

Substanzen über. Bei 150° (Ölbadtemperatur) destillierte Wasser über. In der mit p-Nitrophenylhydrazin-hydrochlorid beschickten Vorlage entstand nach einiger Zeit eine Fällung, die nach längerem Stehen bei 0° abgesaugt und mit 2-n. Salzsäure und Wasser gewaschen wurde. Das Nitrophenylhydrazon hat man durch zweimalige Hochvakuum-sublimation bei 110–130° (Luftbad) und durch zweimalige Umkristallisation aus Methylchlorid/Petroläther unter Druck gereinigt. Smp. 178°; Misch-Smp. mit authentischem Formaldehyd-para-nitrophenylhydrazon ohne Erniedrigung. Der Rückstand der Wasser dampfdestillation wurde im Vakuum eingedampft und anschliessend im Hochvakuum sublimiert. Bis 100° ging etwas Oxalsäure über, von 100 bis 120° sublimierten farblose Nadelchen, die nach zweimaligem Umlösen aus Äther/Petroläther bei 118–119° schmolzen und im Gemisch mit dem (+)-Spiro-dilacton XXVIII keine Smp.-Erniedrigung zeigten. Die höher siedende Fraktion wurde nicht mehr untersucht.

Zusammenfassung.

Die Konstitution des erstmals im Jahre 1870 isolierten, neuartig gebauten Glucosides Plumierid wurde bestimmt. Für den Naturstoff und seine Abkömmlinge wurden wahrscheinliche, absolute Stereoformeln abgeleitet.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

124. Über die biologische Wirksamkeit des *l*- α -Carotins.

XXV. Mitteilung über Carotinoidsynthesen¹⁾

von Ch. Tschärner, C. H. Eugster und P. Karrer.

(14. V. 58.)

Vor kurzem²⁾ beschrieben wir die Synthese des *l*- α -Carotins, des Antipoden der natürlichen Verbindung. Dieses *l*- α -Carotin wurde in den Laboratorien der Fa. *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG.* in Basel einer Prüfung auf Wachstumswirkung an der Vitamin-A-Mangelratte unterzogen. Der Versuch ergab, dass *l*- α -Carotin ca. ein Drittel der Aktivität des *trans*- β -Carotins besitzt:

β -Carotin	0,9 γ	1,5 γ		
<i>l</i> - α -Carotin			1,8 γ	3,0 γ
Zuwachswirkung in g nach 4 Wochen (Mittelwerte)	46	52	—	46

Vergleichsversuche mit natürlichem *d*- α -Carotin zeigten, dass dieses etwa die Hälfte der Aktivität des β -Carotins besitzt, nach *R. M. Johnson & C.A. Baumann*³⁾ im Speicherversuch sogar nur ein Viertel. Es scheint demnach, dass die Zuwachswirkungen von *l*- α -Carotin und *d*- α -Carotin nicht sehr verschieden sind.

¹⁾ XXIV. Mitteilung über Carotinoidsynthesen: *Helv.* **41**, 983 (1958).

²⁾ *Ch. Tschärner, C. H. Eugster & P. Karrer*, *Helv.* **41**, 32 (1958).

³⁾ *Arch. Biochemistry* **14**, 361 (1947).

Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu einer früher mit *d,l*- α -Carotin ausgeführten Prüfung⁴⁾ auf Zuwachswirkung, die in den gleichen Laboratorien ausgeführt wurde und eine geringere Wirksamkeit ergeben hatte. Vermutlich waren jene Versuchsergebnisse unzutreffend.

Gleichzeitig sei noch eine Angabe aus Mitteilung XXII²⁾ präzisiert. Wir sagten dort, dass die von uns verwendeten opt. aktiven α -Ionone zum Teil etwas höhere spezifische Drehungen als die in der Literatur verzeichneten besaßen. Dies gilt für die Präparate von *Sobotka et al.*⁵⁾, nicht dagegen für diejenigen von *Naves*⁶⁾, die in den opt. Drehungen ungefähr mit den unserigen übereinstimmten.

Der Firma *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG*, Basel, danken wir für die Durchführung der biologischen Prüfungen bestens.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

⁴⁾ *P. Karrer & C. H. Eugster*, *Helv.* **38**, 1066 (1955).

⁵⁾ *J. Amer. chem. Soc.* **65**, 2061 (1943).

⁶⁾ *Helv.* **30**, 769 (1947).

125. Zur Frage der Hydrierung ungesättigter Fettsäuren im Tierkörper¹⁾

von **Karl Bernhard**, **M. Rothlin** und **Heribert Wagner**.

(14. V. 58).

Umwandlungen von gesättigten in ungesättigte, aber auch Hydrierungen ungesättigter zu gesättigten Fettsäuren gelten als im tierischen Organismus sich leicht abspielende Reaktionen und werden allein schon im Hinblick auf eine Anpassung des Smp. der Körperlipide an die Aussenwelt als notwendig erachtet.

*Schönheimer & Rittenberg*²⁾ fütterten Mäusen Deuterio-Starinsäure und fanden bei der Aufarbeitung der Leber und Körperfette D-haltige Ölsäure. Nach *Stetten & Schönheimer*³⁾ wird Palmitin- in Palmitoleinsäure umgewandelt.

Die Gewinnung ¹⁴C-signierter Fettsäuren beträchtlicher Aktivität auf biologischem Wege⁴⁾ erlaubte uns die Umwandlung der *Linolsäure* und der *γ -Linolensäure* in Stearinsäure im Tierkörper zu prüfen. Zum Vergleich wurde das

¹⁾ Studien zur Biochemie der essentiellen Fettsäuren, 3. Mitteilung. Vorgetragen am 6. Juni 1957 in Paris (Faculté des Sciences, Physiol. de la Nutrition), vgl. *Oléagineux* **13**, 19 (1958).

²⁾ *R. Schönheimer & D. Rittenberg*, *J. biol. Chemistry* **113**, 505 (1936).

³⁾ *D. Stetten & R. Schönheimer*, *J. biol. Chemistry* **133**, 329 (1940).

⁴⁾ *K. Bernhard, M. Rothlin, J.-P. Vuilleumier & R. Wyss*, *Helv.* **41**, 1017 (1958).