK

in Würdigung seiner langjährigen und erfolgreichen Forschung auf den Gebieten der Biochemie sowie des Stoffwechsels der Fette und verwandter Substanzen.

Biochemie, Physiologie und ernährungsphysiologische Eigenschaften der Fette sind in den letzten Jahren stark in den Vordergrund des Interesses getreten.

Das Kuratorium für die Verleihung des HEINRICH-WIELAND-Preises freut sich, daß durch die Verleihung des Preises an Herrn Professor KLENK auch die Möglichkeit gegeben wurde, seine bahnbrechenden wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiet der Lipide durch Herausgabe des vorliegenden Bandes allen interessierten Kreisen zugänglich machen zu können.

KONRAD LANG

Mainz, Juli 1966

Inhaltsverzeichnis

von Beiträgen aus Hoppe-Seyler's Zeitschrift für Physiologische Chemie

	Seite
Über die Fettsäuren der Kephalinfraktion des Gehirns. 192, 217 (1930)	1
<i>E. Klenk u. O. v. Schoenebeck.</i> Über die hoch-ungesättigten Fettsäuren der Phosphatide aus verschiedenen Organen. 194, 141 (1931)	18
Über die Fettsäuren der ätherlöslichen Phosphatide und der Protagonfraktion des Gehirns. 200, 51 (1931)	20
Über die ungesättigten Fettsäuren der ätherlöslichen Phosphatide des Gehirns. 206, 25 (1932)	38
<i>E. Klenk u. O. v. Schoenebeck.</i> Über die Fettsäuren der Phosphatide und des Neutralfettes der Rindsleber. 209, 112 (1932)	54
<i>E. Klenk u. J. Dittmer.</i> Über die hochungesättigten Fettsäuren der Glycerinphosphatide verschiedener Organe. 244, 203 (1936)	76
<i>E. Klenk u. W. Bongard.</i> Eine Methode zur chromatographischen Trennung und quantitativen Bestimmung der beim oxydativen Ozonidabbau ungesättigter Fettsäuren gebildeten Spaltstücke. 290, 181 (1952)	82
<i>E. Klenk u. W. Bongard.</i> Die Konstitution der ungesättigten C ₂₀ - und C ₂₂ -Fettsäuren der Glycerinphosphatide des Gehirns. 291, 104 (1952)	100
<i>E. Klenk u. W. Bongard.</i> Über die Konstitution der in den Leberölen von Seefischen (Dorsch u. Glattrochen) vorkommenden Polyensäuren. 292, 51 (1953)	115
<i>E. Klenk u. F. Lindlar.</i> Über die Dokosapolyensäuren der Glycerinphosphatide des Gehirns. 299, 74 (1955)	123
<i>E. Klenk u. Anita Dreike.</i> Über die Polyenfettsäuren der Leberphosphatide. 300, 113 (1955)	134
<i>E. Klenk u. F. Lindlar.</i> Über die Eikosapolyensäuren der Glycerinphosphatide des Gehirns. 301, 156 (1955)	152
Über die Biogenese der C ₂₀ - und C ₂₂ -Polyenfettsäuren in der Säugetierleber. 302, 268 (1955)	161

VIII

	Seite
<i>E. Klenk u. D. Eberhagen.</i> Über das Vorkommen der $\Delta^{5,8,11,14,17}$ -n-Eikosapentaensäure im Dorschlebertran und deren Isolierung. 307, 42 (1957)	171
<i>E. Klenk u. H. Brockerhoff.</i> Über das Vorkommen der $\Delta^{6,9,12,15}$ -n-Octadecatetraensäure im Heringsöl und deren Isolierung. 307, 272 (1957)	178
<i>E. Klenk u. J. H. Tomuschat.</i> Über die Dokosapolyensäuren der Glycerinphosphatide aus Rinderleber. 308, 165 (1957)	184
<i>E. Klenk u. H. Brockerhoff.</i> Über die C ₁₈ - und C ₂₂ -Polyensäuren des Heringsöls. 310, 153 (1958)	198
<i>E. Klenk u. H. Steinbach.</i> Über die C ₁₆ -Polyensäuren des Heringsöls. 316, 31 (1959)	216
<i>E. Klenk u. W. Knipprath.</i> Über das Vorkommen einer $\Delta^{4,7,10,13}$ -Hexadecatetraensäure in den Fettstoffen der Algenart <i>Scenedesmus obliquus</i> und deren Isolierung. 317, 243 (1959)	230
<i>E. Klenk u. K. Oette.</i> Über die Natur der in den Leberphosphatiden auftretenden C ₂₀ - und C ₂₂ -Polyensäuren bei Verabreichung von Linol- und Linolensäure an fettfrei ernährte Ratten. 318, 86 (1960)	235
<i>E. Klenk u. G. Kremer.</i> Über die Biogenese der C ₂₀ - und C ₂₂ -Leberpolyenfettsäuren bei Wirbeltieren. 320, 111 (1960)	249
<i>E. Klenk u. H. Mohrhauer.</i> Untersuchungen über den Stoffwechsel der Polyenfettsäuren bei der Ratte. 320, 218 (1960)	264
<i>E. Klenk u. D. Eberhagen.</i> Über die C ₂₀ - und C ₂₂ -Polyensäuren der Glycerinphosphatide von Rindernebennieren. 322, 258 (1960)	279
<i>E. Klenk, K. Oette, Jutta Köhler u. H. Schöll.</i> Zur Kenntnis des Stoffwechsels der Polyenfettsäuren. 323, 270 (1961)	288
<i>E. Klenk u. L. Brucker-Voigt.</i> Über die Eicosapolyensäuren des Heringsöls. 324, 1 (1961)	296
<i>E. Klenk u. W. Knipprath.</i> Über das Vorkommen der trans- Δ^3 -Hexadecensäure in den Lipoiden einer Süßwasseralge (<i>Scenedesmus Obliquus</i>) und deren Isolierung. 327, 283 (1962)	307
<i>E. Klenk u. D. Eberhagen.</i> Über die Zusammensetzung des Fettsäuregemisches verschiedener Fischöle. 328, 180 (1962)	310
<i>E. Klenk u. D. Eberhagen.</i> Über die ungesättigten C ₁₆ -Fettsäuren des Meeresplanktons und das Vorkommen der $\Delta^{6,9,12,15}$ -Hexadecatetraensäure. 328, 189 (1962)	319

	Seite
Über die Bildung von C ₂₀ - und C ₂₂ -Polyensäuren aus $\Delta^{4.7.10.13}$ -Hexadecatetraensäure bei der Ratte. 331, 50 (1963)	328
<i>E. Klenk, W. Knipprath, D. Eberhagen u. H. P. Koof.</i> Über die ungesättigten Fettsäuren der Fettstoffe von Süßwasser- und Meeresalgen. 334, 44 (1963)	334
<i>E. Klenk u. G. Tschöpe.</i> Über die Natur der in den Leberlipoiden von fettfrei ernährten Ratten vorkommenden ungesättigten Fettsäuren. 334, 193 (1963)	350
<i>E. Klenk u. H. Pflüger.</i> Über die Biogenese der $\Delta^{5.8.11}$ -Eicosatriensäure bei fettfrei ernährten Ratten. 335, 53 (1963)	358
<i>E. Klenk u. H. Pflüger.</i> Über die Synthese der (8- ¹⁴ C)cis- Δ^9 -Octadecensäure. 336, 20 (1964)	368

Untersuchungen über Fette und Lipide,
sowie neuraminsäurehaltige Glykoproteine
(1925—1965)

von

E. Klenk

I. Cerebroside und deren Spaltprodukte

1. Über ein neues Cerebrosid des Gehirns
Z. physiol. Chemie 145, 244 (1925)
2. Über die partiellen Spaltprodukte von Cerebron
Z. physiol. Chemie 153, 74 (1926)
3. Über die Nervonsäure
Z. physiol. Chemie 157, 283 (1926)
4. Über eine Säure $C_{24}H_{46}O_3$ aus Cerebrosiden des Gehirns
Z. physiol. Chemie 157, 291 (1926)
5. Über die Nervonsäure
Z. physiol. Chemie 166, 287 (1927)
6. Über die Oxysäuren der Cerebroside des Gehirns
Z. physiol. Chemie 174, 214 (1928)
7. E. Klenk u. R. Härle. Über das Galaktosido-sphingosin, das partielle
Spaltprodukt der Cerebroside
Z. physiol. Chemie 178, 221 (1928)
8. Über die Cerebronsäure
Z. physiol. Chemie 179, 312 (1928)
9. Über Sphingosin
Z. physiol. Chemie 185, 169 (1929)
10. E. Klenk u. L. Clarenz. Über die Cerebronsäure
Z. physiol. Chemie 257, 268 (1939)
11. E. Klenk u. E. Schumann. Über das Vorkommen einer n-Hexacosen-
säure unter den Fettsäuren der Gehirncerebroside
Z. physiol. Chemie 272, 177 (1942)
12. E. Klenk u. F. Leupold. Über eine vereinfachte Methode zur Darstellung
von phosphorfreen Cerebrosiden und über die als Spaltprodukte auf-
tretenden Fettsäuren
Z. physiol. Chemie 281, 208 (1944)

XII

13. *E. Klenk u. H. Faillard.* Zur Kenntnis der Fettsäuren der Gehirncerebroside — Die Konstitution der ungesättigten Oxy Säuren —
Z. physiol. Chemie 292, 268 (1953)
14. *E. Klenk u. H. Faillard.* Über Sphingosin
Z. physiol. Chemie 299, 48 (1955)

II. Phosphatide

1. *E. Klenk u. H. Debuch.* The Glycerophosphatides and Sphingolipids of Brain Modern Scientific Aspects of Neurology, Edited by J. N. Cumings Edward Arnold (Publishers) LTD. London 1960 S. 255
2. Die Glycerinphosphatide des Gehirns
Biochemistry of the Nervous System, Proc. of the IV. international Congress of Biochemistry, Wien 1958 S. 146
3. *E. Klenk u. H. Debuch.* Plasmalogens
Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids, Edited by R. T. Holman, W. O. Lundberg and T. Malkin, Vol. VI p. 3, Pergamon Press London 1963 S. 3
4. *E. Klenk u. R. Sakai.* Inositmonophosphorsäure, ein Spaltprodukt der Sojabohnenphosphatide
Z. physiol. Chemie 258, 33 (1939)
5. *E. Klenk u. F. Rennkamp.* Über die Reindarstellung von Sphingomyelin aus Gehirn
Z. physiol. Chemie 267, 145 (1940)
6. Eine Methode zur Darstellung der Acetalphosphatide des Gehirns und ihrer Aldehydkomponenten in Form der Dimethylacetale
Z. physiol. Chemie 281, 25 (1944)
7. Über die höheren Aldehyde der Acetalphosphatide des Gehirns
Z. physiol. Chemie 282, 18 (1947)
8. *E. Klenk u. H. Debuch.* Zur Frage des Vorkommens der hochungesättigten Fettsäuren C₂₀ und C₂₂ in den Pflanzenphosphatiden
Z. physiol. Chemie 286, 33 (1950)
9. *E. Klenk u. P. Böhm.* Zur Kenntnis der Kephalinfraktion des Gehirns
Z. physiol. Chemie 288, 98 (1951)
10. *E. Klenk u. E. Friedrichs.* Über den Aldehydgehalt der Glycerinphosphatide verschiedener Organe
Z. physiol. Chemie 290, 169 (1952)
11. *E. Klenk, W. Stoffel u. H. J. Eggers.* Über die Aldehyde der Glycerinphosphatide des Skelett- und Herzmuskels
Z. physiol. Chemie 290, 246 (1952)

12. *E. Klenk u. G. Gehrmann.* Über die Glycerinphosphatide des Rinderherzmuskels und das Vorkommen von cholinhaltigen Acetalphosphatiden
Z. physiol. Chemie 292, 110 (1953)
13. *E. Klenk, H. Debuch u. H. Daun.* Zur Kenntnis des Gehirnlécithins
Z. physiol. Chemie 292, 241 (1953)
14. *E. Klenk u. H. Debuch.* Zur Kenntnis der Acetalphosphatide
Z. physiol. Chemie 296, 179 (1954)
15. *E. Klenk u. H. Debuch.* Zur Kenntnis der cholinhaltigen Plasmalogene (Acetalphosphatide) des Rinderherzmuskels
Z. physiol. Chemie 299, 66 (1955)
16. *E. Klenk u. H. Dohmen.* Die Isolierung von Colaminkephalin aus Rinderleber
Z. physiol. Chemie 299, 248 (1955)
17. *E. Klenk u. U. W. Hendricks.* An inositol phosphatide containing carbohydrate, isolated from human brain
Biochim. Biophys. Acta 50, 602 (1961)

III. Lipoidosen

1. Lipoidosen
Verhandl. d. Ges. f. Verdauungs- u. Stoffwechselkrankheiten
XIV. Tagung Stuttgart 1938
Georg Thieme Verlag Leipzig 1939 S. 6
2. The pathological chemistry of the developing brain *Biochemistry of the Developing Nervous System* 1955 p. 397
Academic Press, New York, N. Y. 1955
3. On Gangliosides
A. M. A. Journal of Diseases of Children — Part II 97, 711 (1959)
4. Über die Natur der Phosphatide der Milz bei der Niemann-Pickschen Krankheit
Z. physiol. Chemie 229, 151 (1934)
5. Über die Natur der Phosphatide und anderer Lipide des Gehirns und der Leber
Z. physiol. Chemie 235, 24 (1935)
6. *E. Klenk u. A. Goebel.* Über die experimentelle Cerebrosidspeicherung in Milz und Leber
Deutsche Ztschr. Verdauungs- u. Stoffwechselkrankheiten 1, 51 (1938)
7. Beiträge zur Chemie der Lipoidosen — Niemann-Picksche Krankheit und amaurotische Idiotie —
Z. physiol. Chemie 262, 128 (1939)

XIV

8. Beiträge zur Chemie der Lipoidosen
Z. physiol. Chemie 267, 128 (1940)
9. *E. Klenk u. F. Rennkamp.* Der Zucker im Cerebrosid der Milz bei der Gaucher-Krankheit
Z. physiol. Chemie 272, 280 (1942)
10. Über die Ganglioside des Gehirns bei der infantilen amaurotischen Idiotie vom Typ Tay-Sachs
Ber. Chem. Gesellschaft 75, 1632 (1942)
11. Über die Verteilung der Neuraminsäure im Gehirn bei der familiären amaurotischen Idiotie und bei der Niemann-Pickschen Krankheit (Beiträge zur Chemie der Lipoidosen)
Z. physiol. Chemie 282, 84 (1947)
12. *E. Klenk, W. Vater u. G. Bartsch.* Über die Gangliosidspeicherung im Nervengewebe bei der infantilen amaurotischen Idiotie vom Typ Tay-Sachs und die bei der Konservierung des Materials in Formalin auftretenden Veränderungen
J. Neurochemistry 1, 203 (1957)
13. *E. Klenk, U. Liedtke u. W. Gielen.* Das Gangliosid des Gehirns bei der infantilen amaurotischen Idiotie vom Typ Tay-Sachs
Z. physiol. Chemie 334, 186 (1963)
14. *E. Klenk u. W. Kablke.* Über das Vorkommen der 3.7.11.15-Tetramethyl-Hexadecansäure (Phytansäure) in den Cholesterinestern und anderen Lipoidfraktionen der Organe bei einem Krankheitsfall unbekannter Genese (Verdacht auf Heredopathia atactica polyneuritiformis [Refsum-Syndrom])
Z. physiol. Chemie 333, 133 (1963)

IV. Ganglioside und andere Glykolipide

1. Über die Ganglioside
Gastvorlesung am 16. 4. 1964 an der Universität Santiago de Compostela (Spanien)
2. *E. Klenk u. W. Kunau.* Über das Vorkommen des Tay-Sachs-Gangliosids in normalem menschlichen Gehirn
Acta Medica Hungarica 1965, im Druck
3. Über die Ganglioside, eine neue Gruppe von zuckerhaltigen Gehirnlipoiden
Z. physiol. Chemie 273, 76 (1942)
4. *E. Klenk u. F. Rennkamp.* Über die Ganglioside und Cerebroside der Rindermilz
Z. physiol. Chemie 273, 253 (1942)

5. *E. Klenk u. K. Lauenstein.* Über die zuckerhaltigen Lipide der Formbestandteile des menschlichen Blutes
Z. physiol. Chemie 288, 220 (1951)
6. Zur Kenntnis der Ganglioside
Z. physiol. Chemie 288, 216 (1951)
7. *E. Klenk u. K. Lauenstein.* Über die zuckerhaltigen Lipide des Erythrocytenstromas von Mensch und Rind
Z. physiol. Chemie 291, 249 (1952)
8. *E. Klenk u. H. Wolter.* Über die zuckerhaltigen Lipide des Erythrocytenstromas vom Pferde
Z. physiol. Chemie 291, 259 (1952)
9. *E. Klenk u. K. Lauenstein.* Über die Glykolipide und Sphingomyeline des Stromas der Pferdeerythrocyten
Z. physiol. Chemie 295, 164 (1953)
10. *E. Klenk u. W. Gielen.* Zur Kenntnis der Ganglioside des Gehirns
Z. physiol. Chemie 319, 283 (1960)
11. *E. Klenk u. K. Heuer.* Über die Ganglioside der Hundeerythrocyten
Deutsche Ztschr. Verdauungs- u. Stoffwechselkrankheiten 20, 180 (1960)
12. *E. Klenk u. W. Gielen.* Über die Gehirnganglioside
Z. physiol. Chemie 323, 126 (1961)
13. *E. Klenk u. W. Gielen.* Untersuchungen über die Konstitution der Ganglioside aus Menschengehirn und die Trennung des Gemisches in die Komponenten
Z. physiol. Chemie 326, 144 (1961)
14. *E. Klenk u. W. Gielen.* Über ein chromatographisch einheitliches hexosaminhaltiges Gangliosid aus Menschengehirn
Z. physiol. Chemie 326, 158 (1961)
15. *E. Klenk u. G. Padberg.* Über die Ganglioside von Pferdeerythrocyten
Z. physiol. Chemie 327, 249 (1962)
16. *E. Klenk u. W. Gielen.* Über ein zweites hexosaminhaltiges Gangliosid aus Menschengehirn
Z. physiol. Chemie 330, 218 (1963)
17. *E. Klenk, U. W. Hendricks u. W. Gielen.* β -D-Galaktosido-(1—3)-N-acetyl-D-galaktosamin, ein kristallisiertes Disaccharid aus menschlichen Gehirngangliosiden
Z. physiol. Chemie 330, 140 (1962)
18. *E. Klenk u. W. Gielen.* Über ein chromatographisch einheitliches, hexosaminfreies Gangliosid aus Menschengehirn
Z. physiol. Chemie 333, 162 (1963)
19. *E. Klenk u. W. Kunau.* Beitrag zur Konstitution der Ganglioside
Z. physiol. Chemie 335, 275 (1964)

V. Neuraminsäure und neuraminsäurehaltige Glykoproteine

1. Chemie und Biochemie der Neuraminsäure
Angew. Chemie 68, 349 (1956)
2. Neuraminic Acid
Ciba Foundation Symposium on the Chemistry and Biology of Mucopolysaccharides, 1958, p. 296
3. *E. Klenk u. H. Faillard.* Neue Erkenntnisse über den Mechanismus der Zellinfektion durch Influenzavirus
Die Bedeutung der Neuraminsäure als Zellreceptor für das Influenzavirus
Forschungsber. d. Wirtschafts- u. Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen Nr. 467. Westdeutscher Verlag, Köln u. Opladen 1957
4. Zur Biochemie der Hämagglutination
Angew. Chemie 72, 482 (1960)
5. Neuraminsäure, das Spaltprodukt eines neuen Gehirnlipoids
Z. physiol. Chemie 268, 50 (1941)
6. *E. Klenk u. H. Langerbeins.* Über die Verteilung der Neuraminsäure im Gehirn (Mit einer Mikromethode zur quantitativen Bestimmung der Substanz im Nervengewebe)
Z. physiol. Chemie 270, 185 (1941)
7. *E. Klenk u. K. Lauenstein.* Zur Kenntnis der Kohlenhydratgruppen des Submaxillarmucins und Harnmucoproteids. Die Isolierung von Neuraminsäure als Spaltprodukt
Z. physiol. Chemie 291, 147 (1952)
8. *E. Klenk u. H. Faillard.* Zur Kenntnis der Kohlenhydratgruppen der Mucoproteide
Z. physiol. Chemie 298, 230 (1954)
9. *E. Klenk u. H. Faillard.* Über das Vorkommen von Neuraminsäure im Lebereiweiß bei amyloider Degeneration
Z. physiol. Chemie 299, 191 (1955)
10. *E. Klenk, H. Faillard u. H. Lempfrid.* Über die enzymatische Wirkung von Influenzavirus
Z. physiol. Chemie 301, 235 (1955)
11. *E. Klenk u. W. Stoffel.* Über neuraminsäurehaltige Glykoproteide des Blutserums
Z. physiol. Chemie 302, 286 (1955)
12. *E. Klenk u. W. Stoffel.* Zur Kenntnis der Zellreceptoren für das Influenzavirus. Über das Vorkommen von Neuraminsäure im Eiweiß des Erythrocytenstromas
Z. physiol. Chemie 303, 78 (1956)
13. *E. Klenk u. H. Faillard; F. Weygand u. H. H. Schöne.* Untersuchungen über die Konstitution der Neuraminsäure
Z. physiol. Chemie 304, 35 (1956)

14. *E. Klenk u. G. Uhlenbruck.* Über das Vorkommen von Neuraminsäure in den Mucinen von Schweine- u. Pferde-Submaxillaris, sowie von Kuh-Colostrum
Z. physiol. Chemie 305, 224 (1956)
15. *E. Klenk, H. Faillard u. H. Lempfrid.* Über die Natur des Zellrezeptors von Influenzavirus
Photographie u. Wissenschaft 5, 3 (1956)
16. *E. Klenk u. G. Uhlenbruck.* Über die Abspaltung von N-Glykolylnuraminsäure (P-Sialinsäure) aus dem Schweine-Submaxillarmucin durch das „Receptor Destroying Enzyme“
Z. physiol. Chemie 307, 266 (1957)
17. *E. Klenk u. H. Lempfrid.* Über die Natur der Zellrezeptoren für das Influenzavirus
Z. physiol. Chemie 307, 278 (1957)
18. *E. Klenk u. H. Faillard.* Isolierung von N-Acetyl-neuraminsäure aus Fetus
Deutsche Ztschr. Verdauungs- u. Stoffwechselkrankheiten 17, 51 (1957)
19. *F. G. Blix, A. Gottschalk u. E. Klenk.* Proposed Nomenclature in the Field of Neuraminic and Sialic acids
Nature 179, 1088 (1957)
20. *E. Klenk u. G. Uhlenbruck.* Über ein neuraminsäurehaltiges Mucoprotein aus Rindererythrocytenstroma
Z. physiol. Chemie 311, 227 (1958)
21. *E. Klenk u. G. Uhlenbruck.* Über die Hemmwirkung des neuraminsäurehaltigen Mucoproteids aus Rindererythrocytenstroma im Virus-Hämagglutinationstest
Z. physiol. Chemie 312, 144 (1958)
22. *E. Klenk u. G. Uhlenbruck.* Über neuraminsäurehaltige Mucoide aus Menschenerythrocytenstroma, ein Beitrag zur Chemie der Agglutinogene
Z. physiol. Chemie 319, 151 (1960)

VI. Chemie und Stoffwechsel der Polyenfettsäuren

1. *E. Klenk u. W. Bongard.* The constitution of the highly-unsaturated C₂₀- and C₂₂-fatty acids of brain glycerophosphatides
II. International Congress of Biochemistry, Paris 21.—27. July 1952, Res. d. Comm. p. 160
2. The Constitution of the C₂₀ and C₂₂ polyenoic Acids of Fish Oils and of the Glycerophosphatides of the Organs of Warm-Blooded Animals
Koninklijke Vlaamse Academie voor Wetenschappen, Letteren en Schone Kunsten van België 1953, p. 33

XVIII

4. Über die Biogenese der C₂₀- und C₂₂-Polyensäuren bei den Säugetieren
Biochem. Problems of Lipids.
Butterworth Scientific Publ. London 1955, p. 187
5. Chemie und Stoffwechsel der Polyenfettsäuren
Experientia 17, 199 (1961)
6. E. Klenk (in collaboration with G. Fila, W. Gilgenberg, H. Ixfeld, Dr. G. Kremer, H. Müller and W. Pflüger). The metabolism of polyenoic fatty acids
Advances in Lipid Res. III im Druck. Acad. Press New York 1955
7. Über die Fettsäuren der Kephalinfraktion des Gehirns
Z. physiol. Chemie 192, 217 (1930)
8. E. Klenk u. O. v. Schoenebeck. Über die hoch-ungesättigten Fettsäuren der Phosphatide aus verschiedenen Organen
Z. physiol. Chemie 194, 191 (1931)
9. Über die Fettsäuren der ätherlöslichen Phosphatide und der Protagonfraktion des Gehirns
Z. physiol. Chemie 200, 51 (1931)
10. Über die ungesättigten Fettsäuren der ätherlöslichen Phosphatide des Gehirns
Z. physiol. Chemie 206, 25 (1932)
11. E. Klenk u. O. v. Schoenebeck. Über die Fettsäuren der Phosphatide und des Neutralfettes der Rindsleber
Z. physiol. Chemie 209, 112 (1932)
12. E. Klenk u. J. Dittmer. Über die hochungesättigten Fettsäuren der Glycerinphosphatide verschiedener Organe
Z. physiol. Chemie 244, 203 (1936)
13. E. Klenk u. W. Bongard. Eine Methode zur chromatographischen Trennung und quantitativen Bestimmung der beim oxydativen Ozonidabbau ungesättigten Fettsäuren gebildeten Spaltstücke
Z. physiol. Chemie 290, 181 (1952)
- 13a. E. Klenk u. W. Bongard. Die Konstitution der ungesättigten C₂₀- und C₂₂-Fettsäuren der Glycerinphosphatide des Gehirns
Z. physiol. Chemie 291, 104 (1952)
14. E. Klenk u. W. Bongard. Über die Konstitution der in den Leberölen von Seefischen (Dorsch u. Glattrochen) vorkommenden Polyensäuren
Z. physiol. Chemie 292, 51 (1953)
15. Über die Bildung der C₂₀- und C₂₂-Polyenfettsäuren im Tierkörper
Naturwiss. 41, 68 (1954)
16. E. Klenk u. F. Lindlar. Über die Dokosapolyensäuren der Glycerinphosphatide des Gehirns
Z. physiol. Chemie 299, 74 (1955)

17. *E. Klenk u. Anita Dreike.* Über die Polyenfettsäuren der Leberphosphatide
Z. physiol. Chemie 300, 113 (1955)
18. *E. Klenk u. F. Lindlar.* Über die Eikosapolyensäuren der Glycerinphosphatide des Gehirns
Z. physiol. Chemie 301, 156 (1955)
19. Über die Biogenese der C₂₀- und C₂₂-Polyenfettsäuren in der Säugetierleber
Z. physiol. Chemie 302, 268 (1955)
20. *E. Klenk u. D. Eberhagen.* Über das Vorkommen der $\Delta^{5.8.11.14.17}$ -Eikosapentaensäure im Dorschlebertran und deren Isolierung
Z. physiol. Chemie 307, 42 (1957)
21. *E. Klenk u. H. Brockerhoff.* Über das Vorkommen der $\Delta^{6.9.12.15}$ -n-Octadecatetraensäure im Heringsöl und deren Isolierung
Z. physiol. Chemie 307, 272 (1957)
22. *E. Klenk u. W. Montag.* Über die Eikosapolyensäuren der Glycerinphosphatide aus Rinderleber
Liebigs Ann. Chem. 604, 4 (1957)
23. *W. Montag u. E. Klenk; H. Hayes u. R. T. Holman.* The Eicosapolyenoic Acids Occuring in the Glycerophosphatides of Beef Liver
Journ. Biol. Chemistry 227, 53 (1957)
24. *E. Klenk u. W. Montag.* Über das Vorkommen der $\Delta^{9.12.15.18}$ -n-Tetradecatetraensäure in den Glycerinphosphatiden des Gehirns und deren Isolierung
Journ. Neurochemistry 2, 226 (1958)
25. *E. Klenk u. W. Montag.* Über die C₂₂-Polyensäuren der Glycerinphosphatide des Gehirns
Journ. Neurochemistry 2, 233 (1958)
26. *E. Klenk u. J. H. Tomuschat.* Über die Dokosapolyensäuren der Glycerinphosphatide aus Rinderleber
Z. physiol. Chemie 308, 165 (1957)
27. *E. Klenk u. H. Brockerhoff.* Über die C₁₈- und C₂₂-Polyensäuren des Heringsöls
Z. physiol. Chemie 310, 153 (1958)
28. *E. Klenk u. H. Steinbach.* Über die C₁₆-Polyensäuren des Heringsöls
Z. physiol. Chemie 316, 31 (1959)
29. *E. Klenk u. W. Knipprath.* Über das Vorkommen einer $\Delta^{4.7.10.13}$ -Hexadecatetraensäure in den Fettstoffen der Algenart *Scenedesmus obliquus* und deren Isolierung
Z. physiol. Chemie 317, 243 (1959)

30. *E. Klenk u. K. Oette.* Über die Natur der in den Leberphosphatiden auftretenden C₂₀- und C₂₂-Polyensäuren bei Verabreichung von Linol- und Linolensäure an fettfrei ernährte Ratten
Z. physiol. Chemie 318, 86 (1960)
31. *E. Klenk u. G. Kremer.* Über die Biogenese der C₂₀- und C₂₂-Leberpolyenfettsäuren bei Wirbeltieren
Z. physiol. Chemie 320, 111 (1960)
32. *E. Klenk u. H. Mohrhauer.* Untersuchungen über den Stoffwechsel der Polyenfettsäuren bei der Ratte
Z. physiol. Chemie 320, 218 (1960)
33. *E. Klenk u. D. Eberhagen.* Über die C₂₀- und C₂₂-Polyensäuren der Glycerinphosphatide von Rindernebennieren
Z. physiol. Chemie 322, 258 (1960)
34. *E. Klenk, K. Oette, Jutta Köhler u. H. Schöll.* Zur Kenntnis des Stoffwechsels der Polyenfettsäuren
Z. physiol. Chemie 323, 270 (1961)
35. *E. Klenk u. L. Brucker-Voigt.* Über die Eicosapolyensäuren des Heringsöls
Z. physiol. Chemie 324, 1 (1961)
36. *E. Klenk u. W. Knipprath.* Über das Vorkommen der trans- Δ^3 -Hexadecensäure in den Lipoiden einer Süßwasseralge (*Scenedesmus Obliquus*) und deren Isolierung
Z. physiol. Chemie 327, 283 (1962)
37. *E. Klenk u. D. Eberhagen.* Über die Zusammensetzung des Fettsäuregemisches verschiedener Fischöle
Z. physiol. Chemie 328, 180 (1962)
38. *E. Klenk u. D. Eberhagen.* Über die ungesättigten C₁₈-Fettsäuren des Meeresplanktons und das Vorkommen der $\Delta^{6.9.12.15}$ -Hexadecatetraensäure
Z. physiol. Chemie 328, 189 (1962)
39. Über die Bildung von C₂₀- und C₂₂-Polyensäuren aus $\Delta^{4.7.10.13}$ -Hexadecatetraensäure bei der Ratte
Z. physiol. Chemie 331, 50 (1963)
40. *E. Klenk, W. Knipprath, D. Eberhagen u. H. P. Koof.* Über die ungesättigten Fettsäuren der Fettstoffe von Süßwasser- und Meeresalgen
Z. physiol. Chemie 334, 44 (1963)
41. *E. Klenk u. G. Tschöpe.* Über die Natur der in den Leberlipoiden von fettfrei ernährten Ratten vorkommenden ungesättigten Fettsäuren
Z. physiol. Chemie 334, 193 (1963)
42. *E. Klenk u. H. Pflüger.* Über die Biogenese der $\Delta^{5.8.11}$ -Eicosatriensäure bei fettfrei ernährten Ratten
Z. physiol. Chemie 335, 53 (1963)

43. *E. Klenk u. H. Pflüger*. Über die Synthese der (8-¹⁴C)cis- Δ^9 -Octadecensäure
Z. physiol. Chemie 336, 20 (1964)

VII. Verschiedenes

1. Der chemische Aufbau der Nervenzelle und der Nervenfasern
3. Coll. d. Ges. f. physiol. Chemie Mosbach/Baden 1952
Springer-Verlag Heidelberg 1953 S. 3
2. Die Lipide im chemischen Aufbau des Nervensystems
Naturwiss. 40, 449 (1953)
3. Die Chemie der Markreifung und das Problem der Entmarkung
Verhandl. d. Deutschen Ges. f. innere Medizin 61. Kongreß 1955
Verlag J. F. Bergmann München 1955 S. 331
4. Die materielle Grundlage für die phylogenetische Entwicklung im Reich der Organismen
Kölner Universitätsreden Nr. 27
Scherpe Verlag Krefeld 1962

Über die Fettsäuren der Kephalinfraktion des Gehirns. (1. Mitteilung über Phosphatide.)

Von
E. Klenk.

(Aus dem physiologisch-chemischen Institut der Universität Tübingen.)

(Der Redaktion zugegangen am 18. August 1930.)

Veranlassung zur Aufnahme dieser Untersuchung war vor allem das Bedürfnis sich etwas genauer darüber zu orientieren, in welchem Maße Fettsäuren der 6-er Gruppen (C_{18} ... und C_{24} ...) am Aufbau der Gehirnphosphatide beteiligt und in wie weit neben diesen noch Fettsäuren, die andern Gruppen angehören, vorhanden sind. Es soll versucht werden die Verhältnisse nach Möglichkeit zahlenmäßig festzulegen.

Das Studium der Fettsäuren der Kephalinfraktion ist für die vorliegende Fragestellung insofern von besonderer Bedeutung, als diese Fraktion den Hauptteil des Äther- bzw. Petrolätherextrakts und damit einen wesentlichen Teil der Gesamtphosphatide des Gehirns ausmacht.

Die Fettsäuren des Gehirnkephalins waren schon wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen. Während Parnas¹⁾, Mac Arthur und Burton²⁾ nur Säuren der C_{18} ...-Gruppe vorfanden, soll nach späteren Befunden von Levene und Rolf³⁾ auch noch eine Säure $C_{20}H_{39}O_2$ (Arachidonsäure) darin vorkommen.

Die hier als Ausgangsmaterial benutzte Kephalinfraktion mußte der Darstellung entsprechend neben dem Hauptprodukt noch Lecithin, sowie kleine Mengen von Cerebrosiden und Sphingomyelin enthalten. Das Vorhandensein von Fettsäuren der Cerebroside und des Sphingomyelins unter dem nach der Spaltung auftretenden Säuregemisch hätte zweifellos die Lösung der Aufgabe sehr erschwert, vielleicht ganz unmöglich gemacht. Da eine restlose Abtrennung der Cerebroside und des Sphingomyelins vor der Spaltung auf einfache Weise nicht erreicht werden kann, so

¹⁾ Biochem. Z. 22, 411 (1909); ebenda 56, 17 (1913).

²⁾ Amer. chem. Soc. 38, 1375 (1916).

³⁾ J. of biol. Chem. 54, 91 (1922.)

wurde eine bei anderer Gelegenheit*) aufgefundene Spaltmethode angewendet, die unter so milden Bedingungen zu arbeiten gestattet, daß diese störenden Beimengungen nicht oder kaum wesentlich verändert werden. Ihre Abtrennung macht dann nach der Spaltung des Kephals (und Lecithins) keinerlei Schwierigkeiten. Die Methode führt unmittelbar zu einer annähernden Trennung von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren.

An gesättigten Fettsäuren war neben sehr kleinen Mengen einer niedriger molekularen Säure (Palmitinsäure?) nur Stearinsäure vorhanden (in Übereinstimmung mit den Befunden von Parnas, Mac Arthur und Burton, Levene und Rolf, deren Angaben sich allerdings auf lecithinfreies Kephalin beziehen).

Aus der Fraktion der ungesättigten Fettsäuren konnte nach vorangegangener Hydrierung Stearinsäure und Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$ isoliert werden. Die Trennung erfolgte im wesentlichen durch fraktionierte Destillation der Methylester im Hochvakuum. Die Stearinsäure wurde aus den niederst siedenden, die Behensäure aus den höchst siedenden Anteilen gewonnen. Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$, das Hydrierungsprodukt der Arachidonsäure, fehlte offenbar ganz. Sie hätte in den Zwischenfraktionen sich vorfinden müssen. Die Aufarbeitung derselben ergab aber auch wieder nur Stearinsäure und Behensäure.

Aus 20,1 g der im Hochvakuum destillierten ungesättigten Fettsäuremethylester, welchen jedoch noch Unverseifbares beigelegt war, wurden isoliert:

*) Die Tatsache, daß in dem den Cerebrosiden sehr nahe stehenden Sphingomyelin Phosphorsäure mit einer der beiden Hydroxylgruppen des Sphingosins ($C_{18}H_{37}NO_3$) verestert ist, führte im Hinblick auf die früher ausgesprochene Ansicht (Diese Z. 179, 312 [1928]; 185, 169 [1929]) über die Entstehung dieser Stoffe aus Kohlehydraten zu der Vorstellung, wonach diese Umwandlung von Kohlehydrat in Fett auf dem Weg über Phosphorsäureester erfolgt. Es lag dann nahe noch nach andern Phosphatiden zu suchen, in welchen die Phosphorsäure ebenso wie im Sphingomyelin an Körpern mit längerer aliphatischer Kohlenstoffkette (Fettsäuren) esterartig gebunden ist.

Nun hat bereits Parnas aus Kephalin durch 18 stündiges Erhitzen im Autoklaven auf 110° mit Barytwasser eine phosphorreiche, ätherlösliche Säure erhalten, in welcher möglicherweise eine Verbindung der erwähnten Art vorgelegen haben konnte. Es wurde deshalb gehofft, mit Hilfe der neuen Spaltmethode auf weniger gewaltsame Weise ähnliche Verbindungen zu bekommen. Indessen enthielten die gewonnenen ätherlöslichen Spaltprodukte nur wenig Phosphor, so daß die Versuche in dieser Richtung vorläufig eingestellt wurden.

Stearinsäure ($C_{18}H_{36}O_2$)			Behensäure ($C_{22}H_{44}O_2$)		
Menge g	Schmelz- punkt	Äquival- Gewicht	Menge g	Schmelz- punkt	Äquival- Gewicht
0,5	67,5—68	286	1,3	78—78,5	342
1,7	67,5—68	287	0,2	78,5—79	339
1,4	68—68,5	285	1,0	76—76,5	344
1,7	67,5—68	285	0,9	73—74	336
Sa. 5,3	ber.: 284,3		Sa. 3,4	ber.: 340,4	

Um Aufschluß darüber zu erhalten, wie weit die Aufteilung des Gemisches in die beiden Komponenten gelungen ist, wurde in einem andern Versuch durch Esterdestillation, Hydrierung und Abtrennung des Unverseifbaren ohne zu fraktionieren dieses Fettsäuregemisch dargestellt und durch Titration das Äquivalentgewicht bestimmt. 6,3 g der im Hochvakuum destillierten ungesättigten Methylester lieferten so 4,7 g des Fettsäuregemischs, welches auf Grund des Äquivalentgewichts von 300,25 (Mittelwert) aus 3,38 g Stearinsäure und 1,32 g Behensäure besteht. Auf 20,1 g ungesättigte Methylester umgerechnet ergeben sich dann die Werte:

10,8 g Stearinsäure und 4,2 g Behensäure.

Die im Vergleich zu den Stearinsäurewerten bedeutend bessere Ausbeute an Behensäure dürfte teils von dem geringeren Reinheitsgrad einiger Behensäurepräparate, teils aber auch davon herrühren, daß die Abtrennung der schwerer löslichen Behensäure weniger Schwierigkeiten macht als die der Stearinsäure.

Das reinste Präparat der Säure $C_{22}H_{44}O_2$, das erhalten werden konnte, schmilzt bei 79—79,5°. Die Mischprobe mit reiner, aus Erukasäure durch Hydrierung gewonnener Behensäure*) vom Schmelzp. 80—80,5° zeigte keine Depression.

Durch diese Feststellungen war das Vorkommen von Arachidonsäure im Gehirncephalin in Frage gestellt. Levene und Rolf wollen sie in Form des in fast allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslichen Bromierungsprodukts (Octabrom-arachinsäure) isoliert haben. Allerdings liegt lediglich nur eine CH-Bestimmung vor. Die von mir durchgeführte nähere Untersuchung dieses unlöslichen Bromkörpers ergab, daß es sich nicht um Octabrom-arachinsäure handelte, denn die Hydrierung der aus dem Bromkörper regenerierten ungesättigten Säure führte zu Behensäure, die in jeder

*) Das Vergleichspräparat verdanke ich der Freundlichkeit von Herrn Prof. Brigl.

ab und behandelte die zunächst noch mehr oder minder zähflüssige, honiggelbe Masse wiederholt mit frischem Alkohol bis sie eine plastische Beschaffenheit angenommen hatte. In dieser Form wurde die Substanz in einer braunen Flasche unter CO_2 bis zur weiteren Verarbeitung aufbewahrt.

0,0537 (0,0346) g Substanz (im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet) gaben bei der Phosphorsäurebestimmung nach Embden¹⁾ 0,1517 (0,1006) g Wägekörper.

0,0214 (0,0240) g Substanz verbrauchten 3,18 (3,56) ccm n/100- H_2SO_4 (Mikro-Kjeldahl nach Pregl).

Gef. 3,16 (3,26)% P. 2,08 (2,07)% N.

Die Spaltung erfolgte durchweg nach folgendem Verfahren, das sich bereits in zahlreichen Versuchen bestens bewährt hat: Zu einer Lösung der noch alkoholfuchten Substanz in dem 15fachen Volumen frisch destillierten Äther gibt man portionenweise innerhalb einer Stunde die 0,25fache Menge Kaliumhydroxyd, das in möglichst wenig heißem Methylalkohol (für je 10 g in der Reibschale zerkleinertes Kaliumhydroxyd etwa 20 ccm Methylalkohol) gelöst ist. Nach Zugabe der einzelnen Portionen ist jeweils kräftig zu schütteln.

Bei Verwendung eines durch Einwirkung von Luftsauerstoff weitgehend oxydierten Materials scheidet sich nach Zugabe der letzten Portionen meist eine dunkelbraune, schmierige Masse ab, die durch kräftiges Schütteln nicht wieder in Lösung zu bringen ist.

Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung einer festen Substanz. Man läßt über Nacht stehen, saugt den, vor allem die gesättigten Fettsäuren enthaltenden Niederschlag ab und wäscht ihn gut mit Äther aus.

Den getrockneten Niederschlag emulgiert man, um daraus die Fettsäuren zu gewinnen, in heißem Wasser, säuert mit Salzsäure an, läßt erkalten und saugt die so gewonnene Fraktion der gesättigten Fettsäuren ab, die gut mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird.

Zu dem ätherischen Filtrat gibt man in einem Scheidetrichter etwa 10% ige Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion und dann (unter Schütteln) so viel Wasser, bis das ausgefallene Kaliumchlorid sich gerade vollständig löst. Die dabei auftretende Emulgierung beseitigt man wieder durch Zugabe von Methylalkohol. Nach Abtrennung der wäßrigen alkoholischen Schicht wird die ätherische Lösung, nachdem sie noch mit wenig Wasser gewaschen wurde (zuviel Wasser führt alsbald zur Emulgierung), zunächst unter

¹⁾ Diese Z. 113, 138 (1921).

Atmosphärendruck, dann im Vakuum so weit wie möglich eingengt. Den Rückstand nimmt man in dem 10 fachen Volumen (bezogen auf die Menge des Ausgangsmaterials) Aceton auf. Es bleibt hierbei eine weiße bzw. hellgelbe Substanz von den Eigenschaften des sogenannten Protagons (Cerebrosid + Sphingomyelin) ungelöst. Nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank saugt man den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Aceton aus. Der aus dem Filtrat nach Abdestillieren des Acetons erhaltene Rückstand wird zur Entfernung von etwas Wasser in Petroläther aufgenommen und im Scheidetrichter die wäßrige Schicht abgetrennt. Nach Abdampfen des Petroläthers (Beseitigung der letzten Reste des Lösungsmittels im CO_2 -Strom) verbleibt ein Öl, das die ungesättigten Fettsäuren (offenbar teilweise in Form der Ester vorliegend) und eine beträchtliche Menge Unverseifbares enthält (Fraktion der ungesättigten Fettsäuren).

Über die in verschiedenen Versuchen erzielten Ausbeuten gibt folgende Tabelle Aufschluß.

	I	II	III	IV	V
	g	g	g	g	g
Menge des gespaltenen Materials*) . .	43	43	43	43	35
Fraktion der gesättigten Fettsäuren .	9,0	8,3	7,4	5,5	5,0
Fraktion der ungesättigten Fettsäuren (+ Unverseifbares)	17,8	16,6	17,3	19,3	15,0
Protagon	3,9	2,9	4,1	—	2,8

*) Ungerechnet auf trockene Substanz. 0,51 g des alkoholfuchten Materials verloren beim Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum 0,07 g an Gewicht.

Die Darstellung der Kephalinfraktion wie auch die Aufarbeitung der Spaltprodukte erfolgte so weit wie möglich unter Ausschluß der Luft, dadurch daß diese durch Kohlendioxyd verdrängt wurde.

Die Fraktion der gesättigten Fettsäuren.

Hellgelbe, feste, fast völlig phosphorfreie Substanz. Enthält noch ungesättigte Säuren beigemengt.

Um diese abzutrennen, wurde sie aus Aceton umkrystallisiert und der zusammen mit den ungesättigten Fettsäuren in der Mutterlauge verbliebene Rest der gesättigten Säuren auf dem Wege über die Bleisalze nach Varrentrapp gewonnen. Diesen Teil vereinigte man mit der aus Aceton ausgefallenen Hauptmenge.

Dann wurde durch 1 stündiges Kochen mit 5% iger methylalkoholischer Schwefelsäure verestert, die Ester mit Petroläther unter Zugabe von Wasser ausgeschüttelt und nach Abdampfen des Petroläthers die Substanz im Hochvakuum fraktioniert.

	Sp _{0,2 mm Hg}	Methylester		Freie Säuren				
						nach Umkrystallisation aus 90% igem Aceton		
		Menge g	Schmelzpunkt	Menge g	Schmelzpunkt	Menge g	Schmelzpunkt	Äquiv.-Gew.
1. Fr.	140—145°	2,0	33—34°	1,9	61—62°	1,48	65—66°	275
2. Fr.	145—150°	8,9	35—36°	8,5	65—66°	6,82	68—68,5°	282
3. Fr.	150—155°	3,3	35,5—36,5°	3,1	66—67°	2,65	69—69,5°	285

0,0410 g Subst. der Fraktion 1 verbrauchten 1,49 ccm n/10-alkohol. Lauge.

0,0410 g " " " 2 " 1,455 " " " "

0,0423 g " " 3 " 1,485 " " " "

In Fraktion 1 sind offenbar außer Stearinsäure noch niedrigere Homologen vorhanden. Ob es sich dabei um Palmitinsäure handelt, ist fraglich. Dagegen spricht der hohe Schmelzpunkt von 65—66°, während ein Gemisch dieser beiden Säuren vom Äquiv.-Gew. 275 den Schmelzpunkt 62° besitzen sollte. In den beiden andern Fraktionen liegt praktisch reine Stearinsäure vor.

Die hier vorhandenen ungesättigten Fettsäuren wurden zur näheren Untersuchung zunächst verestert und die im Hochvakuum destillierten Methylester (3,3 g; Jodzahl 72) in alkoholischer Lösung mit einem Palladium-Bariumsulfat-Katalysator¹⁾ hydriert. Die daraus nach der Verseifung erhaltenen freien Säuren (3,05 g) schmolzen bei 63,5—64° und hatten das Äquiv.-Gew. 285.

0,0539 g verbrauchten 1,89 ccm n/10-alkoholische Lauge.

Das Hydrierungsprodukt ist demnach in der Hauptsache Stearinsäure, und das nicht hydrierte Produkt bestand wohl vorwiegend aus Ölsäure (Ölsäure-methylester: Jodzahl ber. 85,7).

Die Fraktion der ungesättigten Fettsäuren.

Braunes, leicht bewegliches, nicht völlig phosphorfrees Öl.

Nach Veresterung mit 5% iger methylalkoholischer Schwefelsäure, wiederholtem Ausschütteln der Ester mit Petroläther unter Zugabe von Wasser und Abdampfen des Petroläthers wurde die Substanz (29 g) im Hochvakuum fraktioniert. Die Hauptmenge

¹⁾ Houben-Weyl, Methoden . . . , 2. Aufl. 2, 270 (1922).

ging bei 150—190° über. Es verbleibt aber ein beträchtlicher, nicht unzersetzt destillierbarer Rückstand. Die einzelnen Fraktionen wurden hydriert, die hydrierten Ester verseift und die freien Säuren dargestellt.

Die Hydrierung erfolgte durch Schütteln der alkoholischen Lösung mit Palladium-Bariumsulfat-Katalysator in einer Wasserstoffatmosphäre unter gelindem Erwärmen. Nach Abtrennung des Katalysators von der siedend heißen Lösung durch Absaugen unter Zuhilfenahme von Kieselgur wurde, ohne die Ester zu isolieren, durch Zugabe des 3 fachen Überschusses von etwa n/1-methylalkoholischer Kalilauge und 1 stündiges Kochen unter Rückfluß verseift.

Zur Gewinnung der Säuren wurde der Alkohol bis auf ein kleines Volumen abdestilliert, nach Zugabe von Wasser und verdünnter Schwefelsäure die Fettsäuren ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand durch Überleiten eines Luftstromes in der Hausmannschen Schale vom Lösungsmittel vollständig befreit.

	Sp _{0,5mmHg}	Methylester		Freie Säuren nach Hydrierung				
						nach Umkrystallisation aus 90% igem Aceton		
		Menge g	Jodzahl	Menge g	Schmelzpunkt	Menge g	Schmelzpunkt	Äquiv.-Gew.
1. Fr.	150—160°	2,9	110	?	59—60°	2,7	60—61°	334
. Fr.	160—165°	7,9	131	7,7	59—60°	6,9	60—61°	315
3. Fr.	165—175°	5,8	176	5,6	61—62°	5,2	63—64°	320
4. Fr.	175—190°	3,5	221	3,4	71—72°	2,9	71—72°	366

Methylester.

0,0231 g Substanz der Fraktion 1 verbrauchten 2,00 ccm n/10-Bromlösung.

0,0234 g " " " 2 " 2,42 " " "

0,0177 g " " " 3 " 2,46 " " "

0,0176 g " " " 4 " 3,065 " " "

Freie Säuren nach Hydrierung.

0,0515 g Subst. der Fraktion 1 verbrauchten 1,54 ccm n/10-alkohol. Lauge.

0,0472 g " " " 2 " 1,50 " " "

0,0514 g " " " 3 " 1,61 " " "

0,0595 g " " " 4 " 1,615 " " "

Die hohen Äquivalentgewichte sind verursacht durch Beimengung von mehr oder minder beträchtlichen Mengen von Unverseifbarem. Auffallend ist das starke Ansteigen der Jodzahlen mit steigendem Siedepunkt der Fraktionen. Es sind demnach die höchstmolekularen, zugleich auch die am stärksten ungesättigten Fettsäuren.

Fraktion 1. Um das Unverseifbare zu entfernen, wurde die Substanz in Äther (300 ccm) gelöst und die Säure mit etwa n/1-methylalkoholischer Kalilauge gefällt, der Niederschlag abgesaugt, daraus die Säure wieder in Freiheit gesetzt und dieses Reinigungsverfahren, wobei jedoch die Fällung mit alkoholischer Kalilauge aus siedender ätherischer Lösung der Säure erfolgte, noch einmal wiederholt. Säurefraktion: 1,87 g. Die aus wenig Aceton umkrystallisierte Substanz schmolz bei 64—65°.

0,0432 g Substanz verbr. 1,505 ccm n/10-alkoholische Lauge.

Äquiv.-Gew. Gef. 287.

Fraktion 2 und 3. Abtrennung des Unverseifbaren aus den beiden vereinigten Fraktionen 2 und 3 wie bei der Fraktion 1. 10,7 g Fettsäuren.

0,0413 g Substanz verbr. 1,38 ccm n/10-alkoholische Lauge.

Äquiv.-Gew. Gef. 300.

Die daraus dargestellten Methylester wurden durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum wieder in 4 Fraktionen zerlegt.

	Methylester			Freie Säuren		
	Sp. 0,2 mm Hg	Schmelzpunkt	Menge g	Menge g	Schmelzpunkt	Äquiv.-Gewicht
a)	140—145°	35—35,5°	3,1	3,06	64—65°	289,5
b)	145—150°	37—38°	4,7	4,4	62—63°	301
c)	150—160°	43—44°	0,8			
d)	160—170°	48—49°	2,15			

0,0478 g Substanz von a) verbrauchten 1,65 ccm n/10-alkoholische Lauge.

0,0468 g „ „ b) „ „ 1,56 „ „ „ „

Während von a) durch fraktionierte Fällung der freien Säuren mit Magnesiumacetat aus dem zuletzt gefällten Anteil 0,5 g praktisch reine Stearinsäure vom Schmelzp. 67,5—68° und dem Äquiv.-Gew. 286 (0,0454 g Substanz verbrauchten 1,58 ccm n/10-alkoholische Lauge) erhalten werden konnte, ließ sich aus den beiden vereinigten Fraktionen c) und d), die zunächst nicht verseift wurden, durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol der Methylester der Behensäure gewinnen. Glänzende Blättchen. Schmelzpunkt 52,5—53° (Schmelzpunkt von reinem Behensäuremethylester 55°). Verseifung dieses Esters ergab 1,3 g Behensäure (aus Aceton umkrystallisiert). Schmelzp. 78—78,5°. Glänzende Blättchen.

4,700 (4,154) mg Substanz gaben 13,430 (11,835) mg CO_2 und 5,39 (4,73) mg H_2O .

0,0610 g Substanz verbrauchten 1,785 ccm n/10-alkoholische Lauge.
 Für $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$ Ber. 77,56% C 13,03% H; Äquiv.-Gew. 340,36.
 Gef. 77,9 (77,7) 12,8 (12,7) 342.

Auch bei Fraktion b) wird der für Stearinsäure zu niedrige Schmelzpunkt und das zu hohe Äquivalentgewicht noch durch Beimengung von Behensäure verursacht. Die Behensäure wurde daraus durch abermalige fraktionierte Esterdestillation und 6 maligem Umkrystallisieren der höher siedenden Anteile aus Methylalkohol als Methylester isoliert. Schmelzp. 51,5—52°. Daraus 0,2 g Behensäure (aus Aceton umkrystallisiert). Schmelzp. 78,5—79°.

0,0531 g Substanz verbrauchten 1,56 ccm n/10-alkoholische Lauge
 Äquiv.-Gew. Gef. 339.

Wäre unter den ungesättigten Fettsäuren des Kephalins eine Säure der C_{20} . . .-Gruppe in einigermaßen nennenswerten Mengen vorhanden, so hätte sie in dieser Zwischenfraktion b) so stark angereichert sein müssen, daß sie hier der Beobachtung nicht völlig hätte entgehen können.

Fraktion 4. Infolge des hohen Äquivalentgewichts von 366 wurde zunächst damit gerechnet, daß es sich hier im wesentlichen um Lignocerinsäure $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$ (Äquiv.-Gew. 368,4) handelte. Indessen führte die fraktionierte Fällung mit Lithiumacetat aus siedend heißer methylalkoholischer Lösung zu Säurefraktionen von niedrigeren Äquiv.-Gew. (345—358). Die drei ersten Fraktionen (Schmelzp. 74—75°), in welchen vor allem die höher molekulare Säure sich hätte vorfinden müssen, wurden wieder vereinigt (1,6 g), zur weiteren Reinigung in die Methylester übergeführt und diese einmal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 52—52,5°. Daraus 1,0 g Behensäure (aus Aceton umkrystallisiert). Glänzende Blättchen. Schmelzp. 76—76,5°.

0,0518 g Substanz verbrauchten 1,51 ccm n/10-alkoholische Lauge.
 Äquiv.-Gew. Gef. 344.

Zur Erzielung einer noch weiter gehenden Aufteilung des ursprünglichen Säuregemisches wurde zunächst die Fraktion 1 mit den nach Schmelzpunkt und Äquivalentgewicht entsprechenden Anteilen der Fraktion 2 und 3 vereinigt. Reinigung durch fraktionierte Destillation der Methylester, ergab als niedrigst siedenden Anteil 2,1 g Methylester. Schmelzp. 36—37°. Daraus 1,7 g gut krystallisierte, praktisch reine Stearinsäure (aus Aceton umkrystallisiert). Schmelzp. 67,5—68°.

0,0435 g Substanz verbrauchten 1,515 ccm n/10-alkoholische Lauge.
Äquiv.-Gew. Gef. 287.

Zwei Stearinsäurepräparate (1,4 bzw. 1,7 g) von demselben Reinheitsgrad ließen sich noch auf ähnliche Weise durch öfters wiederholte Esterdestillation unter Benützung des von Widmer¹⁾ empfohlenen Fraktionierkölbchens für kleine Substanzmengen aus den Zwischenfraktionen abtrennen. Schmelzp. 68—68,5°, bzw. 67,5—68°.

4,562 mg Substanz des einen Präparats gaben 12,730 mg CO₂ und 5,23 mg H₂O.

0,0495 g Substanz desselben Präparats verbrauchten 1,735 ccm n/10-alkoholische Lauge.

0,0455 g Substanz des anderen Präparats verbrauchten 1,59 ccm n/10-alkoholische Lauge.

Für C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Ber.	75,98%	C	12,76%	H	Äquiv.-Gew.	284,29
	Gef.	76,1	„	12,8	„	„	285
					Anderes Präparat:	„	285

Mischproben der Säuren mit Stearinsäure Merck (puriss.) vom Schmelzp. 67—67,5° zeigten keine Schmelzpunktsdepression.

Die beim Herausfraktionieren der Stearinsäure angefallenen höher siedenden Ester verarbeitete man zusammen mit den beim Umkrystallisieren der Behensäuremethylesterfraktionen in Lösung gebliebenen Anteilen wieder auf Behensäure. Es wurden so noch 0,9 g einer Säurefraktion vom Schmelzp. 73—74° erhalten.

0,0541 g Substanz verbrauchten 1,61 ccm n/10-alkoholische Lauge.
Äquiv.-Gew. Gef. 336.

Die Bestimmung der in den hydrierten Fraktionen 1—4 vorhandenen Mengen von Stearinsäure und Behensäure wurde folgendermaßen vorgenommen:

6,3 g der in einem andern Versuch wie S. 223 u. 224, jedoch ohne zu fraktionieren, durch Destillation im Hochvakuum gewonnenen ungesättigten Fettsäuremethylester wurden hydriert und das Hydrierungsprodukt nochmals im Hochvakuum destilliert, um die bei der ersten Destillation etwa mit übergegangenen hochsiedenden Zersetzungsprodukte zu entfernen. Nach Verseifung erfolgte die Abtrennung des Unverseifbaren wie bei Fraktion 1 (S. 225). Die mit Mineralsäure aus den Kaliumsalzen freigemachten Fettsäuren wurden in frisch destilliertem Äther aufgenommen, die ätherische Lösung wiederholt mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, der

¹⁾ Helvet. chim. Acta 7, 59 (1924). Die Destillation der hoch siedenden Ester in diesem Kölbchen war nur möglich bei Anwendung einer nicht auf einen Glasstab aufgewickelten Glasspirale.

Äther abdestilliert und die letzten Reste des Lösungsmittels durch Überleiten eines Luftstroms in einer Hausmannschen Schale entfernt. Menge des so erhaltenen Fettsäuregemisches: 4,7 g. Schmelzp. 61—62,5°.

Zur Titration wurde die pulverisierte Substanz noch im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,0536 (0,0510)g Substanz verbrauchten 1,785 (1,70)ccm n/10-alkoholische Lauge.

Äquiv.-Gew. Gef. 300,5 (300), also Mittel: 300,25.

Dieses Äquivalentgewicht kommt einem Gemisch von 72% Stearinsäure und 28% Behensäure zu. Demnach lieferten 6,3 g der destillierten ungesättigten Methylester 4,7 g hydrierte Fettsäuren, bestehend aus: 3,38 g Stearinsäure und 1,32 g Behensäure. Die Zahlen sind allerdings nur Minimalwerte, da sowohl die Destillation als auch die Abtrennung des Unverseifbaren zu unvermeidlichen Verlusten führt.

Eine Mischprobe von Stearinsäure (Präparat Merck puriss.) vom Schmelzp. 67—67,5° und der oben isolierten Behensäure vom Schmelzp. 78,5—79° in dem berechneten Verhältnis zeigt den Schmelzp. 61—62,5°. Er stimmt also mit dem des Fettsäuregemischs genau überein.

Das Unverseifbare. Aus den ätherlöslichen Teilen der nach der Verseifung erhaltenen fettsauren Salze der Fraktion 1, 2 und 3 konnte nach nochmaligem Verseifen mit etwa n/1-methylalkoholischer Kalilauge aus der Verseifungsflüssigkeit durch Ausschütteln mit Petroläther eine stickstofffreie, neutrale Substanz gewonnen werden, die auch durch längeres Kochen mit alkoholischer Lauge sich nicht mehr verseifen ließ. Sie wurde aus Alkohol durch starkes Abkühlen umkrystallisiert. Schmelzpunkt etwa 30° (unscharf).

4,760 mg Substanz gaben 14,050 mg CO₂ und 5,67 mg H₂O.

Gef. 80,5% C 13,3% H.

Da die Einheitlichkeit der Substanz noch fraglich ist, so kann diesen Werten vorläufig noch keine größere Bedeutung zukommen.

Die Substanz ist in Äther sehr leicht, in Äthylalkohol leicht, in Methylalkohol schwer löslich. Aus einem Gemisch von Äthyl- und Methylalkohol krystallisiert sie beim langsamen Abkühlen auf 0° in dünnen, großen Blättchen aus.

In einem andern Versuch wurden 17,3 g der Fraktion der ungesättigten Fettsäuren direkt hydriert und ohne zu destillieren auf Unverseifbares verarbeitet. Die Menge des Unverseifbaren betrug 5,7 g (Menge der Fettsäuren: 10,6 g). Nach Abtrennung von 0,6 g eines in Essigester und Petroläther schwer löslichen, rein weißen Produkts vom Schmelzp. 91—93° wurde das verbleibende, fast farblose Öl im Hochvakuum bei 0,04 mm Hg destilliert. Der Hauptteil (2,6 g) ging dabei verhältnismäßig konstant bei etwa 150° über, dann stieg das Thermometer rasch an und die Menge des bis 240° gewonnenen Destillats betrug nur noch 0,5 g.

Der bei 150° übergehende Hauptteil wurde durch nochmalige fraktionierte Destillation in etwa 3 gleich große Fraktionen zerlegt, die sich in ihren Siedepunkten nicht merklich unterschieden. Farblose, wasserklare Flüssigkeiten. Alle drei Fraktionen wurden beim Abkühlen auf 0° fest. Die erste Fraktion schmolz unterhalb 10°, die zweite bei 10–12° und die dritte bei 14–16°. Löslichkeit wie oben bei der Substanz vom Schmelzp. 30°.

4,969 mg Substanz der Fraktion 2 gaben 14,155 mg CO₂ und 5,91 mg H₂O.
3,745 „ „ „ 3 „ 10,635 „ „ „ 4,44 „ „

2. Fr. Gef. 77,7% C 13,3% H.

3. „ „ 77,5% C 13,3% H.

Ich hoffe bald näheres über die Natur dieser Substanzen berichten zu können.

Das ätherunlösliche Bromierungsprodukt der Fraktion der ungesättigten Fettsäuren.

Eine Lösung der aus 260 g Rohkephalin gewonnenen Fraktion der ungesättigten Fettsäuren in 750 ccm Eisessig wurde portionenweise mit einem geringen Überschuß Brom, das in derselben Menge Eisessig gelöst war, unter Eiskühlung versetzt. Nach Stehen über Nacht im Eisschrank trennte man den ausgefallenen Bromkörper durch Zentrifugieren ab, wusch ihn mit Äther so lange bis er rein weiß war und bis vom Äther nichts mehr aufgenommen wurde (24 g). Die Substanz beginnt bei 200° sich zu bräunen und ist bei 260° noch nicht geschmolzen.

4,945 mg Substanz gaben 4,645 mg CO₂ und 1,44 mg H₂O.

3,244 „ „ „ 2,164 „ Brom.

Für C₂₂H₃₄Br₁₀O₂ (1129,47) Ber. 23,37% C 3,03% H 70,75% Br.

„ C₂₂H₃₆Br₈O₂ (971,65) „ 27,17 3,73 65,80

Gef. 25,6 3,3 66,7

[25,26 3,66 (Levene u. Rolf)]

4 g des in 75 ccm Alkohol suspendierten Bromkörpers wurden durch 2 stündiges Kochen mit 8 g Zinkstaub entbromiert. Nach Abtrennen des Zinkschlammes säuerte man die alkoholische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelte die ungesättigte Fettsäure mit Petroläther aus. Petrolätherrückstand (letzte Reste des Lösungsmittels im CO₂-Strom in der Hausmannschen Schale entfernt): 1,09 g. Schwach gelb gefärbtes, leicht bewegliches Öl. Aus den Zinkrückständen konnten durch 3 stündiges Auskochen mit 45 ccm Eisessig und Ausschütteln der Eisessiglösung mit Petroläther unter Zugabe von Wasser noch 0,15 g des Öls gewonnen werden. Ausbeute: 91% der Theorie.

Die vereinigten Rohprodukte wurden nun durch 1/2 stündiges Kochen mit 5%iger methylalkoholischer Schwefelsäure verestert,

der Ester mit Petroläther unter Zugabe von Wasser ausgeschüttelt und nach Abdampfen des Lösungsmittels im Hochvakuum destilliert. Siedep._{0,06 mm Hg} etwa 180°. 0,98 g schwach gelb gefärbtes, fast geruchloses, leicht bewegliches Öl.

0,0594 (0,0183) g Substanz verbrauchten 15,43 (4,84) ccm n/10-Br-Lösung
 Für $C_{23}H_{38}O_2$ (346,30) Ber. Jodzahl 293,2
 „ $C_{23}H_{36}O_2$ (344,29) „ „ 368,7
 Gef. „ 329 (335).

Das in einem andern Versuch aus 12 g Bromkörper gewonnene Rohprodukt der hoch ungesättigten Säure wurde wie üblich hydriert und etwa vorhandener Ester verseift. Die Zerlegung des nach der Verseifung aus der alkoholischen Lauge auskrystallisierten fettsauren Salzes führte zu 1,41 g aus Aceton umkrystallisierter Säure. Schmelzp. 76—76,5°.

0,0575 g Substanz verbrauchten 1,715 ccm n/10-alkoholische Lauge.
 Äquiv.-Gew. Gef. 335,5.

Die Hydrierung der durch Auskochen der Zinkrückstände erhaltenen Anteile ergab noch 0,49 g Säure (aus Aceton umkrystallisiert) von demselben Schmelzpunkt.

0,0496 g Substanz verbrauchten 1,46 ccm n/10-alkoholische Lauge.
 Äquiv.-Gew. Gef. 339.

Zur weiteren Reinigung veresterte man die beiden vereinigten Hydrierungsprodukte (1,8 g). Der einmal aus der 40fachen Menge Methylalkohol umkrystallisierte Ester schmolz bei 53—53,5°.

Ein Teil davon wurde verseift. Freie Säure (aus Aceton umkrystallisiert): 0,58 g. Schmelzp. 78—78,5°. Glänzende Blättchen.

0,0564 g Substanz verbrauchten 1,65 ccm n/10-alkoholische Lauge.
 Äquiv.-Gew. Gef. 341.

Den andern Teil verseifte man erst nach viermaligem Umkrystallisieren, wobei der Schmelzpunkt des Esters auf 53,5—54° anstieg. Freie Säure (aus Aceton umkrystallisiert): 0,64 g. Schmelzpunkt 78,5—79°. Glänzende Blättchen.

4,591 mg Substanz gaben 13,085 mg CO_2 und 5,41 mg H_2O .
 0,0584 g Substanz verbrauchten 1,71 ccm n/10-alkoholischer Lauge.
 Gef. 77,7% C 13,2% H Äquiv.-Gew. 341.

Die Mischprobe mit reiner Behensäure vom Schmelzp. 80—80,5° schmilzt bei 79—79,5°, zeigt also keine Depression.

Bestimmung des Gehalts der Gesamtfettsäuren der Kephalinfraktion an Säuren der C_{18} . . .- und der C_{22} . . .-Gruppe.

Zur Bestimmung diente das in Spaltungsversuch V erhaltene Material. Die Fraktionen der gesättigten und die der ungesättigten Fettsäuren wurden getrennt aufgearbeitet.

Fraktion der gesättigten Fettsäuren.

0,0381 g Substanz verbrauchten 1,00 ccm n/10-Bromlösung.
Jodzahl. Gef. 33,3.

Durch Destillation der daraus gewonnenen Methylester im Hochvakuum: 4,6 g. Nun wurde hydriert, die Ester nach Abtrennung des Katalysators durch einstündiges Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge verseift und die Lösung auf ein geringes Volumen eingeeengt. Zur Abtrennung von etwa vorhandenen neutralen Substanzen suspendierte man dann die ausgefallenen Kalisalze, ohne vorher zu filtrieren, in Äther, saugte ab und wusch gut mit Äther nach. Weitere Verarbeitung wie S. 227 u. 228. Menge der Fettsäuren: 4,00 g. Schmelzp. 64—65°.

0,0529 (0,0562) g Substanz verbrauchten 1,815 (1,98) ccm n/10-alkoholische Lauge.

Äquiv.-Gew. Gef. 282 (284), also Mittel: 283.

Die Menge der in dieser Fraktion früher nachgewiesenen niedrigeren Homologen der Stearinsäure ist demnach so gering, daß sie sich bei der Titration kaum mehr bemerkbar macht. Unter der Annahme, daß es sich um Palmitinsäure handelt, sind hier vorhanden:

0,2 g Palmitinsäure und 3,8 g Stearinsäure.

Fraktion der ungesättigten Fettsäuren. Für die Bestimmung wurden von den insgesamt 15 g dieser Fraktion 4,13 g verwendet.

0,0252 g Substanz verbrauchten 3,10 ccm n/10-Bromlösung.
Jodzahl. Gef. 156.

Um einwandfreie Werte zu bekommen, mußte hier so weit wie möglich verhindert werden, daß ein Teil der hoch ungesättigten Säure infolge Oxydation und Polymerisation sich der Bestimmung entzog und dadurch des Verhältnis sich zugunsten der offenbar viel schwächer ungesättigten und deshalb weniger leicht ver-

änderlichen Säuren der C_{18} . . .-Gruppe verschob. Das Öl wurde aus diesem Grunde direkt hydriert. Die Hydrierung, die zunächst sehr glatt verlief, machte gegen Ende einige Schwierigkeiten. Um vollständige Sättigung zu erzielen, mußte unter Erneuerung des Katalysators über 10 Stunden geschüttelt werden. Nach Abtrennung des Katalysators und Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Hydrierungsprodukt durch einstündiges Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure verestert und die durch Ausschütteln mit Petroläther gewonnene Substanz im Hochvakuum destilliert. Menge des Destillats: 3,16 g. Verseifung und Abtrennung der neutralen Substanzen erfolgte wieder wie oben, nur daß hier noch eine Fällung der Säure aus ätherischer Lösung mit alkoholischer Kalilauge vorgenommen wurde, um die völlige Entfernung der nicht unbedeutlichen Menge der neutralen Substanzen zu gewährleisten. Menge des Säuregemischs: 2,12 g. Schmelzp. $61-62,5^{\circ}$.

0,0514 (0,0500) g Substanz verbrauchten 1,68 (1,64) ccm n/10-alkoholische Lauge

Äquiv.-Gew. Gef. 306 (305), also Mittel: 305,5.

Demnach liefern 15 g des Ausgangsmaterials 7,7 g hydriertes Fettsäuregemisch, bestehend aus:

4,8 g Stearinsäure und 2,9 g Behensäure.

Zusammenstellung des Resultats. 35 g der Kephalinfraktion ergaben:

	Palmitinsäure (?) $C_{16}H_{32}O_2$ g	Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ g	Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$ g
Fraktion d. ges. Fettsäuren (4,0 g)	0,2	3,8	—
Fraktion d. unges. Fettsäuren (7,7 g)	—	4,8	2,9
insgesamt (11,7 g)	0,2	8,6	2,9

Es handelt sich hier um Minimalwerte, da eine kleinere Menge Fettsäuren der Bestimmung sich entzieht. Indessen dürften die Zahlen die Mengenverhältnisse der einzelnen Fettsäuregruppen in der untersuchten Kephalinfraktion mit befriedigender Genauigkeit wiedergeben.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft danke ich für die bereitgestellten Mittel.

Über die hoch-ungesättigten Fettsäuren der Phosphatide aus verschiedenen Organen.

(2. Mitteilung über Phosphatide.¹⁾)

Von

E. Klenk und O. v. Schoenebeck.

(Aus dem physiologisch-chemischen Institut der Universität Tübingen.)

(Der Redaktion zugegangen am 10. Dezember 1930.)

Vor kurzem¹⁾ berichtete der eine von uns über das Vorkommen einer hoch-ungesättigten Fettsäure der C_{22} . . . -Gruppe in der Cephalinfraktion des Gehirns. Wir haben inzwischen die Untersuchungen in dieser Richtung weiter ausgedehnt. Da derselbe Gegenstand zur Zeit auch von anderen Seiten (P. Müller²⁾, Brown und Ault³⁾, Turner⁴⁾ bearbeitet wird, so möchten wir hier in vorläufiger Form die bis jetzt vorliegenden Ergebnisse kurz mitteilen.

Es wurde festgestellt, daß diese oder eine ähnliche Fettsäure der C_{22} . . . -Gruppe auch in der Lecithinfraktion des Gehirns, außerdem in den Phosphatiden der Rindsleber vorhanden ist. Die Abtrennung der hoch-ungesättigten Fettsäuren von den auf die übliche Weise dargestellten Gesamtfettsäuren erfolgte mit Hilfe der Lithiumsalz-Acetonmethode nach Tsujimoto⁵⁾. Die Fettsäuren wurden sodann in die Methylester übergeführt und im Hochvakuum fraktioniert destilliert. Die höchst siedenden Fraktionen waren in beiden Fällen am stärksten ungesättigt (Fr. aus Gehirnlecithin: Jz. 280; Fr. aus Leberphosphatiden: Jz. 249). Sie wurden hydriert. Die Verseifung der 2—3 mal aus Methylalkohol umkrystallisierten Methylester (Schmelzp. 51,5—52° bzw. 52°) führte zu Behensäure. Glänzende Blättchen. Schmelzpunkt 79—79,5° bzw. 80,5—80,8°. Die Mischprobe mit aus

¹⁾ 1. Mitteilung: Diese Z. 192, 217 (1930).

²⁾ Arch. f. exper. Path. 147, 219, 235, 240 (1930).

³⁾ J. of biol. Chem. 89, 167 (1930).

⁴⁾ Biochemic. J. 24, 1327 (1930).

⁵⁾ Journ. Chem. Ind. Tokio 23, 272 (1920).