

untersucht, das in der Raumgruppe  $R\bar{3}$  kristallisiert. Die mit Hilfe eines automatischen Einkristalldiffraktometers gesammelten Intensitätsdaten wurden dreidimensionalen Patterson- und Fouriersynthesen unterworfen. Die noch nicht verfeinerte Struktur läßt sich folgendermaßen beschreiben: 6 Fe in  $6c$  mit  $z=0,166$ , 6 P in  $6c$  mit  $z=0,447$  und 18 Se in  $18f$  mit  $x=0,333$ ,  $y=0$  und  $z=0,083$ . Diese Atomanordnung ergibt ein typisches Schichtengitter, wobei jede Schicht eine Doppellage von Selenatomen darstellt, in deren etwas verzerrten oktaedrischen Lücken die Phosphoratompaare und

Wie der Nachweis mit Ninhydrin, Ponceau S und Amidoschwarz 10 B zeigte, enthält die Wehrflüssigkeit außerdem größere Mengen Eiweiß. Nach KOCH [3] entsteht das Sekret in einer Ansammlung von nebeneinander liegenden, großen, einzelligen Drüsen, bei denen sich histochemisch zweierlei Zelltypen unterscheiden lassen, die in etwa gleicher Zahl vorliegen. Der Inhalt des ersten Zelltyps ist eosinophil; diese Drüsenzellen dürften somit die Eiweißkomponente erzeugen; der der zweiten Zellart läßt sich mit Eosin nicht anfärben und entspricht vermutlich den übrigen Bestandteilen der Wehrflüssigkeit. Entleert der Erdläufer seine Wehrdrüsen, so vermischen sich beide Komponenten auf der Körperoberfläche. Das Vorkommen von Blausäure im Wehrsekret der segmentalen Komplexdrüsen der zu den Diplopoden gehörenden Polydesmoidea ist seit langem bekannt [4, 5]. Dieser Precursor wird in einem Reservoir gespeichert und vermischt sich bei der Abgabe in der Vorkammer mit einem Katalysator, der seine Spaltung bedingt und vermutlich ein Enzym darstellt [8]. Ein analoger Prozeß dürfte bei *Pachymerium* vorliegen. Der Precursor könnte in Zelltyp 2 entstehen und von der Eiweißkomponente, die aus Zelltyp 1 stammt, gespalten werden.

Tabelle Röntgenographische Daten

Verbindung	Symmetrie	Gitterkonstanten [Å]				$d_R$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	$d_{25^\circ}$	Z
		a	b	c	$\beta$			
Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	monoklin	6,07	10,5 <sub>3</sub>	6,80	107,1°	2,42	2,41	2
Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	rhomboedr.	6,39	—	20,1 <sub>2</sub>	—	4,09	4,02	3
Mn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	monoklin	6,07	10,5 <sub>5</sub>	6,80	107,1	2,91	2,89	2
Mn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	rhomboedr.	6,38	—	19,9 <sub>9</sub>	—	4,56	4,49	3
Fe <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	monoklin	5,93	10,2 <sub>6</sub>	6,72	107,1	3,10	3,08	2
Fe <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	rhomboedr.	6,27	—	19,8 <sub>0</sub>	—	4,78	4,74	3
Co <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	monoklin	5,91	10,2 <sub>4</sub>	6,68	107,1	3,20	3,19	2
Ni <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	monoklin	5,83	10,1 <sub>0</sub>	6,63	107,1	3,31	3,29	2
Ni <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	monoklin	6,15	10,6 <sub>6</sub>	6,86	107,1	5,04	5,01	2

die Eisenatome sitzen. Die Schichten stehen senkrecht zur  $c$ -Achse und sind im Sinne des rhomboedrischen Gitters in Dreiersequenzen übereinander gelagert. Im Gitter lassen sich deutlich trigonale P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>-Baugruppen erkennen, woraus sich eindeutig die Formulierung dieser Verbindung als Selenohypodiphosphat ergibt.

Die Verbindungen der rhomboedrischen als auch der monoklinen Serie sind jeweils isotyp. Zwischen beiden besteht die beschriebene enge Verwandtschaft. Dies läßt erwarten, daß auch bei den monoklin kristallisierenden Verbindungen Schichten obiger Bauart mit analogen P<sub>2</sub>X<sub>6</sub>-Baugruppen, jedoch in anderer Stapelung, vorliegen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung der Arbeit, sowie der Firma Stoe & Cie, Darmstadt, für die Erlaubnis zur Benützung eines automatischen Einkristalldiffraktometers. Die Rechnungen wurden auf der ICT-1909-Rechenanlage der Universität Hohenheim durchgeführt.

Eingegangen am 15. März 1968

[1] HAHN, H., u. W. KLINGEN: Naturwissenschaften 52, 494 (1965).

### Blausäure im Wehrsekret des Erdläufers *Pachymerium ferrugineum*

XXXV. Mitteilung über Arthropoden-Abwehrstoffe

H. SCHILDKNECHT, U. MASCHWITZ und D. KRAUSS

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Beim Fang von Geophiliden fiel uns auf, daß diese einige Zentimeter langen, fadenförmigen, gelblichen Hundertfüßler bei Reizung ein stark bittermandelartig riechendes Sekret abgeben können. Es stammt aus ventral liegenden, segmental angeordneten Drüsenfeldern. Zur Untersuchung der sauer reagierenden Flüssigkeit (pH 3,5—4) brachten wir einige Tiere auf ein Filterpapier, das mit einer benzidinacetat- und kupferacetat-haltigen Lösung [1] getränkt worden war. Nach mechanischer Reizung gaben die Geophiliden winzige Sekrettröpfchen ab, die mit dem Reagens blaue Flecken erzeugten. Beim Tüpfeltest auf einer mit Kupfertetrammin-sulfat-Lösung getränkten und anschließend mit Natriumsulfid behandelten Acetatfolie wurden die mit der Wehrflüssigkeit benetzten Stellen der braunen Folie weiß. Damit war nachgewiesen, daß das Wehrsekret Blausäure enthält.

Quantitativ wurde das Cyanid colorimetrisch als Dicyano-bis(1,10-Phenanthrolin)-Eisen(II)-Komplex [2] bestimmt. Dazu wurden 5 Erdläufer in einer Absaugvorrichtung mechanisch gereizt und der freiwerdende Cyanwasserstoff in einer Pufferlösung aufgefangen. Pro Tier ergab sich ein durchschnittlicher Blausäuregehalt von 2,2 µg. Dieser Wert dürfte noch etwas zu niedrig liegen, da die Geophiliden, wie die nachträgliche optische Kontrolle zeigte, nicht alles Sekret abgegeben hatten.

Die Verwandtschaftsbeziehungen zwischen Chilopoden und Diplopoden sind zur Zeit noch nicht abschließend geklärt. Neue vergleichendmorphologische Untersuchungen über die Segmentierung dieser Teilgruppen der Myriapoden [9] zeigen, daß vielleicht doch engere Beziehungen zwischen Chilopoden und Diplopoden bestehen könnten. Aus dem bisherigen Tatsachenmaterial kann jedoch noch nicht auf eine direkte Verwandtschaft geschlossen werden [10]. Blausäure wurde als Wehrdrüsensekret außer bei den beiden Tausendfüßlergruppen bisher im Tierreich noch nicht gefunden. Ihr Auftreten in zwei Untergruppen derselben Tierklasse ist daher nach unserer Meinung ein wichtiger Hinweis dafür, daß diese direkt miteinander verwandt sind. Die Drüsenzellfelder der Geophilomorpha lassen sich gut als einfache Vorstufen der Polydesmiden-Komplexdrüsen deuten.

In Versuchen zur Ermittlung der biologischen Wirksamkeit des Erdläufersekrets stellten wir fest, daß es der Abwehr von Feinden dient. So konnten wir beobachten, daß Ameisen (*Formica* und *Lasius*), die Geophiliden mit ihren Kiefern gepackt hatten, diese sofort losließen, wenn Wehrsekret abgegeben wurde. Da die Erdläufer nicht sofort sämtliche Drüsenfelder entleerten, konnten in unseren Versuchen bis zu 15 Angreifer hintereinander abgewehrt werden. Wirbeltiere, wie Feldmäuse, Erdkröten oder Rotkehlchen dagegen fraßen große Geophiliden, ohne sich durch die austretende Drüsenflüssigkeit stören zu lassen.

Herrn Doz. Dr. O. KRAUS, Frankfurt, danken wir für die Bestimmung der Chilopoden und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeiten.

Eingegangen am 21. März 1968

[1] FEIGL, F.: Spot Tests. 3. Aufl. New York-Amsterdam: Elsevier 1947. — [2] SCHILT, A.: Anal. Chem. 30, 1409 (1958). — [3] KOCH, A.: Z. Morph. Ökol. Tiere 8, 241 (1927). — [4] GULDENSTEEDEN-EGELING, C.: Arch. Ges. Physiol. 28, 576 (1882). — [5] WHEELER, W. M.: Psyche 5, 422 (1890). — [6] BLUM, M. S., u. J. P. WOODRING: Science 138, 512 (1962). — [7] BARBETTA, M., G. CASNATI u. M. PAVAN: Mem. soc. entomol. ital. 45, 169 (1966). — [8] EISNER, T., et al.: Science 139, 1218 (1963). — [9] DEMANGE, J.-M.: Mem. mus. national hist. nat. NS A 44, 1 (1967). — [10] KRAUS, O.: Mündl. Mitteilung.

### Zur molekularen Ordnung in Lecithinschichten

C. RUSKA und H. RUSKA

Institut für Biophysik und Elektronenmikroskopie der Universität Düsseldorf

Bei der Darstellung in Wasser gequollenen Ei-Lecithins (Merck) mit der Gefrierätztechnik [1] entstehen während des Schneidevorgangs Bruchflächen in jeglicher Richtung zu den Lecithinschichten. Durch die Schrägbedampfung mit Kohle-Platin werden Stufen in den Brüchen plastisch hervorgehoben. Ein Teil der Darstellungseffekte z. B. von glatten Querbrüchen beruht außerdem auf Dekoration. Die Perioden in senkrecht

zu den Schichten laufenden Brüchen betragen nach Messungen über 10 bis 20 Perioden etwa 54 Å, weit weniger als es den mit gestreckten Fettsäureketten einander spiegelbildlich gegenüberstehenden Lecithinmolekülen älterer Schichteschemata entspricht.

In den Schattenbereichen der Kohle-Platin-Schrägbedampfung, die anschließend senkrecht von einer Kohlebedampfung getroffen werden, sind mitunter ebenfalls periodische Muster sichtbar. Sie können auf Flächen der Schichten liegen, aber auch in der Ebene von Querbrüchen. In solchen Gebieten kann sich die lineare Periode der Schichtung zeigen und/oder



Fig. 1. Bruchfläche durch gequollenes Lecithin. Pfeile deuten in Richtung linearer Muster auf hexagonale Anordnungen (250000:1)

eine zweite Linienanordnung im Winkel von ca. 60° zur Schichtrichtung auftreten. Auch vollständige hexagonale Muster kommen vor (Fig. 1). Die Abstände zwischen den die Schichtrichtung kreuzenden Linien betragen nur etwa 46 Å. Diese Beobachtungen erlauben folgende Schlüsse auf den Ordnungszustand der Lecithinmoleküle im flüssigen Kristall; zum mindesten nach schneller Gefrierung des gequollenen Materials in Freon und weiterer Kühlung auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs.

1. Sowohl in den Schichtebenen wie auch in Querbrüchen zu den Schichtebenen existierten annähernd hexagonale Ordnungen.
2. Da die Perioden der hexagonalen Muster 54 bzw. 46 Å betragen, kann das Muster in keiner Richtung die Anordnung der Einzelmoleküle zeigen, deren kleinster Durchmesser nur etwa 10 Å mißt.
3. Die polaren Lecithinmoleküle ordnen sich demnach nicht einzeln spiegelbildlich zu Ebenen, sondern innerhalb der Ebenen zu hexagonal angeordneten größeren Gruppen.
4. Durch Gruppenbildung entstehen aus jeweils mehreren der axial unsymmetrischen Einzelmoleküle höhere, axial symmetrische, etwa globuläre, möglicherweise auch prismatisch hexagonale Einheiten, die sich regelmäßig in Schichtebenen ordnen.

Globuläre, etwa hexagonal geordnete Micellen statt kontinuierlicher Schichten sind auch auf Grund von Negativkontrast-Präparaten [2] sowie von Dünnschnitten nach Osmiumfixierung bei 37 °C [3] als Bausteine der Myelinfiguren postuliert bzw. nachgewiesen worden. Sie zeigten sich unter bestimmten Bedingungen auch an Kephalin [4]. Der Nachweis von Micellen innerhalb der Schichtebenen mit dem Verfahren der Gefrierätztechnik ohne Kontrastierungs- bzw. Fixierungsmittel zeigt, daß Molekülgruppen bzw. Micellen schon vorliegen, bevor es zu chemischen Reaktionen kommt.

Eingegangen am 11. März 1968

- [1] MOOR, H., u. K. MÜHLETHALER: J. Cell Biol. 7, 603 (1963). — [2] LUCY, J. A., and A. M. FLAUBERT: J. Mol. Biol. 8, 727 (1964). — [3] STÖCKENIUS, W.: J. Cell Biol. 12, 221 (1962). — [4] JUNGER, E.: Histochemie (im Druck).

## Role of the Liver in Systemic Pyridine Nucleotide Metabolism

L. S. DIETRICH, L. MARTINEZ, and L. FRANKLIN

Department of Biochemistry  
University of Miami School of Medicine Miami, Florida\*

The injection of nicotinamide to mice at a level of 500 mg/kg (nicotinamide challenge) results in a temporary 10 fold increase in hepatic NAD [1]. Corresponding amounts of nicotinate have little effect on the hepatic NAD levels [2]. Subsequent studies have demonstrated that 1) the concentration of nicotinate in liver is significantly increased after nicotinamide challenge and 2) free nicotinamide can reach levels as high as  $2-5 \times 10^{-3} M$  in liver tissue [3]. Nicotinamide deamidase [4] which has very unfavorable kinetic parameters (apparent  $K_m$  0,04 M [5]) when related to physiological levels of free nicotinamide could conceivably be operative at this hyperphysiological concentration of nicotinamide.

That nicotinate administration per se, under the proper conditions, duplicates NAD levels found after nicotinamide challenge is shown in the Table. Nicotinate at a level of 6 mg/kg every 15 minutes is as effective as a single injection of nicotinamide at 500 mg/kg. This leaves little doubt that the primary cause of the increase in NAD levels after nicotinamide challenge is accelerated synthesis and not merely an inhibition of NAD degradation. In fact, NAD levels are increased during nicotinate administration in spite of an extremely rapid formation of nicotinamide, presumably from NAD via NAD glycohydrolase. The concentration of free nicotinamide found after the administration of nicotinate at a level of 6 mg/kg every 15 minutes (a total of ca. 96 mg/kg during the 4 hours) was equal to that obtained by a single

Table. Effect of low level nicotinamide administration on the level of hepatic NAD, nicotinate and nicotinamide. *C*<sub>57</sub> black male mice used throughout. The values are the means of individual values obtained from the number of mice shown in the parenthesis in the case of the NAD studies. In all other cases, the values in parenthesis represent the number of individual determinations of pooled samples. Each pooled sample contained the liver of 8 mice. All animals were sacrificed 4 hours after the initial injection. All injections were intraperitoneal. — S. E. = Standard error. NAD was measured enzymatically [9]. The pyridine bases were quantitated employing the cyanogen bromide procedure of FREIDEMANN *et al.* [10] after chromatographic separation and elution of the nicotinamide and nicotinate present in the acetone soluble fraction of acid extract tissue

Treatment	( $\mu$ moles/gm tissue wet wgt $\pm$ S. E.)		
	NAD	Nicotinate	Nicotinamide
Saline	1.03 $\pm$ 0.05 [8]	0.01 [2]	0.09 $\pm$ 0.01 [6]
Saline (every 15 min)	1.01 $\pm$ 0.07 [8]	—	—
Nicotinamide (500 mg/kg)	5.45 $\pm$ 0.15 [8]	0.04 $\pm$ 0.01 [5]	0.43 $\pm$ 0.05 [6]
Nicotinate (6 mg/kg every 15 min)	4.50 $\pm$ 0.14 [8]	0.10 $\pm$ 0.01 [6]	0.33 $\pm$ 0.09 [6]

injection of nicotinamide at a level of 500 mg/kg. One might speculate concerning the fact that nicotinate appears to serve as a more efficient precursor of nicotinamide than nicotinamide itself. The observation of IJICHI *et al.* [6] demonstrated that after intraportal injection of <sup>14</sup>C-nicotinamide this compound cleared the liver within minutes while <sup>14</sup>C-nicotinate administered via the identical route was cleared at a much slower rate. These data present a clue to the possible role of the liver in systemic pyridine nucleotide metabolism. Extrahepatic nicotinate enters the liver and is there rapidly converted into NAD and then into nicotinamide, presumably through the NAD glycohydrolase reaction. The newly formed nicotinamide would clear the liver rapidly thereby making nicotinamide available for NAD biosynthesis in non-hepatic tissue. Since in most tissues nicotinate and nicotinamide are probably both utilized for NAD synthesis, [7] such a cycle