

Proteinkomponente	Hexosen %	Fucose %	Hexosamin %	Neuramin- säure %	Stick- stoff %	Poly- pep- tid %	Sediment.- konst.	Mol.- gewicht
α_1 -Seromuroid	16,4		11,9		10,1		3,11	44 100
α_1 -Seromuroid	17,2		11,5		10,7	66	3,50	44 000
α_1 -Seromuroid	14,1		11,5	10,0				
α_1 -Seromuroid	14,6	0,7	11,2	11,0	10,1	62	3,2	41 000
α_1 -Seromuroid(Rind)	11,8		8,3	10,4	10,4	66	2,9	42 000
Fetuin	9,5		8,0		13,9		2,86	45 000
Fetuin	5,3		9,9	6,0	12,4			
Plasma-Cholin- esterasefraktion	11,1						5; 8; 10; 14	(300 000)
Prothrombin (Rind)	4,6	0,09	2,3	4,2			4,6	
Prothrombin (Rind)	6,5		1,57-1,68		14,7			62 700
Thrombin (Rind)	3,5	0,07	2,2	3,9			3,8	
Coeruloplasmin							4,2; 7,2; 17,8	151 000
Coeruloplasmin	3,0	0,18	1,9	2,0	14,4	89	7,1	150 000
Haptoglobine								
HP I (Harn)	11,3		5,7	4,5	12,9	83	4,3	85 000
HP II (Serum)	11,3		5,7		12,9	83		170 000
α_2 -Seromuroid	5,0		3,5	7,0	12,6	80	2,6	
α_2 -Glykoprotein	5,3		3,8			98	16,3	
α_2 -Makroglobulin	3,6	0,12	2,2	1,8	14,8	92	19,4	846 000
γ_1 -Makroglobulin	5,20	0,62	2,90	1,70	14,47		19	

Tabelle 1

Chemische und physikalisch-chemische Eigenschaften kohlenhydratreicher Plasma-Proteine

keit der neuraminsäure-haltigen Plasmaproteine beachtlich vermindert, ohne daß die immunologische Spezifität wesentlich beeinträchtigt würde.

Chemisch-technologisches Seminar des Chemischen Laboratoriums Freiburg

am 6. Juli 1957

HERMANN E. SCHULTZE, Marburg/L.: Über Probleme der Eiweißfraktionierung bei Berücksichtigung neuartiger Reinheitsbestimmungen.

Menschliches Plasma enthält über 100 Proteine, von denen nur die mengenmäßig überwiegenden (etwa 18) mit definierbarem Reinheitsgrad isoliert wurden. Empfindliche biologische Tests erlaubten aber den Nachweis von etwa 20 frei vorkommenden Enzymen, mehrerer Proteohormone, etwa 30 erworbener Antikörper und 20 natürlicher Inhibitoren, ferner gebundener Wirkstoffe mit Eiweißnatur. Zu ihnen gehören etwa 10 Plasmafaktoren, die zur Blutgerinnung (Thrombin-Bildung) notwendig sind.

Die zur Fraktionierung am häufigsten angewandten Fällungsverfahren (Neutralsalze, Alkohol und Äther) sind aussichtsreich, wenn der amphoteren Natur der Proteine und ihrer Ladung bei der stufenweisen Herabsetzung ihrer Löslichkeit Rechnung getragen wird. Die Elektrodialyse ist geeignet zur Abscheidung wasserunlöslicher Proteine. Manche Proteine werden spezifisch von $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ oder $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -Gel (Tiselius) bei bestimmtem pH und bestimmter Ionenstärke gebunden. Zur Proteinreinigung bewährte sich die Adsorption an Al_2O_3 und BaSO_4 , Kaolin, Kieselgur, Silicagel und Ionenaustauschern (Säulenchromatographie). In Einzelfällen (Coeruloplasmin) ist das Abtrennen von Verunreinigungen mit Alkohol und Chloroform zweckmäßig.

Extrem hochmolekulare Proteine (Properdin, Makroglobuline) lassen sich mit der Ultrazentrifuge abscheiden, die bei Einstellung der Proteinlösung auf bestimmte Dichtegrade auch die Trennung der Lipoproteine durch Flotation ermöglicht. Auch durch Zonenelektrophorese im Stärke- oder Polyvinylchloridblock isoliert man Lipoproteine. Zur γ -Globulin-Fraktionierung wird die Verteilungs-Chromatographie herangezogen (Porter).

Zur Definition des Reinheitsgrades sind Untersuchungen in der Ultrazentrifuge und in der Tiselius-Elektrophoreseapparatur bedingt geeignet; immunchemische Verfahren zeigen kleine Mengen von Begleitproteinen mit viel größerer Empfindlichkeit an. Von erheblicher Bedeutung ist der Nachweis von verunreinigenden Proteinspuren mit Hilfe wirksamer Antikörper im Gel-Diffusionstest (Ouchterlony) oder mit der Immunelektrophorese (Grabar). Diese Verfahren zeigen auch Enzymwirkungen und durch äußere Einflüsse bewirkte Änderungen der Teilchengröße. Schwierigkeiten bereitet die Charakterisierung der α_1 -Globuline mit extrem hoher Wasserlöslichkeit. Neuerdings werden zunehmend rein chemische Methoden (Analyse von Aminosäuren-, Kohlenhydrat- und Lipoidbausteinen) zur Charakterisierung des Reinheitsgrades herangezogen. Das β_1 -metallbindende Globulin (Transferrin, Sidero-

philin) ist durch eine N-endständige, bei anderen Plasmaproteinen noch nicht angetroffene Valin-Gruppe gekennzeichnet. [VB 958]

GDCh-Ortsverband Freiburg/Brsg. am 12. Juli 1957

ELVIN A. KABAT, New York: Immunchemische Studien an Dextranen und Blutgruppen-Substanzen.

Das System Dextran/menschliches Antidextran, in dem das Antigen ein ausschließlich aus Glucose in vorwiegend α -1.6-Bindung bestehendes Polysaccharid ist, wurde verwendet, um Auskunft über die Größe der Bindungsstelle im Antikörper zu erhalten. Durch eine Modifikation der Landsteinerschen Technik der Haptenhemmung, wobei die Bestimmungen mit Hilfe der mikroquantitativen Praecipitinmethoden der Heidelberger Schule ausgeführt wurden, und durch Verwendung einer Serie von Isomaltose-Oligosacchariden zur Hemmung der Dextran-Antidextran Praecipitinreaktion konnte gezeigt werden, daß die Bindungsstelle im Antidextran komplementär ist zu einer Kette von ungefähr sechs Glucose-Einheiten in α -1.6-Bindung. Die Bindungsstellen der Antikörper sind jedoch nicht einheitlich, sondern variieren etwas in Bezug auf die Größe des zu ihnen komplementären Antigenteiles.

Diese Technik der Oligosaccharid-Hemmung kann umgekehrt verwendet werden, um Aufschlüsse über die an homologen Polysaccharid-Antikörper Reaktionen beteiligten Strukturen zu erhalten, bei denen die Struktur der reaktiven Gruppe des Antigens nicht bekannt ist. Der durch Messung der relativen Hemmungsfähigkeit verschiedener Oligosaccharide bekannter Struktur ermittelte wirksamste Inhibitor ist im allgemeinen der reaktiven Gruppe des Antigens strukturell am ähnlichsten. Die Anwendung dieses Verfahrens zur Rekonstruktion eines Teiles der Oligosaccharid-Einheiten, die für die Spezifität der Blutgruppen A und B verantwortlich sind, wird beschrieben. Außerdem wird die Verwendung dieser Technik beim Studium verschiedener Kreuzreaktionen gezeigt. [VB 945]

Münchener Chemische Gesellschaft

am 25. Juni 1957

H. ZOLLINGER, Basel: Kinetische Wasserstoffisotopeneffekte und der Mechanismus der Azokupplung.

Kinetische Wasserstoffisotopeneffekte ermöglichten einen vertieften Einblick in den Mechanismus der Azokupplung¹⁾. Allgemein treten solche Effekte bei elektrophilen aromatischen Substitutionen immer dann auf, wenn die erste Reaktionsstufe (Anlagerung des elektrophilen Reagens) reversibel ist, so daß der Gesamtvorgang – trotz an sich sehr rascher Protonabspaltung – basenkatalysiert ist. Diese Erkenntnisse ermöglichten die Auffindung anderer Substitutionen mit Isotopeneffekten (z. B. Bromierung von Naphthalin-Derivaten).

Eingehend wird über die Abhängigkeit des o/p-Kupplungsverhältnisses von α -Naphthol-Derivaten, besonders 1-Naphthol-3-sulfosäure berichtet. Durch geeignete Wahl von Art und Konzentration der Puffer kann dieses Verhältnis in weiten Grenzen variiert werden, ohne daß die Reaktionsbedingungen im übrigen geändert werden müßten (z. B. bei der Kupplung mit o-Nitro-diazobenzol: o/p-Werte von 93:6 bis 40:60).

Diese Resultate zeigen, daß neben den sterischen und polaren Effekten der beiden Reaktionspartner, welche nach Ingold sowie H. C. Brown und Nelson (1955) für die Orientierung bei der elektrophilen aromatischen Substitution verantwortlich sind, unter gewissen Bedingungen der basischen Charakter des Reaktionsmediums für das Isomerenverhältnis mitbestimmend sein kann.

Bei der quantitativen Auswertung der katalytischen Wirkung verschiedener Basenpartikel wurde gefunden, daß die Wassermolekel als Base bei Naphthol-Kupplungen eine viel größere Wirkung in o-Stellung hat. Dies kann durch einen Vielzentrenprozeß im Sinne von C. G. Swain erklärt werden: Das zu substituierende Wasserstoff-Atom in o-Stellung zum Naphtholat-Sauerstoff wird an eine Wassermolekel abgegeben, das über eine H-Brücke an den Naphtholat-Sauerstoff gebunden ist. Gleichzeitig mit diesem Protonenübergang tritt ein Wasser-H-Atom an den Sauerstoff.

[VB 962]

¹⁾ H. Zollinger, Helv. chim. Acta 38, 1597, 1617, 1623 [1955].