

## KURZE MITTEILUNGEN

*Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht  
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen*

### **Le rôle des combustions spécifiques dans la régulation de la composition en acides gras des graisses de réserve \***

La composition en acides gras des graisses de réserve dépend en partie de la nature des graisses ingérées, mais l'animal supérieur peut modifier la proportion des acides gras de façon à obtenir un tissu adipeux dont les propriétés correspondent à ses besoins. Nous nous sommes

\* Communication présentée à la réunion de la Société suisse de Biochimie le 4 mai 1963 à Bâle.

demandé dans quelle mesure la synthèse, les interconversions ou les dégradations spécifiques intervenaient dans cette homéostasie. Nous avons montré que la synthèse préférentielle des acides gras manquant dans le régime, ou la synthèse diminuée des acides gras trop abondants n'intervenait pas comme facteurs de régulation. Bien au contraire, les souris qui ne reçoivent que

Tableau 1: Activités totales retrouvées dans le CO<sub>2</sub> expiratoire après administration d'acide palmitique ou stéarique 1-<sup>14</sup>C

Conditions expérimentales: voir texte. Les activités sont données en cpm. 10<sup>-3</sup>.  
Les probabilités se rapportent aux différences entre les deux valeurs situées immédiatement au-dessus dans le tableau.

| Régime préalable       | Acide gras marqué administré au dernier repas | Activité retrouvée dans le CO <sub>2</sub> après |                 |                 |           |
|------------------------|---|--|-----------------|-----------------|-----------|
|                        |   | 2 h.   | 5 h.            | 8 h.            | 13 h.     |
| Acide stéarique        | Acide stéarique                               | 82   | 135             | 148             | 152       |
| Pas d'acide stéarique  | Acide stéarique                               | 29   | 89              | 117             | 144       |
|                        |   | 0,05 < P < 0,1                                   | 0,01 < P < 0,02 | 0,02 < P < 0,05 | environ 1 |
| Acide palmitique       | Acide palmitique                              | 255  | 427             | 592             | 617       |
| Pas d'acide palmitique | Acide palmitique                              | 103  | 168             | 245             | 290       |
|                        |   | 0,02 < P < 0,05                                  | P < 0,001       | P < 0,001       | P < 0,001 |

de l'acide palmitique dans leur alimentation en synthétisent davantage que les souris carencées. Enfin, les interconversions d'un acide gras en un autre paraissent peu influencées par la composition du régime ou par celle des graisses de réserve. Il ne restait plus comme facteur possible important de régulation que la combustion spécifique des acides gras excédentaires dont nous allons parler maintenant.

Des souris reçoivent, pendant quatre à cinq semaines, un régime où l'acide palmitique constitue le seul acide gras. Pour d'autres souris, le régime contient tous les acides gras courants sauf le palmitique. Une expérience parallèle est réalisée au moyen d'acide stéarique. Après une période préparatoire de jeûne de 18 h., les souris reçoivent dans un dernier repas 6,8 µc de l'acide gras marqué dont elles ont reçu un excès ou au contraire dont elles ont été privées. On les introduit dans des cages métaboliques, parcourues par un courant d'air de 1,5 l/min. Le CO<sub>2</sub> expiré est recueilli au sortir des cages dans KOH à 10 %, précipité sous forme de BaCO<sub>3</sub>, dont on détermine la radioactivité. Des prélèvements sont faits après 2, 5, 8 et 13 h.

Le tableau donne les moyennes des activités totales du BaCO<sub>3</sub> pour chacun de ces temps (tableau 1).

Les différences sont très significatives et particulièrement pour l'acide palmitique, ce qui n'étonnera pas puisque l'administration de cet acide gras correspond paradoxalement à une augmentation de sa synthèse. La régulation principale de la composition en acides gras, et surtout la concentration en acide palmitique, se fait donc grâce à l'oxydation des molécules excédentaires. On peut concevoir l'explication suivante pour rendre compte de la position particulière de l'acide palmitique: son administration en excès sollicite fortement les enzymes mitochondriaux dont certains sont impliqués dans la synthèse des acides stéarique et oléique. La synthèse de l'acide palmitique se produit principalement grâce à un autre système enzymatique qui est très différent du système mitochondrial. Comme la dégradation de l'acide palmitique ne le met pas à contribution, la synthèse n'est pas diminuée et se trouve être proportionnellement supérieure à celle des autres acides gras.

S. ROUS et P. FAVARGER  
Institut de Biochimie médicale  
de l'Université de Genève

## Über Dischwefeldifluorid \*

Dischwefeldifluorid, S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, entsteht nach Berichten von M. CENTNERSWER und C. STRENK<sup>1</sup>, M. TRAUTZ und K. EHRMANN<sup>2</sup>, L. M. DUBNIKOV und N. I. ZORIN<sup>3</sup> sowie J. R. B. MATUTANO und C. OTERO<sup>4</sup> vorwiegend bei der bereits früher von G. GORE<sup>5</sup> erwähnten Umsetzung ge-

schmolzenen Schwefels mit Silberfluorid. (Mittels AgF soll sich auch Dischwefeldichlorid in S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> überführen lassen<sup>6</sup>.) Es gelang uns, zunächst ein Gemisch von Dischwefeldifluorid und Schwefeldioxyd durch Einwirkung von Dischwefeldichlorid-Dämpfen auf Kaliumfluorsulfinat (KSO<sub>2</sub>F)<sup>7</sup> bei 145 °C zu erhalten und schließlich auch reines S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> durch Einsatz eines besonders aktiven, hochdispersen Kaliumfluorids (Korngröße 4 µ, Schüttgewicht 340 g/l) darzustellen:

\* Eingegangen am 6. Mai 1963. Vorläufige Mitteilung.

<sup>1</sup> M. CENTNERSWER und C. STRENK, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 56 (1923) 2249, 58 (1925) 914.

<sup>2</sup> M. TRAUTZ und K. EHRMANN, *J. prakt. Chem.* 142 (1925) 79.

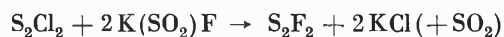
<sup>3</sup> L. M. DUBNIKOV und N. I. ZORIN, *J. allg. Chem.* (russ.) 17 (1947) 185.

<sup>4</sup> J. R. B. MATUTANO und C. OTERO, *An. Real. Soc. Españ. Fis. Quim.* (Madrid) 51 B (1955) 223.

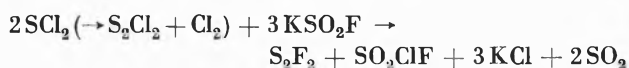
<sup>5</sup> G. GORE, *Chem. News* 24 (1871) 291.

<sup>6</sup> C. OTERO und J. R. BARCELO, *An. Real. Soc. Españ. Fis. Quim.* (Madrid) 53 B (1957) 195.

<sup>7</sup> F. SEEL und L. RIEHL, *Z. anorg. allg. Chem.* 282 (1955) 293.



Der Dampf des Schwefeldichlorids,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , reagiert mit  $\text{KSO}_2\text{F}$  und  $\text{KF}$  wie ein Gemisch aus  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  und Chlor bzw.  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{S}_2\text{Cl}_4$ :



Bisher sehr widerspruchsvolle und zumeist irrige Literaturangaben über das nun präparativ leicht zugängliche Dischwefeldifluorid konnten überprüft und korrigiert werden.  $\text{S}_2\text{F}_2$  ist im Gegensatz zu allen anderen Dischwefeldihalogeniden auch in dicker Flüssigkeitsschicht farblos. Flüssiges  $\text{S}_2\text{F}_2$  siedet bei  $-10,6^\circ\text{C}$  (bisherige Literaturangabe<sup>8</sup>:  $-38,4^\circ\text{C}$ ). Die molare Verdampfungsentropie ist  $20,8 \text{ cal/Grad}$ . Der Schmelzpunkt liegt bei  $-165^\circ\text{C}$ . Die Molekularformel  $\text{S}_2\text{F}_2$  läßt sich analytisch und massenspektrometrisch bestätigen. Das IR-Spektrum zeigt Banden bei  $757 \text{ (st.)}$ ,  $715 \text{ (mst.)}$ ,  $693 \text{ (st.)}$ ,  $417 \text{ (mst.)}$  und  $333 \text{ (mst.) cm}^{-1}$ . (Die Angaben von MATUTANO und OTERO<sup>4,6</sup> beziehen sich eindeutig auf das Thionylfluorid, das bei der Umsetzung von Silberfluorid mit Schwefel durch Hydrolyse des neben  $\text{S}_2\text{F}_2$  entstehenden Schwefeltetrafluorides gebildet werden kann.) Auffällig ist das Vorhandensein von drei, im Intensitätsverhältnis bei allen untersuchten Proben gleich bleibenden Banden mit ausgeprägten *P, Q, R*-Zweigen im NaCl-Bereich.

Dischwefeldifluorid ist mindestens bis  $200^\circ$  kinetisch stabil. Seine gelegentlich bereits beim Absieden der Flüssigkeit eintretende – offensichtlich katalytische – Umwandlung zeigt jedoch, daß es thermodynamisch instabil in bezug auf Schwefel und Schwefeltetrafluorid ist ( $2 \text{S}_2\text{F}_2 \rightarrow 3/8 \text{S}_8 + \text{SF}_4$ ). Im Hinblick auf die Hydrolyse, die im sauren Bereich zu Schwefel, Tetra-, Penta- und

Hexathionsäure, im alkalischen zu Schwefel und Thio-sulfat führt, und die Umwandlung in andere Schwefeldihalogenide ( $\rightarrow \text{S}_2\text{Cl}_2, \text{S}_2\text{Br}_2, \text{S}_2\text{J}_2 \rightarrow 2 \text{S} + \text{J}_2$ ) durch Halogenwasserstoffe oder entsprechende Tetramethylammonium-halogenide in  $\text{SO}_2$ -Lösung verhält sich  $\text{S}_2\text{F}_2$  ebenso wie  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  ( $\rightarrow \text{S}_2\text{Br}_2^9, \text{S}_2\text{J}_2^{10}$ ). Besonders interessant ist, daß Dischwefeldifluorid bereits bei sehr tiefen Temperaturen ( $< -80^\circ\text{C}$ ) durch flüssigen Fluorwasserstoff in (pulvrig-kristallin anfallenden!)  $\text{S}_8$ -Schwefel und Schwefeltetrafluorid zerlegt wird. Bortrifluorid ergibt mit  $\text{S}_2\text{F}_2$  neben Schwefel die bereits bekannte Additionsverbindung  $\text{SF}_4\text{BF}_3 (= \text{SF}_3^+\text{BF}_4^-)^{11}$ , die selbst wieder in der Lage ist,  $\text{S}_2\text{F}_2$  katalytisch in  $\text{SF}_4$  umzuwandeln. Ein Gasstrom von  $\text{S}_2\text{F}_2$ , der durch eine Schwefelschmelze von  $200^\circ\text{C}$  geleitet wird, nimmt das Element auf und gibt es gasförmig an Quecksilber und nach dem Kondensieren beim Sieden unter Abspaltung von Schwefeldifluorid,  $\text{SF}_2$ , wieder kristallin ab. (Auf andere Weise darstellbare Difluorpolysulfane sind gelbe, temperaturbeständigere Öle.)

Nach Ansicht der Autoren ist die bei Verbindungen des Typs  $\text{S}_2\text{X}_2$  als ungewöhnlich erachtete Struktur  $\text{S}=\text{SX}_2$  bzw.  $\overset{-}{\text{S}}-\overset{+}{\text{S}}\text{X}_2$  im Falle des Dischwefeldifluorids ernstlich zu diskutieren.

Da sich  $\text{S}_2\text{F}_2$  mit Glas und Quarz rasch unter Bildung von Schwefel, Schwefeldioxyd (nicht Thionylfluorid), Siliciumfluorid, Fluorid und Fluosilicat umsetzt, mußten sämtliche Umsetzungen in Apparaturen durchgeführt werden, die vollständig aus Polypropylen, Polytetrafluoräthylen (Hostafflon C2) und Polytetrafluoräthylen (Teflon) bestanden.

<sup>9</sup> F. FEHÉR und S. RISTIC, *Z. anorg. allg. Chem.* 293 (1958) 311.

<sup>10</sup> F. FEHÉR und H. MÜNZNER, *Chem. Ber.* 96 (1963) 1150.

<sup>11</sup> F. SEEL und O. DETMER, *Z. anorg. allg. Chem.* 301 (1959) 113.

F. SEEL und D. GÖLITZ

Institut für Anorganische Chemie  
der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

<sup>8</sup> O. RUFF, *Angew. Chem.* 46 (1933) 739.