die Bildung einer einheitlichen, stehenden Welle verhindern. Dabei sinkt die Reaktionsleistung, gegebenenfalls bis auf den Nullpunkt.

3. Die Sättigung der Proben mit Wasserstoff während oder vor der Beschallung ergab keinen grundsätzlichen Unterschied im Phosphatgehalt. In den mit Sauerstoff gesättigten Proben wurde neben Phosphaten auch PH_3 festgestellt.

4. Während der Beschallung von Phosphor in Kohlendioxydatmosphäre wurden keine Phosphate festgestellt. Kohlendioxyd bewirkt eine Brechung von Kavitationsbläschen und hemmt dadurch den Verlauf der sonochemischen Reaktion.

Institut für Allgemeine Chemie an der Landwirtschaftlichen Hochschule in Olsztyn (Polen)

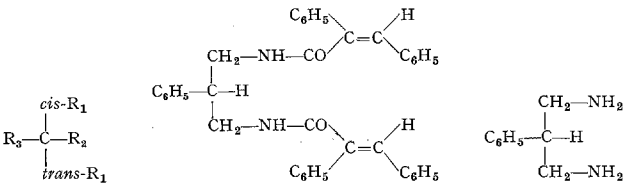
WIKTOR WAWRZYCZEK, HELENA MAJKOWSKA und JANINA SOBOCZYŃSKA

Eingegangen am 21. April 1961

[1]) VIRTANEN, I., u. N. ELLFOLK: Acta chem. scand. **4**, 93 (1950); J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1046 (1950). — [2]) SCHMITT, F.O., C.H. JOHNSON u. R.A. OLSON: J. Amer. Chem. Soc. **51**, 370 (1929). — [3]) WEISSLER, A., H.W. COOPER u. ST. SNYDER: J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1769 (1950). — [4]) ŁAPINSKA, J.M., u. M.A. CHENOCH: Ž. obšč. Chim. **23**, 1464 (1953). — [5]) BEUTHE, H.: Z. physik. Chem., Abt. A **163**, 161 (1933). — [6]) NOMOTO, O., u. S. OKUI: J. Phys. Soc. Japan **3**, 47 (1948). — [7]) GRABAR, P., u. R.O. PRUDHOMME: C. R. Acad. Sci. [Paris] **226**, 1821 (1947). — [8]) PRUDHOMME, R.O., u. P. GRABAR: J. Chim. physique **46**, 323 (1949). — [9]) BUTIENKO, G.A., u. N.W. KIRSZ: Zawod. Łab. **12**, 246 (1946).

Zur Kenntnis der *cis-trans*-Asymmetrie[1])

Zum Nachweis der Spiegelbildisomerie von Verbindungen des Typs I ist II geeignet.



I allgemeine Formulierung der *cis-trans*-Asymmetrie[2])

II[3])

III

„Aufhänger" der geometrischen Isomeren ist das 1,3-Diamino-2-phenyl-propan (III, Kp_7 126 bis 127°, n_D^{20}: 1,5548). „Anhänger" sind die geometrischen Isomeren der α-Phenylzimtsäure, die als *cis*- und *trans*-Säurechloride[4]) (*cis*-IV, *trans*-IV) zur Umsetzung gebracht wurden.

Das aus III und *trans*-IV synthetisierte Monoamid *trans*-V wurde als Hydrogenoxalat isoliert und mit *d*-Weinsäure in l-*trans*-V und d-*trans*-V gespalten. Dem Formelschema entnehmen wir, daß l-*trans*-V bei der Reaktion mit *cis*-IV d-*cis-trans*-V liefert, d-*trans*-V mit *cis*-IV l-*cis-trans*-V. In beiden Fällen resultiert also unter Wechsel des Drehungssinns ein *optisch aktives* Reaktionsprodukt. Dagegen führten die Umsetzungen von l-*trans*-V bzw. d-*trans*-V mit *trans*-IV erwartungsgemäß zum *inaktiven trans,trans*-V, das auch direkt aus III bzw. *trans*-V erhalten werden kann (Formelschema).

Mit der Synthese der d- und l-Form von II (*cis, trans*-V) ist ein weiterer Fall molekularer Asymmetrie realisiert, für den Verfasser[5]) die Bezeichnung *cis-trans*-Asymmetrie vorgeschlagen hat.

Lehrstuhl für Biochemie, Freie Universität, Berlin-Dahlem[6])

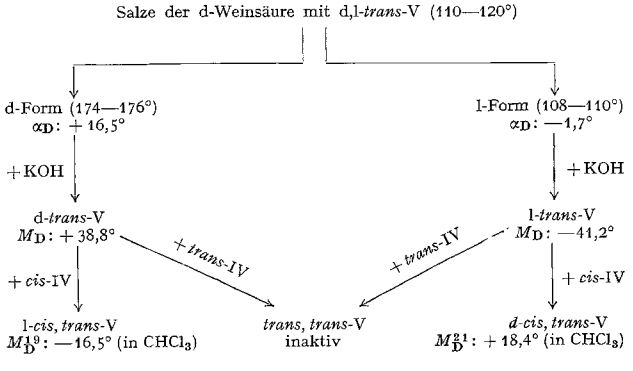
R. RIEMSCHNEIDER und A. ROOK

Eingegangen am 2. März 1961

[1]) 5. Mitt. — 4. Mitt.: Mh. Chem. **90**, 518 (1959). — 3. Mitt.: Mh. Chem. **88**, 1099 (1957). — [2]) Analog: *endo-exo-*, *syn-anti*-Asymmetrie usw., je nachdem, welche geometrisch isomeren Substituenten an einem Zentralatom (oder sonstigem Grundgerüst) die Asymmetrie verursachen. — [3]) II = *cis, trans*-V des Formelschemas. — [4]) 4. Mitt.[1]) [5]) 1. Mitt., RIEMSCHNEIDER, R.: Antrittsvorlesung an der Universität Berlin vom 5. 2. 1948. — [6]) Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. RIEMSCHNEIDER, Hamburg-Blankenese, Fach 13664.

		X	Y	Schmp. °C
	trans-V	*trans*-R	H	Hydrogenoxalat: 184°
	cis-V	*cis*-R	H	Hydrogenoxalat: 175—176°
	trans, trans-V	*trans*-R	*trans*-R	149—150°
	cis, cis-V	*cis*-R	*cis*-R	175—176°
	cis, trans-V	*cis*-R	*trans*-R	d,l-Form: 163—164°
V	(= II)			d-Form: 160—161°
				l-Form: 161—162°

R = —CO(C_6H_5)C=CH(C_6H_5)



The Structure of C_{18}-Dehydrophytosphingosine of Peanut Phosphatides*)

C_{18} and C_{20}-phytosphingosine are well known saturated long-chain bases of plant origin[1–4]). The existence in soybean phosphatides of an unsaturated base has also been reported[5]).

We have found that the mixture of peanut phosphatides also contains an unsaturated base to which we assign the structure of trans-2-amino-1,3,4-trihydroxy-8-octadecene (I).

$$CH_3(CH_2)_8-CH=CH-(CH_2)_3-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH}-\underset{NH_2}{CH}-\underset{OH}{CH_2} \qquad (I)$$

This formula was established by the following studies. The crude long-chain base was prepared from peanut lecithin (Emulgo No. 3, Fredk. Boehm Ltd., Belvedere, Kent) by adopting the isolation procedure of CARTER et al.[2]). The crude product could be purified by crystallization from acetonitrile. By catalytic hydrogenation it consumed 49·5% of the calculated amount of hydrogen. In addition, the infrared spectrum showed the maximum at 970 cm^{-1} indicating the presence of a trans double bond. The hydrogenated base was converted into the oxalate, m.p. 200 to 202° (calcd. C 62·95, H 11·12, N 3·86; found C 63·16, H 11·21, N 3·78). Treatment of the base with benzoyl chloride in the presence of 1 N NaOH and ether yielded the N-benzoyl derivative which after purification from acetone melted at 128 to 129° (calcd. C 71·21, H 10·28, N 3·32; found C 71·05, H 10·20, N 3·18).

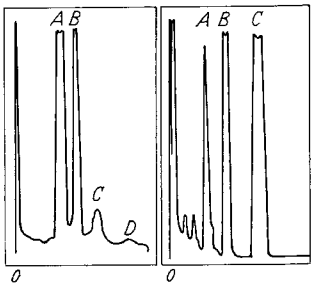


Fig. 1. Gas chromatographic record of fatty acid esters and fatty aldehyde acetals from the hydrogenated base mixture

Fig. 2. Gas chromatographic record of fatty acid esters and fatty aldehyde acetals from the unhydrogenated base mixture

Fig. 1 Fig. 2

The relative position of the functional groups, the position of the double bond and the chain length of the new base were determined by careful oxidation studies. In a series of experiments the oxidations with both periodic acid and chromic acid were applied to the purified unsaturated base, hydrogenated base and N-benzoyl derivative of the hydrogenated base. Treatment of the reaction product with methyl alcohol furnished a mixture of both fatty acid esters and the corresponding aldehyde dimethyl acetals. The mixtures of esters and acetals thus obtained were analyzed by vapor-phase chromatography in a manner described recently by PROŠTENIK and MAJHOFER-OREŠČANIN[6]). In all cases the unknown mixtures were compared with the known standards on the basis

of the retention data. Fig. 1 represents a record of esters and acetals obtained by periodic acid oxydation of the *hydrogenated* base. Column temperature: 225°. The major peaks were identified as pentadecanal dimethyl acetal (A) and methyl pentadecanoate (B) thus confirming the presence of the C_{18} base. The minor peaks C (heptadecanal dimethyl acetal) and D (methyl heptadecanoate) originate from the C_{20} base. Fig. 2 represents a record of esters and acetals obtained by chromic acid oxidation of the *unsaturated* base. Column temperature: 155°. Peaks A (dimethyl glutarate), B (decanal dimethyl acetal) and C (methyl decanoate) determine the location of the double bond.

Oxidation of the N-benzoyl dihydro base with periodic acid gave pentadecanal and N-benzoyl serinal. Permanganate oxidation of the latter followed by hydrolysis yielded serine, which was identified by paper chromatography and compared with an authentic sample (Whatman No. 1, t.-butyl alcohol : acetic acid : water 2:1:1, *Rf* 0·44).

All these data strongly confirm the structure I.

When this investigation was completed, we have read in a footnote of an article published recently by CARTER, HENDRY, NOJIMA and STANACEV[7]), that the same structure (I) has tentatively been assigned to the base isolated from *soybean* phosphatides. No experimental data are given.

Institute "Rudjer Bošković", Department of Biochemistry, Zagreb, Croatia, Yugoslavia

M. PROŠTENIK and (Mrs.) B. MAJHOFER-OREŠČANIN

Eingegangen am 10. März 1961

*) Paper XX on the sphingolipids. Paper XIX: KISIĆ, A., and M. PROŠTENIK: Croat. chem. Acta **32**, 229 (1960).

[1]) REINDEL, F.: Liebigs Ann. Chem. **480**, 76 (1930). — REINDEL, F., A. WEICKMANN, S. PICARD, K. LUBER and P. TURULA: Liebigs Ann. Chem. **544**, 116 (1940). — [2]) CARTER, H.E., W.D. CELMER, W.E.M. LANDS, K.L. MUELLER and H.H. TOMIZAWA: J. Biol. Chem. **206**, 613 (1954). — [3]) ODA, T.: J. Pharmac. Soc. Japan **72**, 136, 139, 142 (1952). — [4]) PROŠTENIK, M., and N.Ž. STANAĆEV: Chem. Ber. **91**, 961 (1958). — [5]) CARTER, H.E., D.S. GALANOS, R.H. GIGG, J.H. LOW, T. NAKAYAMA, D.B. SMITH and E.J. WEBER: Fed. Proc. **16**, 817 (1957). — [6]) PROŠTENIK, M., and B. MAJHOFER-OREŠČANIN: Naturwissenschaften **47**, 399 (1960). — [7]) CARTER, H.E., R.A. HENDRY, S. NOJIMA and N.Z. STANACEV: Biochim. Biophys. Acta **45**, 402 (1960).

Über die Skleroproteide der Mollusken

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über Gerüstproteine und die anorganische Substanz des Wirbeltierknochens[1]) war es von Interesse, das „Conchiolin" einiger Wirbelloser zu untersuchen. Dabei sollte festgestellt werden, ob Beziehungen zwischen den Bausteinen (Aminosäuren und Zuckern) von Kollagen und Conchiolin bestehen und in welcher Weise die Mineraleinlagerung von dem organischen Gerüst beeinflußt wird.

Erste Untersuchungsobjekte waren die Schulpe der *Sepia officinalis* (os sepiae) und die entsprechenden Organe von *Loligo* bzw. *Octopus vulgaris* und *Allotheutis*. Über ihre organische Grundsubstanz ist bemerkenswert wenig bekannt[2]). Die ältere zoologische Literatur bezeichnet sie als „hornig-chitinös", doch konnte von uns geklärt werden, daß die erste Eigenschaft nur morphologisch-mechanisch gemeint sein kann. Horn- und damit keratinähnliches Protein[3]) ist nicht nachzuweisen. Perameisensäure-Oxydation lieferte nach Hydrolyse des Proteins von os sepiae keine Cysteinsäure. Der geringe Schwefelanteil (etwa 0,2% des Trockengewichts nach Entkalkung) erweist sich als Sulfat, da auch kein Methionin gefunden wurde. Der Chitingehalt der Sepiaschulpe wurde durch Vergleich der Infrarotspektren mit denen von Krebschitin*) gesichert. Chitin wurde auch bei den anderen Arten stets mit Protein vergesellschaftet gefunden, selbst bei der Schale des Loligo vulgaris, die als recht reines Chitin angesehen wird[4]).

Die in Wasser und 2%iger Ameisensäure unlöslichen Skleroproteide (gegebenenfalls nach Entkalkung mit Ameisensäure oder EDTA) sind sicher nicht einheitlich. Sie enthalten Kohlenhydrate und Phenole, die wahrscheinlich die Vernetzung bewirken und sich nicht ohne drastische Maßnahmen entfernen lassen. Nach Behandlung mit wasserfreiem Formamid (3mal 24^h, 135°) enthielt das so gewonnene strukturierte Polysaccharid (vorzugsweise Chitin) stets noch etwa 1% Protein.

Nach saurer Hydrolyse (6 N · HCl, 24 h, 105°, 10000 Teile, keine Huminbildung) findet man neben etwa 98% Glucosamin (aus dem innig mit dem Protein verbundenen Chitin) vier weitere Elson-Morgan-positive Verbindungen, die sich an einer DOWEX-50-Säule trennen und die nicht durch sekundäre Reaktionen des Glucosamins entstanden sein könnten. Weiterhin lassen sich mindestens sechs saure aromatische Substanzen durch Ionenaustausch trennen, für Purin- oder Pyrimidinbasen findet man keinen Anhaltspunkt.

Die quantitative Aminosäureanalyse[5]) ist besonders bemerkenswert, weil die Hälfte oder mehr aller Bausteine aus Hydroxy- oder Carboxy-Aminosäuren besteht, die zur Esterbildung befähigt sind. Hydroxyprolin ist nicht oder mit weniger als 0,05% des Gesamt-N vertreten. Eine noch unbekannte saure aliphatische ninhydrinaktive wurde in allen Hydrolysaten beobachtet.

Die Verteilung der Aminosäuren gleicht keinem anderen bekannten Protein, jedoch ist durch den hohen Anteil von sauren (Asparaginsäure) und hydroxylhaltigen (speziell Serin) Aminosäuren und dem Vorliegen von 15 bis 25% Glycin und Alanin eine funktionelle Beziehung zum Kollagen unverkennbar. Die Ähnlichkeit des Aminosäurespektrums dieser Mollusken-Skleroproteide untereinander und ihre gemeinsame Funktion als Schalenbildner berechtigt, sie zu einer neuen Proteinklasse, den „Conchagenen"**) zusammenzufassen. Auch die Beziehung zu den Kollagenen ist dadurch ausgedrückt, die untermauert wird durch die färberischen Eigenschaften. Feingeweblich finden sich Strukturen, die sich bei verschiedenen Färbemethoden ähnlich wie die Grundsubstanz des kollagenen Bindegewebes der Säugetiere verhalten. Histologisch-histochemische Befunde[6]) und biochemische Daten werden in Einzelheiten am anderen Ort veröffentlicht. "While all of the invertebrate scleroproteins bear some similarity to known vertebrate scleroproteins, it is obvious from their staining behavior and from the results obtained with physical methods that there is considerable diversity and a great deal yet to be learned about them"[2]).

Eine uns soeben zur Kenntnis gelangte interessante Arbeit von R.H. HACKMAN[7]) berichtet über den papierchromatographischen Nachweis von Cystin/Cystein bei Loligo sp. (skeletal pen) und sepia (shell). Wahrscheinlich ist die Probenvorbereitung eine andere. Die an das Chitin bevorzugt gebundene Asparaginsäure entspricht unseren Befunden eines hohen Asparaginsäuregehaltes in dem Conchagen[8]).

Herrn Professor Dr. K. THOMAS sei herzlich für die Förderung dieser Arbeit gedankt, Fräulein G. BERNHARD für die Präparation der Organe an der stazione zoologica (Neapel) und G. BERNHARD, M. GRÜNE, R. HILLEBRECHT, L. PREIS und W. RIEN für experimentelle Mitarbeit, für wertvolle Diskussionen den Herren Professoren PIEPHO, KRÖNING und SCHLOTE.

Medizinische Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft, Göttingen

HERMANN STEGEMANN

Eingegangen am 31. Mai 1961

*) Eine Probe davon verdanke ich Herrn Dr. H. J. EINBRODT.

**) concha, lat.: Muschel-, Schnecken-Schale.

[1]) STEGEMANN, H., u. G.F. JUNG: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **320**, 272 (1960). — [2]) COWDEN, R.R.: Int. Rev. Cytology **9**, 369 (1960). — [3]) PENDL, I.: Hoppe-Seyler/Thierfelder, Bd. IV/1, S. 481, 10. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1960. — [4]) FOSTER, A.B., u. J.M. WEBBER: Advances Carbohydrate Chem. **15**, 373 (1960). — [5]) STEGEMANN, H.: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **319**, 87 (1960). — [6]) STRECKER, F.J., u. H. STEGEMANN: In Vorbereitung. — [7]) HACKMAN, R.H.: Austral. J. Exp. Biol. Med. Sci. **13**, 568 (1960). — [8]) STEGEMANN, H., u. G. BERNHARD: Mikrochim. Acta (im Druck).

Die begrenzende Rolle der Hexokinase-Reaktion für die anaerobe Glykolyse der roten Blutzellen

In letzter Zeit wird die Regulation des Zwischenstoffwechsels von verschiedenen Aspekten her erforscht. Von besonderem Interesse ist die Feststellung des begrenzenden Schrittes, des Schrittmachers[1]), einer Stoffwechselkette.

Im Zusammenhang mit der Untersuchung des Stoffwechsels der roten Blutkörperchen, die uns als besonders geeignetes Objekt zum Studium der Reifung und der Stoffwechselregulation erscheinen, haben wir die Frage des begrenzenden Schrittes der anaeroben Glykolyse untersucht und sind zu dem Schluß gekommen, daß die Hexokinasereaktion, und zwar auf Grund der begrenzenden Aktivität des Enzyms, den Schrittmacher der Glykolyse darstellt. Direkte und indirekte Beweise dafür sind:

1. Die Erythrozyten verschiedener Tierarten haben unterschiedliche Glykolyseraten und Hexokinaseaktivitäten. Es besteht sowohl annähernde Gleichheit zwischen der Glyko-