

cyl-*L*-methioninamide (55% yield. M.p. 245° with dec. $[\alpha]_D^{25} = -35^\circ$ in dimethylformamide. Analysis calculated for $C_{40}H_{64}O_{11}N_8S$: C 55.5; H 7.5; O 20.4; N 13.0; S 3.7. Found: C 54.7; H 7.7; O 20.1; N 12.8; S 3.8). Treatment with trifluoroacetic acid gave a quantitative yield of *L*-aspartyl-*L*-alanyl-*L*-phenylalanyl-*L*-isoleucyl-glycyl-*L*-leucyl-*L*-methioninamide. This was shown to possess the same electrophoretical mobilities, the same amino acid composition and the same behaviour towards chymotrypsin, as the larger of the two peptides obtained by the action of trypsin on Eledoisin¹.

Condensation of this synthetic heptapeptide with the above-mentioned *L*-pyroglutamyl-*L*-prolyl-*L*-seryl-*e*-N-carbo-tert.-butoxy-*L*-lysine azide afforded *L*-pyroglutamyl-*L*-prolyl-*L*-seryl-*e*-N-carbo-tert.-butoxy-*L*-lysyl-*L*-aspartyl-*L*-alanyl-*L*-phenylalanyl-*L*-isoleucyl-glycyl-*L*-leucyl-*L*-methioninamide (64% yield. M.p. 200° with dec. $[\alpha]_D^{25} = -57^\circ$ in 95% acetic acid. Analysis calculated for $C_{55}H_{93}O_{17}N_{13}S + 2\frac{1}{2}H_2O$: C 53.0; H 7.4; O 23.4; N 13.6; S 2.4. Found: C 52.7; H 7.6; O 23.3; N 13.5; S 2.4). Treatment with trifluoroacetic acid at room temperature for 2 h and counter-current distribution in *sec*-butanol/0.1 N aqueous ammonia yielded *L*-pyroglutamyl-*L*-prolyl-*L*-seryl-*L*-lysyl-*L*-aspartyl-*L*-alanyl-*L*-phenylalanyl-*L*-isoleucyl-glycyl-*L*-leucyl-*L*-methioninamide (51% yield. M.p. 230° with dec. $[\alpha]_D^{25} = -44^\circ$ in 95% acetic acid. Analysis calculated for $C_{54}H_{85}O_{15}N_{13}S + 1\frac{1}{3}H_2O$: C 53.4; H 7.3; O 21.7; N 14.9; S 2.6. Found: C 53.2; H 7.9; O 21.4; N

14.6; S 2.8), which was found to be homogeneous and to possess the same amino acid composition, the same electrophoretic and chromatographic mobilities, the same behaviour towards trypsin and chymotrypsin, and the same biological properties as natural Eledoisin, thus proving the correctness of the structure proposed by ERSPAMER and ANASTASI¹.

Résumé. Le *L*-pyroglutamyl-*L*-prolyl-*L*-seryl-*e*-N-carbo-tert.-butoxy-*L*-lysyl azide et le *L*-aspartyl-*L*-alanyl-*L*-phenylalanyl-*L*-isoleucyl-glycyl-*L*-leucyl-*L*-méthioninamide ont été synthétisés, puis condensés en *L*-pyroglutamyl-*L*-prolyl-*L*-seryl-*e*-N-carbo-tert.-butoxy-*L*-lysyl-*L*-aspartyl-*L*-alanyl-*L*-phenylalanyl-*L*-isoleucyl-glycyl-*L*-leucyl-*L*-méthioninamide. Après traitement par l'acide trifluoroacétique, ce dernier a donné l'endécapeptide, *L*-pyroglutamyl-*L*-prolyl-*L*-seryl-*L*-lysyl-*L*-aspartyl-*L*-alanyl-*L*-phenylalanyl-*L*-isoleucyl-glycyl-*L*-leucyl-*L*-méthioninamide, qui s'est montré doué des mêmes propriétés chimiques, physiques et biologiques que l'élédoisine naturelle.

ED. SANDRIN and R. A. BOISSONAS

Pharmazeutisch-chemische Forschungslaboratorien, SANDOZ AG, Basel (Switzerland), October 16, 1961.

¹ V. ERSPAMER and A. ANASTASI, Exper. 18, 58 (1962).

Über die Fettsäuren aus Spinatchloroplasten

In Ergänzung früher¹ mitgeteilter Befunde über die Fettsäuren aus Chloroplasten von *Antirrhinum majus* Sippe 50, der Plastom-Mutante *prasinizans* von *Antirrhinum majus* und von *Allium porrum* konnten nun die Fettsäuren zweier verschiedener Chloroplastenpräparate² von *Spinacia oleracea* bestimmt werden.

Das eine der untersuchten Präparate (S) wurde mit Hilfe einer hochtourigen Zentrifuge (Sharples) dargestellt und bestand zum grössten Teil aus Chloroplasten-

trümmern. Die Möglichkeit der Anwesenheit auch anderer Zellelemente kann nicht ausgeschlossen werden. Im Gegensatz dazu war das andere Präparat (D) über einen Dichtegradienten aus Saccharoselösungen zentrifugiert worden und bestand vorwiegend aus gut erhaltenen Chloroplasten.

¹ H. DEBUCH, Z. Naturforschung 16b, 246 (1961).

² Für die Überlassung der Chloroplastenpräparate sowie alle Förderung der Arbeit danke ich Herrn Professor Dr. MENKE, Köln, auf das herzlichste.

Tab. I. Zusammensetzung der destillierten Fettsäuregemische verschiedener Chloroplasten (in % der Gesamtfettsäuren)

Chloroplastenpräparate	C_{14}	C_{15}	C_{16}	C_{16}	C_{16}	C_{18}	C_{18}	C_{18}	C_{18}	C_{18}
<i>Spinacia oleracea</i> S	0,4	0,5	17,8	3,8	11,5	1,0	5,4	10,8	48,8	
<i>Spinacia oleracea</i> D	0,5	1,3	15,5	5,8	19,5	1,5	3,1	5,0	47,8	
<i>Antirrhinum majus</i>	—	Spur	9,5	1,3	0,2	1,0	1,6	15,1	71,3	
<i>Antirrhinum majus</i> mut. <i>prasinizans</i>	0,7	Spur	13,8	2,4	—	1,6	1,9	15,0	64,6	
<i>Allium porrum</i>	0,4	Spur	19,7	2,1	—	1,0	3,5	29,2	44,1	

* Bei der C_{16} -Monoensäure dürfte es sich in allen Fällen um die kürzlich erstmals aufgefundene³ und in den Blättern von *Antirrhinum* und *Spinacia*⁴ nachgewiesene Δ^3 -trans-Hexadecensäure handeln.

Tab. II. Zusammensetzung der destillierten Fettsäuremethylester aus Gesamtlipoiden von *Spinacia oleracea*

Spinat	C_{14}	C_{15} ?	C_{16}	C_{16}	C_{16}	C_{18}	C_{18}	C_{18}	C_{18}	C_{18}	C_{20}
Chloroplasten	0,5	1,3	15,5	5,8	19,5	1,5	3,1	5,0	47,8	—	—
Gesamtblatt	0,2	Spur	12,9	2,6	4,6	Spur	6,6	16,3	56,2	Spur	0,6

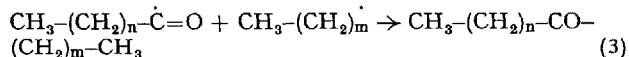
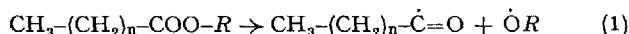
Die Darstellung der Fettsäuremethylester erfolgte ganz analog der früher¹ beschriebenen. Nach der Destillation im Hochvakuum wurde das Fettsäuregemisch gaschromatographisch analysiert (siehe Tabelle I). Die Berechnung der einzelnen Komponenten erfolgte wie bereits beschrieben¹ aus dem Gemisch der hydrierten Fettsäuremethylester.

Wie aus Tabelle I ersichtlich, ist der Gehalt an C_{16} -Triensäure in den Spinatchloroplasten auffallend hoch, während diese in den Chloroplastenfettsäuren der anderen untersuchten Arten nur spurenweise enthalten ist. Die C_{16} -Monoensäure der Spinatchloroplasten erwies sich bezüglich des Retentionsvolumens im Gaschromatogramm identisch mit der Δ^3 -trans-Hexadecensäure^{3,4}. Da bereits eine Untersuchung der Gesamt fettsäuren aus Spinatblättern vorliegt, können diese nun mit denjenigen der Chloroplasten verglichen werden (Tabelle II).

Aus diesen Befunden dürfte der Schluss gezogen werden, dass die ungesättigten Fettsäuren der C_{16} -Reihe für Spinat-Chloroplasten spezifisch sind⁵.

Zur Bildung von Carbonylverbindungen in Fetten nach Einwirkung von Elektronenstrahlen

In einer vorangegangenen Mitteilung ist über die Bildung mittelkettiger Fettsäurereste in elektronenbestrahlten Fetten berichtet worden¹. Als weitere Spaltprodukte treten unter anderem Carbonylverbindungen auf². Diese entstehen, soweit oxydative Veränderungen ausgeschlossen werden, vorwiegend durch Spaltung der Ester-C-O-C-Bindung und Reaktion der entstandenen Radikale mit Wasserstoff oder anderen Radikalen:



Um eine Aussage über die gebildeten Carbonylverbindungen machen zu können und um festzustellen, ob Gleichung 2 oder Gleichung 3 der wahrscheinlichere Vorgang ist, wurden sowohl das Wasser dampfdestillat als auch die flüchtigen Anteile des Unverseifbaren der unter Luftzutritt bestrahlten Fette (Elektronen, 1 MeV, Van-de-Graaff-Generator) im Gaschromatographen getrennt. Die Peroxydzahlen der bestrahlten Fette lagen zwischen 20 und 35 ml (0,002 *n*-Na₂S₂O₃/g Fett). Das Wasser dampfdestillat (Figur 2A) enthält nach Abtrennung der niederen Fettsäuren Aldehyde, Ketone, flüchtige Hydroxyverbindungen und Kohlenwasserstoffe (soweit letztere unter den gegebenen Bedingungen überhaupt getrennt werden). Da Aldehyde beim Verseifen weitgehend zerstört werden, sind im flüchtigen Anteil des Unverseifbaren vorwiegend Ketone (Figur 1 und 2) enthalten (Reaktion der C=O-Körper mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin). Hydroxyverbindungen treten nur auf, soweit sie beim Ausschütteln der Seifenlösungen mit 50%igem Alkohol nicht in diesen übergehen. Kohlenwasserstoffe bis C_{12} werden kaum zurückgehalten und erscheinen gleich zu Beginn des Fraktogramms.

Wie man aus Figur 2 sieht, entstehen mehr Ketone als Aldehyde, das heißt, die Reaktion nach Gleichung 3 ist wahrscheinlicher als die nach Gleichung 2. Es treten vor allem Aldehyde bis zu 9, in geringen Mengen auch solche mit 11 C-Atomen auf, während die entstandenen Ketone, wie zu erwarten, auch mehr als 9 Kohlenstoffatome enthalten können.

Summary. The fatty acids of two samples of chloroplasts from *Spinacia oleracea* have been investigated quantitatively. They contain many polyenoic fatty acids (more than 70% of the total fatty acids); amongst these, a relatively high content of C^{16} -trienoic acid is remarkable. Moreover, the presence of the Δ^3 -trans-hexadecenoic acid, recently detected in plants, is noteworthy.

HILDEGARD DEBUCH

Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Köln (Deutschland), 13. August 1961.

³ H. KNIPPRATH, Diss. Köln (1961).

⁴ H. DEBUCH, Z. Naturforschung, 16b, 562 (1961).

⁵ Die Arbeit wurde durch Mittel der deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Wie aus Figur 1 und 2 zu erkennen ist, besteht ein Unterschied zwischen den Ketonen, die bei der Bestrahlung ungesättigter und gesättigter Triglyceride entstehen. In dem Unverseifbaren gesättigter Triglyceride (Tripalmitin) sind im Gegensatz zu dem ungesättigter Fette (Olivenöl, Sojaöl, Erdnussöl) noch längerkettige C_{13} - bis C_{16} -C=O-Verbindungen (Figur 1) und in geringen Mengen auch Substanzen mit mehr als 16 C-Atomen zu finden (in Figur 1 nicht mehr zu erkennen, da sie erst bei höherer Kolonnentemperatur ausreichende Flüchtigkeit besitzen). Außerdem findet man in Tripalmitin, ähnlich auch in Palmitinsäure und zu einem kleineren Teil auch in be-

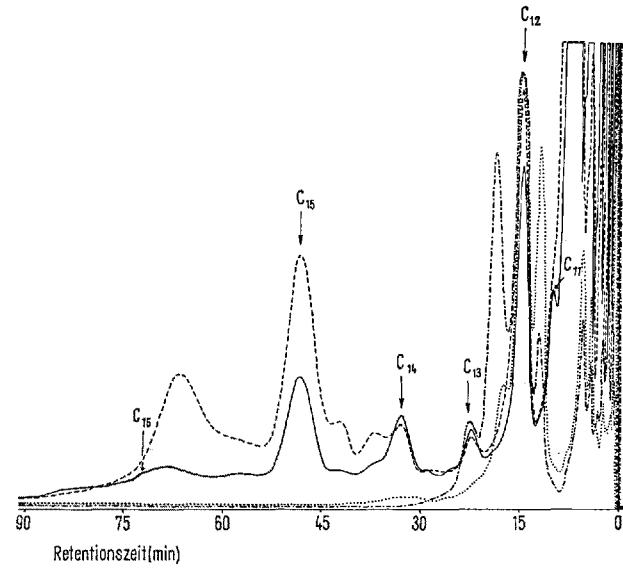


Fig. 1. Gaschromatogramm der flüchtigen Verbindungen des Unverseifbaren aus 1,25 g Fett nach Bestrahlung mit 100 Mrad. — Tripalmitin, - - - Palmitinsäure, Olivenöl, - · - - Sojaöl. Kolonne: 1,80 m Carbowax-4000-Dioleat, 186°C; 1,4 atü H₂. (In den unbestrahlten Fetten sind Carbonylverbindungen mit mehr als 11 C-Atomen nicht in merklichen Mengen nachzuweisen.)

¹ H. LÜCK und R. KOHN, Exper. 17, 109 (1961).

² J. R. CHIPAULT, O. S. PRIVETT, G. R. MIZUMO, E. C. NICKELL und W. O. LUNDBERG, Ind. eng. Chem. 49, 1713 (1957). — D. A. LANG und B. E. PROCTOR, J. Amer. Oil chem. Soc. 33, 237 (1956). — K. TÄUFEL, R. ZIMMERMANN und R. HUBER, Naturwissenschaften 47, 355 (1960). — L. A. WITTING und B. S. SCHWEIGERT, J. Amer. Oil chem. Soc. 35, 413 (1958). — L. R. DUGAN und P. W. LANDIS, J. Amer. Oil chem. Soc. 33, 152 (1956).