

sterin in diesem Laufmittel zur Wanderung gebracht werden kann, wenn eine entsprechende Desaktivierung des Adsorbens erfolgte. In Figur 3 liegt die Desaktivierungszone rechts oberhalb der eingezeichneten Diagonale. Unter sonst gleichen Bedingungen wie in Figur 2 ist eine grössere Laufgeschwindigkeit in desaktiviertem Teil und eine unterschiedliche Beeinflussung der Substanzen mit höherem Rf-Wert zu beobachten: Die Einführung von abnehmenden Aktivitätsgradienten im oberen Teil des Trennbereiches ergibt somit eine zusätzliche Trennmöglichkeit.

Die Ergebnisse demonstrieren, dass man mit Hilfe von Aktivitätsgradienten Trennbedingungen erzielt, die einem speziellen Trennproblem angepasst werden können. An Stelle von Wasser kann man auf diese Art auch andere Stoffe auf die Schicht bringen. Ausser der Möglichkeit, durch geeignete Wahl der Aktivität einer Adsorptionsschicht zu einer Erhöhung der Reproduzierbarkeit zu gelangen, sehen wir noch folgende spezielle Anwendungsmöglichkeit: Überall dort, wo einem relativ unpolaren Lösungsmittelsystem mehr Wasser zugesetzt werden sollte als es die Löslichkeitsverhältnisse, ohne Auftreten einer Entmischung, erlauben und ein Lösungsvermittler unerwünscht ist, kann dieser Anteil Wasser direkt auf die Adsorptionsschicht gebracht werden.

Frau M. EDER und Fräulein U. VÖGELI danke ich für ihre geschickte experimentelle Mithilfe.

SUMMARY

A simple method for preparation and use of adsorption activity gradients in thin layer chromatography is described. The results obtained are discussed in the light of further applications of this technique.

Neurologische Universitätsklinik Basel, Forschungslaboratorium

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. M. RYBICKA, Chem. & Industry 1962, 308.
- [2] A. NIEDERWIESER & M. BRENNER, Experientia, im Druck.
- [3] J. A. BERGER, G. MEYNIEL, P. BLANQUET & JACQUELINE PETIT, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 257, 1534 (1963).
- [4] E. STAHL, Chem.-Ing. Technik 36, 941 (1964).
- [5] C. G. HONEGGER, Helv. physiol. pharmacol. Acta, im Druck.

261. Recherches sur l'ozonation de l'oléate d'éthyle suivie par spectrographie d'absorption IR.

par E. Briner, S. Fliszár et G. P. Rossetti

(15 X 64)

Introduction. Dans un mémoire relativement ancien [1]¹⁾, on a suivi spectrographiquement en absorption IR. l'ozonation de l'acide oléique et de l'oléate d'éthyle.

Dans cette dernière ozonation, aucun élargissement appréciable ne s'est manifesté dans la bande carbonyle de l'ester à 1737 cm⁻¹, même aux degrés d'ozonation

¹⁾ Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 2390.

élevés²⁾, à côté de la bande, vers 1100 cm^{-1} , caractérisant la liaison ozonique. On en avait conclu que tout l'ozone avait été consommé pour la production de l'ozonide; ce qui exclut la formation d'aldéhydes par attaque de la double liaison par l'ozone.

Tout autre a été le comportement de l'acide oléique dont l'ozonation a donné lieu progressivement à un élargissement croissant de la bande carbonyle de l'acide à 1708 cm^{-1} , faisant apparaître finalement une deuxième bande à 1727 cm^{-1} , attribuable à l'aldéhyde pélargonique; l'un des aldéhydes attendus, l'autre étant l'hémi-aldéhyde azélaïque.

Mais récemment [2] nous avons pu mettre en évidence dans l'ozonation de trois esters oléfiniques; les maléate, fumarate et cinnamate d'éthyle, un aldéhyde, le glyoxylate d'éthyle.

C'est pourquoi nous avons réexaminé l'ozonation de l'oléate d'éthyle, ce qui nous a permis de mettre en évidence la production d'aldéhyde pélargonique.

Il est intéressant de comparer, sur le point suivant, l'ozonation de l'oléate d'éthyle à celle des trois esters oléfiniques mentionnés.

Dans ces trois ozonations, la conjugaison entre la liaison carbonyle et la liaison éthylénique disparaît, ce qui provoque un déplacement de la bande carbonyle de l'ester ozoné [3]. Aux degrés d'ozonation intermédiaires il se produit donc un dédoublement de la bande carbonyle de l'ester. La liaison carbonyle de l'oléate d'éthyle, par contre, n'est pas conjuguée avec la liaison éthylénique; dès lors l'ozonation n'entraîne pas de dédoublement de la bande carbonyle, ce qui supprime une possibilité de différenciation. Cependant il faut bien admettre qu'une différence doive se manifester sur un autre point entre l'ester non ozoné et celui ozoné, puisque ce dernier résulte de la fixation de trois atomes d'oxygène [4]: son absorption doit être accrue par rapport à celle de l'ester non ozoné.

De fait, nous avons constaté que la densité optique de la bande carbonyle de l'ester ozoné est plus élevée que celle de l'ester.

Cette augmentation de la densité optique doit toutefois être attribuée aussi en partie à la superposition de la bande carbonyle de l'aldéhyde pélargonique qui se manifeste par un épaulement vers $1720\text{--}1725\text{ cm}^{-1}$.

Résultats expérimentaux et commentaires. Nous avons déterminé un certain nombre de spectres des produits d'ozonation de l'oléate d'éthyle au moyen du spectrophotomètre PERKIN-ELMER 521. Pour la figure présentée nous avons retenu la série ayant conduit aux résultats les plus significatifs quant à la production d'aldéhyde pélargonique.

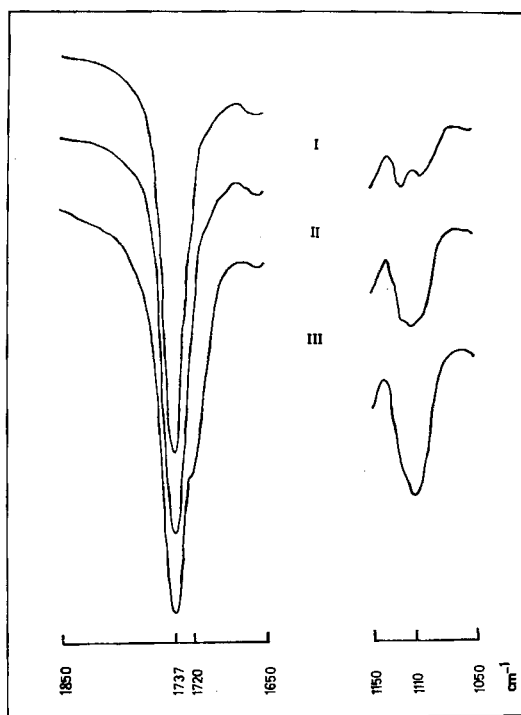
Les spectres d'absorption sont décalés les uns par rapport aux autres. Dans la partie de gauche de la figure nous reproduisons la bande carbonyle de l'ester non ozoné (I), de l'ester ozoné resp. à 30% (II) et à environ 100% (III). La partie de droite se rapporte à la région vers 1100 cm^{-1} où s'inscrit la bande caractéristique de la liaison ozonique.

Densité optique de la bande carbonyle: ester non ozoné, 0,90; ester ozoné à 30%, 0,92; ester ozoné à environ 100%, 0,98.

Nous insistons sur l'épaulement qui apparaît vers $1720\text{--}1725\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre de l'ester ozoné à environ 100%, car ces fréquences sont voisines de 1727 cm^{-1} qui est la fréquence carbonyle de l'aldéhyde pélargonique.

²⁾ Rappelons que le «degré d'ozonation» est le nombre de millimoles d'ozone consommé pour 100 millimoles d'oléfine.

L'emploi d'une méthode différentielle d'investigation spectrographique nous a permis de confirmer la production d'aldéhyde pélargonique [5]. Il s'agit, en fait, de la mise en évidence de l'acide pélargonique, car l'acide correspondant à un aldéhyde est le terme final, le plus stable, dans le processus d'autoxydation des aldéhydes [2] [6]. La densité optique de la bande carbonyle de l'acide pélargonique est d'environ 0,06, valeur dépassant de beaucoup la limite d'erreur (0,015).



I. solution d'oléate d'éthyle 0,1M dans CCl_4 .
 II. solution I ozonée à 30%.
 III. solution I ozonée à environ 100%.

Dans l'ozonation de l'oléate d'éthyle, la production d'aldéhyde, à côté de celle de l'ozonide, est cependant moins marquée que celle qui a lieu dans l'ozonation des esters oléfiniques, mentionnés dans le travail précédent [2], et surtout dans l'ozonation des oléfines qui ne comportent pas de fonction ester et où l'intensité des bandes carbonyle des aldéhydes est de l'ordre de grandeur de celle des ozonides eux-mêmes.

Ainsi de la diversité des composés oléfiniques que nous avons étudiés, on peut bien conclure à une généralité du processus de production d'aldéhydes à côté de celle des ozonides.

Nous remercions M. le Professeur B. P. Susz, Directeur du Laboratoire de Chimie Physique de l'Université de Genève, des grandes facilités qu'il continue à nous accorder.

Nous sommes aussi reconnaissants à M. CH. HERSCHMANN, ancien Chef de Travaux de Chimie Technique de l'Université de Genève, de son aide précieuse.

RÉSUMÉ

L'ozonation de l'oléate d'éthyle donne lieu à la formation de l'aldéhyde pèlargonique. Mais les manifestations spectrographiques de la production d'aldéhyde sont moins marquées que dans l'ozonation d'oléfines à Δ conjugué avec un groupe carbonyle.

Si au cours de l'ozonation de l'oléate d'éthyle il n'y a pas de dédoublement de la bande carbonyle, il y a cependant une augmentation de son intensité avec un degré d'ozonation croissant qui s'explique d'une part par la fixation de trois atomes d'oxygène sur la liaison éthylénique, d'autre part par la superposition des bandes carbonyle de l'ester ozoné et de l'aldéhyde pèlargonique formé.

Laboratoire de Chimie Physique, Université de Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. BRINER & E. DALLWIGK, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. *244*, 1695 (1957).
- [2] E. BRINER, S. FLISZÁR & G. P. ROSSETTI, Helv. *47*, 2041 (1964).
- [3] E. DALLWIGK & E. BRINER, Helv. *41*, 1030 (1958); S. M. GOODWIN, N. M. JOHNSON & B. WITKOP, J. Amer. chem. Soc. *75*, 4273 (1953).
- [4] H. STAUDINGER, Ber. deutsch. chem. Ges. *58*, 1088 (1925).
- [5] E. BRINER & S. FLISZÁR, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. *255*, 1829 (1962).
- [6] E. BRINER, Bull. Soc. chim. France *1948*, 1; Advances in Chemistry Series (Amer. chem. Soc.) *1959*, 184.

262. Über die Aktivierung des Biotins und die Bildung der Acetyl-CoA-Holocarboxylase in der Leber des Hühnchens

von M. Vallotton, G. A. Borel, R. Schurter und F. Leuthardt

(14. X. 64)

Wir haben in einer früheren Arbeit gezeigt, dass Biotin an die Proteine eines Extrakts aus Hühnerleber gebunden wird. Es liessen sich dabei *zwei* Arten der Bindung feststellen: eine spontane Fixierung, auf die wir hier nicht eingreten werden, und eine Adenosintriphosphat(ATP)-abhängige, enzymatische Bindung. Die letztgenannte Reaktion liess sich nur in der Leber von biotinfrei ernährten Hühnchen feststellen. Wir schlossen daraus, dass es sich um die Bindung des Biotins an das Protein von Biotinenzymen handelt (GILGEN & LEUTHARDT [1]¹⁾). Wir konnten anschliessend zeigen, dass unter den verwendeten Versuchsbedingungen Biotin an das Apoferment der Acetyl-CoA-carboxylase gebunden wird (v. SCHULTHESS & LEUTHARDT [2], VALLOTTON & LEUTHARDT [3] [4]. Ähnliche Befunde sind von andern Arbeitsgruppen erhoben worden (KOSOW & LANE [5], FOOTE und Mitarb. [6]).

Der Wirkungsmechanismus des Biotinenzymis ist hauptsächlich durch die Arbeiten von LYNEN [7] weitgehend aufgeklärt worden. Das Biotin ist, wie verschiedene Arbeiten gezeigt haben, an einen Lysinrest des Apoferments gebunden. LYNEN & ROMINGER [8] haben gezeigt, dass bei der Synthese der Acetyl-CoA-carboxylase der

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 2402.