Die Biosynthese der Öl-, Linol- und γ-Linolensäure in *Phycomyces blakesleeanus*

Von

Wilhelm Stoffel und **Helmut Wiese**

Aus dem Physiologisch-Chemischen Institut der Universität Köln

(Der Schriftleitung zugegangen am 15. Dezember 1964)

Der Mechanismus der stereo- und stellungsspezifischen Olefinierungsreaktion an gesättigten und ungesättigten Fettsäuren stellt eines der noch ungelösten Probleme im Verlauf der Biosynthese der einfach und höher ungesättigten Fettsäuren dar. Diese Reaktion führt zur Bildung von Palmitolein- aus Palmitinsäure und von Öl- aus Stearinsäure. Die C_{18}-, C_{20}- und C_{22}-Polyensäuren in tierischen Organlipoiden entstehen überwiegend aus der Linol- und der Linolensäure, Fettsäuren, die wegen der Unfähigkeit des tierischen Organismus, diese beiden Säuren oder geeignete Vorstufen zu bilden, essentiell sind.

Bloch und Mitarbeiter[1] haben gezeigt, daß Monoensäuren (Palmitolein-, Öl- und Vaccensäure), die als einzige ungesättigte Fettsäuren im Bakterienreich vorkommen, auf zwei Wegen synthetisiert werden: 1. auf anaerobem Wege: $\beta.\gamma$-ungesättigte Substrate mit Kohlenstoffketten mittlerer Länge werden durch Kettenverlängerung in die vorhin genannten Monoensäuren umgewandelt; 2. der von vielen Bakterien, photosynthetischen und tierischen Organismen beschrittene aerobe Weg, eine Desaturierung, die obligat Sauerstoff benötigt.

Auf den ersten Blick weisen die enzymatischen Reaktionen in der Hefe, in deren Verlauf aus Stearin- und Palmitinsäure die entsprechenden in Stellung 9 ungesättigten Säuren entstehen[2], und die im tierischen Organismus an die mikrosomale Fraktion gebundene Reaktion, die zur Bildung von Arachidonsäure aus Eicosadien-(11.14)- und Eicosatrien-(8.11.14)-säure führen[3], die gleichen Cofaktoren, Sauerstoff und reduziertes Nicotinamid-adenin-dinucleotid-phosphat, auf. Sie wurden daher den „mixed function oxidase reactions" zugeordnet[4], obwohl bisher keine Hydroxylierungsprodukte nachgewiesen werden konnten. Charakteristisch für die im tierischen Organismus ablaufenden Olefi-

---

[1] H. Goldfine u. K. Bloch, J. biol. Chemistry **236**, 2596 [1961]; G. Scheuerbrand, H. Goldfine, P. E. Baronowsky u. K. Bloch, ebenda **236**, PC 70 [1961].

[2] D. K. Bloomfield u. K. Bloch, J. biol. Chemistry **235**, 337 [1960].

[3] W. Stoffel, Biochem. biophys. Res. Commun. **6**, 270 [1961]; diese Z. **333**, 71 [1963].

[4] M. Hayano u. O. Hayashi, Oxygenases, S. 237, Academic Press, New York 1962.

nierungsreaktionen ist jedoch, daß hierbei Doppelbindungen in eine Polyensäure in Homoallylstellung nur in den Carboxylteil und nicht in den Methylteil des Moleküls eingeführt werden. Übergänge einer Polyenfettsäurefamilie in die andere treten nicht ein, wie dies mit terminal tritiummarkierten Verbindungen in vitro[3] und mit ^{14}C-markierten Verbindungen im Experiment in vivo[5] bewiesen wurde. Anders verlaufen diese Desaturierungen im Pflanzenreich. Bloch[2] konnte mit Hilfe eines Hefestammes die Umwandlung von Öl- in Linolsäure zeigen, also die Einführung einer Doppelbindung in den Methylteil der Ölsäure. Stumpf[6] gelang die in-vitro-Biosynthese der Linolsäure aus Ölsäure mit Chloroplasten.

Auf der Suche nach einer geeigneten Quelle für unsere enzymatischen Studien über die Olefinierungsreaktion bot sich der von Bernhard[7] schon vor einigen Jahren eingehend untersuchte Schimmelpilz *Phycomyces blakesleeanus* an. Während in pflanzlichen Zellorganellen vorwiegend α-Linolensäure [Octadecatrien-(9.12.15)-säure] vorkommt, synthetisiert *Phycomyces bl.* neben Palmitin-, Stearin-, Öl- und Linolsäure als C_{18}-Triensäure ausschließlich γ-Linolensäure [Octadecatrien-(6.9.12)-säure], also eine Säure aus der Linolsäurefamilie, die als Intermediärprodukt in der Arachidonsäure-Biosynthese postuliert wurde[8]. Wie Abb. 1 zeigt, besteht das Fettsäuregemisch der Gesamtlipoide in der vegetativen Wachstumsphase aus Palmitin- (21%), Stearin- (4,5%), Öl- (27%), Linol- (15%) und γ-Linolensäure (23%). Da *Phycomyces* alle gesättigten und ungesättigten Fettsäuren von Acetat ausgehend aufbaut[7], erhob sich die Frage, ob die ungesättigten Fettsäuren nach dem anaeroben oder aeroben Mechanismus synthetisiert werden, ob also die Doppelbindungen in die vorgebildete gesättigte C_{18}-Kohlenstoffkette eingeführt werden oder ob die ungesättigten Säuren aus Verbindungen mittlerer Kettenlänge, die Ölsäure z. B. aus der Dodecen-(3*c*)-säure,

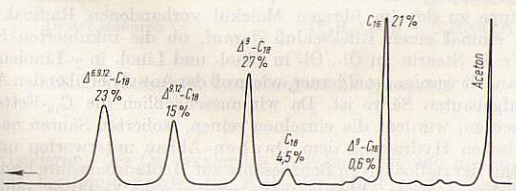

Abb. 1. Gaschromatographische Analyse des Gesamtfettsäure-methylester-Gemisches aus *Phycomyces blakesleeanus*.

[5] E. Klenk, VI. International Congress of Biochemistry, New York 1964.
[6] V. McMahon u. P. K. Stumpf, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **84**, 359 [1964].
[7] K. Bernhard u. H. Albrecht, Helv. chim. Acta **31**, 977, 2214 [1948]; K. Bernhard, L. Abisch u. H. Wagner, **40**, 1292 [1957]; **41**, 850 [1958].
[8] J. F. Mead u. D. R. Howton, J. biol. Chemistry **229**, 575 [1957].

entstehen. Versuche mit [^{14}C]Acetat[7] und uniform markierter [^{14}C]-Glucose[9] führten zu unterschiedlichen Auffassungen über die Precursor-Funktion von Stearin- und Ölsäure für die höher ungesättigten Säuren.

Eine eindeutige Antwort sollte jedoch die Verwendung spezifisch markierter Substrate wie carboxylmarkierte Stearin-, Öl- und Linolsäure ermöglichen. Die beiden zuletzt genannten Verbindungen wurden nach der von uns beschriebenen Methode[10] synthetisiert. Stearinsäure gleicher spezifischer Aktivität wurde durch katalytische Hydrierung der [1-^{14}C]Öl- oder -Linolsäure erhalten. Als weiteres Substrat stand uns vom Studium der β-Oxydation[11] die [5-^{14}C]Dodecen-(3*c*)-säure zur Verfügung.

Die einzelnen [1-^{14}C]C_{18}-Säuren fügten wir dem Nährmedium als Ammoniumsalze zu, impften dann mit einer Sporensuspension an und ließen drei bis vier Tage bei diffusem Tageslicht und 20° Raumtemperatur wachsen. Das Pilzmycel wurde dann, wie in Abb. 2 schematisch dargestellt, extrahiert, einmal die einzelnen Lipoidklassen chromatographisch getrennt und deren Fettsäuren untersucht, zum andern das Lipoidgemisch sofort umgeestert und die Fettsäuremethylester nach Abtrennung des Unverseifbaren isoliert, das Gemisch dann in gesättigte, einfach ungesättigte, Dien- und Triensäuren getrennt. Die Fraktion der gesättigten Fettsäuren bestand aus Palmitin-, Stearin- und einer Spur Arachinsäure, als Monoensäure lag allein Ölsäure, als Diensäure die Linolsäure und als Triensäure die γ-Linolensäure vor. Die einzelnen Fraktionen wurden nach Chromatographie an SiO_2-$AgNO_3$-Platten[12] gaschromatographisch rein erhalten. Da in unseren Untersuchungen ausschließlich [1-^{14}C]C_{18}-Säuren verwandt wurden, sollte, falls der oxydative Olefinierungsmechanismus zu den ungesättigten C_{18}-Säuren führt, die Hauptradioaktivität dieser Säuren in der Carboxylgruppe lokalisiert und nur ein kleiner Anteil über die Kohlenstoffkette verteilt sein. Letzterer stammt aus dem Acetatpool. Das Verhältnis der in der Carboxylgruppe zu der im übrigen Molekül vorhandenen Radioaktivität erlaubt einmal einen Rückschluß darauf, ob die inkubierten Säuren direkt (z. B. Stearin- in Öl-, Öl- in Linol- und Linol- in γ-Linolensäure) umgewandelt wurden, und ferner, wie groß der Anteil der über den Acetatpool aufgebauten Säure ist. Da wir ausschließlich die C_{18}-Fettsäuren untersuchten, wurden, die einzelnen reinen, isolierten Säuren nach der katalytischen Hydrierung dem Dauben-Abbau unterworfen und das Verhältnis der radioaktiven Benzoesäure zur Heptadecansäure bestimmt. Die Ergebnisse dieser Abbaumethode wurden noch bestätigt, indem die einzelnen ungesättigten Fettsäuren nach oxydativem Ozonidabbau

---

[9] R. O. Simmons u. F. W. Quackenbush, J. Amer. Oil Chemists' Soc. **31**, 441 [1954].

[10] W. Stoffel, Liebigs Ann. Chem. **673**, 26 [1964].

[11] W. Stoffel, R. Ditzer u. H. Caesar, diese Z. **339**, 167, 182 [1964].

[12] C. B. Barrett, M. S. J. Dallas u. F. B. Padley, J. Amer. Oil Chemists' Soc. **40**, 580 [1963].

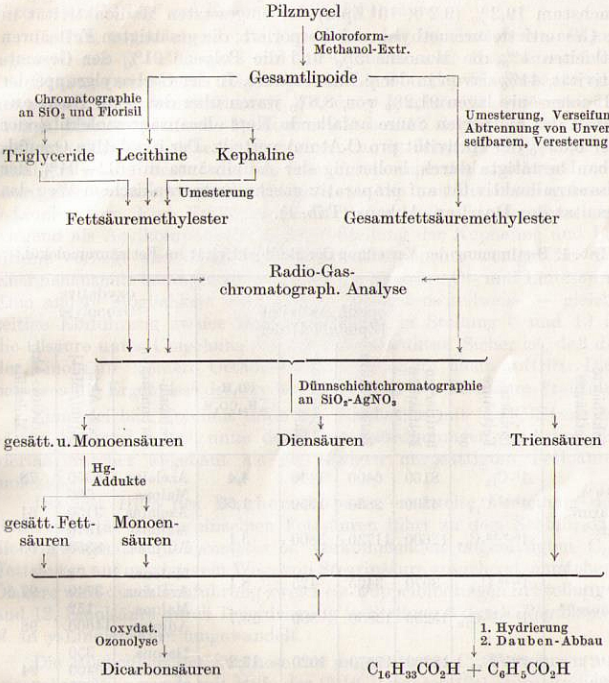

Abb. 2. Schematische Darstellung des Analysengangs.

durch Isolierung des Carboxylendes charakterisiert und dessen Radioaktivität bestimmt wurde. Im Falle der Linol- und γ-Linolensäure konnte daneben noch die Radioaktivität der Malonsäure, die sich von dem Doppelbindungssystem ableitet, und durch Vergleich der spezif. Akt./C-Atom in dieser und dem Carboxylende die Neusynthese über den Acetatpool ermittelt werden.

Würde die γ-Linolensäure auf dem oxydativen Weg entstehen, so wäre die Sequenz Stearin-→ Öl-→ Linol-→ γ-Linolensäure naheliegend. Wir untersuchten daher, ob Linolsäure die unmittelbare Vorstufe der

γ-Linolensäure darstellt. Der Schimmelpilz hatte nach viertägigem Wachstum 19,2% (9,2 × 10^6 Zpm) der eingesetzten Radioaktivität in die Gesamtfettsäuremethylester inkorporiert; die gesättigten Fettsäuren enthielten 4%, die Monoene 5% und die Polyene 91% der Gesamtaktivität, 44% davon in der γ-Linolensäure. In der Carboxylgruppe der γ-Linolensäure lagen 91,2% vor, 8,8% waren über das beim Dauben-Abbau der hydrierten Säure anfallende Heptadecansäuremolekül (oder aber 0,52% der Aktivität pro C-Atom) verteilt. Der oxydative Ozonidabbau bestätigte durch Isolierung der Adipinsäure mit 92—94% der Gesamtradioaktivität auf präparativ gaschromatographischem Weg das Resultat des Dauben-Abbaus (Tab. 1).

Tab. 1. Bestimmung der Verteilung der Radioaktivität im Fettsäuremolekül.

Inkubierte Fettsäure	Isolierte Fettsäure	Dauben-Abbau spezif. Aktivität [Zpm/μMol] der hydrierten Fettsäuren	Benzoesäure	Heptadecansäure	$\frac{CO_2H}{C_{16}H_{33}CO_2H}$	oxydative Ozonolyse Abbaudicarbonsäuren	spez. Akt. [Zpm/μMol]	% d. Ges.-Akt. d. Moleküls
[1-^{14}C]-Stearinsäure*	Δ^9-C_{18}	8160	6400	1440	4,4	Azelains.	6350	78
						Malons.	560	
	$\Delta^{9\text{-}12}$-C_{18}	4560	2850	1650	1,55	Azelains.	3150	61
						Malons.	1570	
	$\Delta^{6\text{-}9\text{-}12}$-$C_{18}$	12600	11730	3800	3,1	Adipins.	8350	66
[1-^{14}C]-Ölsäure**	$\Delta^{9\text{-}12}$-C_{18}	3970	3425	425	8,1	Malons.	78	
						Azelains.	3740	97,5
	$\Delta^{6\text{-}9\text{-}12}$-$C_{18}$	15250	13850	880	15,7	Malons.	152	
						Adipins.	14600	98
[1-^{14}C]-Linolsäure***	$\Delta^{9\text{-}12}$-C_{18}	18300	17570	1020	17,2	Malons.	350	
						Azelains.	20400	94
	$\Delta^{6\text{-}9\text{-}12}$-$C_{18}$	24600	22580	1105	20,0	Malons.	830	
						Adipins.	29000	92

* Die spezifische Aktivität der inkubierten [1-^{14}C]Stearinsäure betrug 3,1 × 10^5 Zpm/μMol.
** Die spezifische Aktivität der inkubierten [1-^{14}C]Ölsäure betrug 2,6 × 10^5 Zpm/μMol.
*** Die spezifische Aktivität der inkubierten [1-^{14}C]Linolsäure betrug 3,1 × 10^5 Zpm/μMol.

Dieses Ergebnis beweist, daß die Linolsäure durch Einführung einer *cis*-olefinischen Bindung in Stellung 6 in γ-Linolensäure umgewandelt wird. Dieser Schritt entspricht der stets postulierten Umwandlung der Linolsäure zu γ-Linolensäure im tierischen Organismus als Zwischenprodukt in der Arachidonsäuresynthese. van Nugteren[13] berichtet über in-vitro-Versuche mit einer Rattenleber-Mikrosomenfraktion, in denen die Dehydrierung von Linolsäure zu γ-Linolensäure in 10proz.

[13] D. H. van Nugteren, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **60**, 656 [1962].

Ausbeute beschrieben wird analog unserer Versuchsanordnung[3] mit Eicosadien-(11.14)- und Eicosatrien-(8.11.14)-säure.

In Tab. 1 sind ebenso die Ergebnisse der Inkubation von *Phycomyces bl.* mit [1-^{14}C]Ölsäure und [1-^{14}C]Stearinsäure zusammengefaßt. Die Ölsäure wird durch *Phycomyces* in Linol- und γ-Linolensäure umgewandelt. Es ist bemerkenswert, daß die γ-Linolensäure eine zwei- bis dreimal höhere spezifische Radioaktivität besitzt als Linolsäure. Selbst in den vorhin beschriebenen Experimenten, in denen [1-^{14}C]Linolsäure inkubiert wurde, besitzt die aus dem Fettsäuregemisch isolierte Linolsäure eine geringere spezif. Aktivität als die aus ihr hervorgehende γ-Linolensäure. Eine Erklärung hierfür wäre, daß γ-Linolensäure vorwiegend als Acylkomponente in der β-Stellung der Kephaline und Lecithine vorliegt und damit als Membrankomponente weniger für den Energiehaushalt herangezogen wird als die Stearin-, Öl- und Linolsäure. Eine andere Möglichkeit wäre eine — wenigstens teilweise — gleichzeitige Einführung zweier Doppelbindungen in Stellung 6 und 12 in die Ölsäure unter Umgehung der Linolsäurestruktur. Sicher ist, daß die der Linolsäure isomere Octadecadien-(6*c*.9*c*)-säure nicht auftritt. Dies beweisen die Ergebnisse des oxydativen Abbaus der Diensäure-Fraktion.

Zum gleichen Ergebnis führt die Inkubation mit [1-^{14}C]Stearinsäure. Sie wird jedoch unter den Versuchsbedingungen rund drei- bis viermal rascher abgebaut als die übrigen ungesättigten Fettsäuremoleküle.

Die mit Hilfe des Dauben-Abbaus ermittelte Verteilung der Radioaktivität in den einzelnen Fettsäuren führt zu dem Schluß, daß die vorwiegend in *Phycomyces bl.* vorkommenden ungesättigten C_{18}-Fettsäuren auf oxydativem Weg, von Stearinsäure ausgehend, entstehen. Ölsäure wird durch Einführung zweier *cis*-Doppelbindungen in Stellung 6 und 12, Linolsäure durch Dehydrierung in Stellung 6 durch *Phycomyces bl.* in γ-Linolensäure umgewandelt.

Die Möglichkeit der Synthese der ungesättigten C_{18}-Fettsäuren auf anaerobem Weg wurde mit Hilfe der [5-^{14}C]Dodecen-(3*c*)-säure studiert, einer Verbindung, die intermediär bei der Ölsäureoxydation auftritt; sie wird aber nicht zu Ölsäure verlängert, sondern oxydiert. Das dabei freiwerdende Acetat wird für den Aufbau der C_{18}-Säuren verwendet. Würde die Säure zu Ölsäure verlängert und würden dann Doppelbindungen in Stellung 6 und 12 eingeführt, so sollte die spezifische Aktivität der Malonsäure, die beim oxydativen Ozonidabbau der aus dem Fettsäuregemisch isolierten reinen Linol- und γ-Linolensäure anfällt, eine signifikant höhere spezifische Aktivität pro C-Atom besitzen als die vom Carboxylende stammende Dicarbonsäure.

Die spezifische Aktivität der beiden Dicarbonsäuren bestimmten wir nach zwei verschiedenen Methoden: a) durch säulenchromatographische Trennung der freien Dicarbonsäuren nach oxydativer Ozonolyse[14] und b) durch quantitative

[14] E. Klenk u. W. Bongard, diese Z. **290**, 181 [1952].

Radiogaschromatographie nach Veresterung des Dicarbonsäuregemisches mit Diazomethan. Mit Hilfe eines Testgemisches wurde die der Flächeneinheit entsprechende Anzahl μMol des entsprechenden Dicarbonsäuredimethylesters bestimmt. In Verbindung mit der schon früher beschriebenen Methode der Aktivitätsmessung[3] konnte so die spezifische Aktivität sehr rasch und zuverlässig ermittelt werden.

Die gleichmäßige Radioaktivitätsverteilung über das gesamte Molekül ist ein sicherer Beweis dafür, daß diese Säure vorwiegend oxydiert wird (Tab. 2).

Tab. 2. Oxydativer Ozonidabbau der Polyensäuren nach Inkubation mit [5-^{14}C]-Dodecen-(3c)-säure.

Isolierte Fettsäure	spezif. Akt. [Zpm/μMol]	Säulenchromatograph. Trennung Spezif. Akt. [Zpm/C-Atom] in			Radiogaschromatograph. Analyse Spezif. Akt. [Zpm/C-Atom] in		
		Malonsäure	Adipinsäure	Azelainsäure	Malonsäure	Adipinsäure	Azelainsäure
Δ^{9}-C_{18}	9500	—	—	513	—	—	525
$\Delta^{9,12}$-C_{18}	4880	275	—	265	295	—	305
$\Delta^{6,9,12}$-C_{18}	10400	540	505	—	570	595	—

Das Gesamtlipoid-Gemisch wurde an Kieselsäure nach Barran und Hanahan[15] getrennt. Die mit dem Lösungsmittelgemisch Chloroform/Methanol 9:1 eluierten Carotinoide und Glyceride wurden anschließend an Florisil nach Carroll[16] aufgetrennt. In Tab. 3 ist die Verteilung der Lipoide und in Tab. 4 deren Fettsäurebesetzung zusammengefaßt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

Tab. 3. Verteilung der Radioaktivität in Lipoidklassen nach Inkubation mit markierten Fettsäuren.

Inkubierte Fettsäure	Glyceride		Kephaline		Lecithine	
	% des Gesamt-Lipoids	% der Gesamt-Aktivität	% des Gesamt-Lipoids	% der Gesamt-Aktivität	% des Gesamt-Lipoids	% der Gesamt-Aktivität
$C_{18:0}$	27	16	45	63	28	21
$C_{18:1}$	31	40	35	38	34	22
$C_{18:2}$	20	34	43	41	37	25

[15] E. J. Barran u. D. J. Hanahan, J. biol. Chemistry **231**, 493 [1958].
[16] K. K. Carroll, J. Lipid Res. **2**, 135 [1961].

Tab. 4. Verteilung der Radioaktivität im Fettsäuremethylester-Gemisch.

Fettsäure-methylester	% der Gesamtaktivität nach Inkubation mit								
	Stearinsäure			Ölsäure			Linolsäure		
	Glyceride	Kephaline	Lecithine	Glyceride	Kephaline	Lecithine	Glyceride	Kephaline	Lecithine
$C_{14:0}$	8	—	—	2	—	—	—	—	—
$C_{14:1}$	7	—	—	1	—	—	—	—	—
$C_{16:0}$		6	1	3	1	1	—	3	3
$C_{16:1}$	14	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_{18:0}$	28	28	39	6	2	6	1	2	3
$C_{18:1}$	19	20	21	78	65	60	8	5	6
$C_{18:2}$	4	13	12	8	10	15	75	40	44
$C_{18:3}$	21	31	23	2	22	18	17	50	41
C_{22}, C_{24}, C_{26}	Spuren			Spuren			Spuren		

Beschreibung der Versuche

Die Züchtung von *Phycomyces blakesleeanus* (Burgeff) (Centralbureau voor Schimmelcultures Baarn, Holland) erfolgte in Fernbach-Kolben mit 150 *ml* Nährmedium (3% Biomalz, 0,3% Caseinhydrolysat) im diffusen Tageslicht bei etwa 20°. Die markierten Fettsäuren wurden als Ammoniumsalze zum Medium gegeben. Die Animpfung erfolgte mit einer von Petrischalen gewonnenen Sporensuspension. Nach 4 Tagen wurde das Mycel gesammelt, gut abgepreßt und ausgewaschen. Es wurde mit Chloroform/Methanol 2:1 (v/v) 4mal heiß extrahiert, die vereinigten Extrakte im Vak. unter Stickstoff eingedampft. Dieses Lipoidgemisch wurde nun entweder nach Barran und Hanahan[15] und Carroll[16] getrennt oder direkt mit 2proz. methanol. Salzsäure umgeestert. Die Methylester wurden verseift, Unverseifbares abgetrennt und die freien Fettsäuren erneut verestert. Das Mycel eines Kulturkolbens lieferte durchschnittlich 75—100 mg Fettsäuremethylester.

Die Trennung der Fettsäuremethylester nach Zahl der Doppelbindungen erfolgte an Kieselgel-Silbernitrat-Platten[12]. Die Trennung der gesättigten und Monoensäuren über die Quecksilberaddukte wurde nach Jantzen und Andreas[17] durchgeführt. Der Dauben-Abbau erfolgte nach l. c.[18].

Die Fettsäuremethylester wurden auf dem Barber-Colman-Gaschromatographen, Modell 10, analysiert. Die halb-präparative Trennung erfolgte auf dem Fraktometer 6, Perkin-Elmer. Die Ausbeute an Dimethylester wurde gravimetrisch oder mit Hilfe des Hydroxamat-Tests bestimmt[19]. Dazu wurde für jeden Dimethylester eine Eichkurve ermittelt.

Für die Radioaktivitätsbestimmungen wurde der Szintillationszähler Pakkard, Modell 3214, benutzt. Die radiogaschromatographische Analysemethode wurde früher beschrieben[3].

Die eingesetzten [1-^{14}C]Fettsäuren hatten eine spezif. Aktivität von $3{,}0 \times 10^5$ Zpm/μMol, die [5-^{14}C]Dodecen-(3*c*)-säure von $2{,}5 \times 10^5$ Zpm/μMol.

Die Reinheit der säulenchromatographischen Fraktionen wurde dünnschichtchromatographisch geprüft, Lösungsmittelsystem für Phosphatide: Chloroform/Methanol/Wasser 13:5:1[20], für Glyceride 1.2-Dichloräthan/Methanol 98:2.

[17] E. Jantzen u. H. Andreas, Chem. Ber. **92**, 1472 [1959].
[18] W. G. Dauben, E. Hoerger u. I. W. Peterson, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2347 [1953].
[19] M. M. Rapport u. N. Alonzo, J. biol. Chemistry **217**, 193 [1955].
[20] H. Wagner, L. Hörhammer u. P. Wolff, Biochem. Z. **334**, 175 [1961].

Zusammenfassung

Der Syntheseweg der in *Phycomyces blakesleeanus* vorkommenden γ-Linolensäure, ausgehend von markierter Stearin-, Öl- und Linolsäure, wurde untersucht. Die ungesättigten C_{18}-Säuren entstehen auf aerobem Weg durch Einführung der *cis*-olefinischen Bindungen in die vorgebildete Alkankette. Der anaerobe Wege konnte ausgeschlossen werden. Das Lipoidgemisch wurde in Glyceride, Lecithine und Kephaline aufgetrennt und die Fettsäureverteilung untersucht.

Summary

The biosynthesis of γ-linolenic [octadecatrien-(6*c*,9*c*,12*c*)-oic acid], starting from labelled stearic, oleic and linoleic acids, has been studied in *Phycomyces blakesleeanus*. The unsaturated C_{18} acids are synthesized by introduction of *cis*-olefinic double bonds into the preformed saturated carbon-chain. The anaerobic pathway has been excluded. The lipid mixture has been separated into glycerides, lecithins and cephalins and their fatty acid composition analysed.

Doz. Dr. Dr. W. Stoffel, Physiologisch-Chemisches Institut der Universität, 5 Köln-Lindenthal, Joseph-Stelzmann-Straße 52.