

39 ± 1,5 % 1 → 6-Bindungen. 5 min Erwärmen mit 2n-Ameisensäure auf 85–90 °C führt zur Spaltung in „Restpullulan“ (90 %), ein Oligosaccharid (vermutlich 6 Glucose-Einheiten, 9 %) und Glucose (1 %). Restpullulan weist 1→4- und 1→6-Bindungen im Verhältnis 2:1 auf und wird durch ein Enzym aus *Aerobacter aerogenes* (Pullulanase) 100-proz. zu Maltotriose hydrolysiert. Das Oligosaccharid wird durch Pullulanase nicht angegriffen und hat einen höheren Gehalt an 1→6-Bindungen. Eine Konstitutionsformel für Pullulan wird diskutiert.

TH. WIELAND, H. DETERMANN und O. ZIPP, Frankfurt/M.: Weitere Ergebnisse der Plastein-Forschung.

Für die Eignung eines Oligopeptids als Plastein-Baustein in der durch Pepsin oder Chymotrypsin katalysierten Polykondensationsreaktion sind aromatische Aminosäuren an beiden Enden offenbar vorteilhaft. Deshalb wurden als Varianten des ersten synthetischen

L-Tyrosyl-L-isoleucyl-glycyl-L-glutamyl-L-phenylalanin

aktiven Pentapeptids¹²) 8 weitere Pentapeptide synthetisiert, die fast alle reaktiv sind. Die Anwesenheit von Leucin anstelle von Isoleucin führt zu besonders hochmolekularen Plasteinen (Mol.-Gew. bis 10000). Wird anstelle der L- die D-Glutaminsäure ins Pentapeptid eingebaut, so bleibt die enzymatische Polykondensierbarkeit erhalten.

H. ZAHN und W. PIEPER, Aachen: Hess-Kiessig-Reflex-in Röntgenogrammen von Oligomeren.

Carbobenzoxy-oligo-aminocapronsäuren¹³), Z-Cap_n-OH (n = 2–10), wurden von J. Kunde im 50- und 100-g-Maßstab synthetisiert und die Einheitlichkeit bewiesen. Die Langperioden der Verbindungen mit n = 8 bis 10 stehen in keinem Zusammenhang mehr

¹²) H. Determann u. Th. Wieland, erscheint in Makromolekulare Chem.
¹³) H. Zahn u. D. Hildebrand, Chem. Ber. 90, 320 [1957]; 92, 1963 [1959].

GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 16. Februar 1961

TH. WIELAND, Frankfurt/M.: Multiple Formen von Enzymen.

Im Anschluß an eine Konferenz über denselben Gegenstand, die von der New Yorker Akademie der Wissenschaften vom 1. bis 3. Febr. 1961 veranstaltet wurde, gab Vortr. einen Bericht über andere und eigene, zusammen mit G. Pfeleiderer unternommene Arbeiten über die Lactat-Dehydrogenasen (LDHs). Durch Träger-elektrophorese lassen sich mit Hilfe eines sehr empfindlichen Sprüh-tests an kristallisierten LDH-Präparaten und vor allem in Organ-extrakten verschiedener Tiere mehrere, bis zu 5, mitunter sogar noch mehr Proteine gleicher Wirkung beobachten (D. Jeckel, I. Haupt). Der Anteil der verschieden rasch wandernden „Isoenzyme“ an der Gesamtaktivität der Gewebe ist in sehr charakteristischer Weise verschieden (W. Wörner). So beträgt bei der Herzmuskel-LDH des Säugtiers die Aktivität der beweglichsten Komponenten (I und II) über 80 %, und zu diesem Typ gehören auch Niere, Gehirn und Erythrocyten; beim Skelettmuskel, der Leber und Epidermis findet man in gegensätzlicher Verteilung die Hauptaktivität in Bande V. Es bestehen gesetzmäßige Abhängigkeiten einiger physikalisch-chemischer Eigenschaften von der Beweglichkeit der isodynamischen Enzyme: Mit größerer Wanderungsgeschwindigkeit nehmen Affinität zum Substrat, Hitzestabilität, Temperaturkoeffizient und Hemmbarkeit durch Sulfid-Ionen zu. Dieses gleichartige Verhalten zusammen mit den gleichen elektrophoretischen Daten legte den Gedanken an Gleichartigkeit von Banden I bzw. II usw. aus verschiedenen Geweben untereinander nahe. Die quantitative Aminosäure-Analyse der Hydrolysate zahlreicher von W. Gruber und H. L. Reltig gewonnener verschiedener LDHs (ausgeführt von R. Weber im Laboratorium von M. Brenner/Basel) hat jedoch ergeben, daß kein Isoenzym dem anderen chemisch gleicht. Hierfür hatte man schon vorher durch papierelektrophoretischen Vergleich der tryptischen Spaltpeptide Anhaltspunkte gewonnen (K. Rajewsky). Man hat es also mit einer Organspezifität der LDH zu tun, wobei sich sogar die verschieden wandernden Proteine eines Organs chemisch sehr deutlich voneinander unterscheiden. Schließlich wurde über Studien von G. Pfeleiderer und E. D. Wachsmuth, Mainz, am Menschen berichtet, wonach embryonale Organe (Herz, Skelettmuskel) eine andersartige LDH-Verteilung aufweisen als erwachsene, nämlich Hauptaktivität in der mittleren Komponente (III). Im Lauf der Entwicklung bildet sich das endgültige charakteristische Verteilungsmuster aus, und zwar in den ersten Wochen nach der Geburt. Über den biologischen Sinn der beschriebenen Multiplizität können nur Mutmaßungen geäußert werden. [VB 447]

zur Moleküllänge¹⁴). Sie hängen vielmehr ab vom Lösungsmittel (Alkohol, Dimethylformamid, Eisessig), aus welchem die Verbindungen umkristallisiert wurden. Das am höchsten siedende Dimethylformamid liefert die größten Langperioden. Die Langperioden nehmen durch Tempern (10 °C unter dem Schmelzpunkt) zu. Gempertete Proben, welche zusätzlich in 5-proz. Phenollösung behandelt werden, liefern eine vergrößerte Langperiode, die nach dem Auswaschen des Phenol wieder auf den Ausgangswert zurückkehrt (reversible Aufweitung der Langperiode durch Quellung)¹⁵). Ähnliche Versuche wurden an den Bis-benzylurethanen C₆H₅CH₂O-[CONH(CH₂)₆NHCO-O(CH₂)₄O]_nCONH(CH₂)₆NHCO-OCH₂C₆H₅ (nach der Formel n = 3, 4)¹⁶) aus der Reihe der Urethan-Oligomeren ausgeführt.

Die genannten Oligomeren verhalten sich hinsichtlich ihrer Langperioden wie synthetische Fasern, welche nach Hess und Kiessig¹⁷) Langperiodenreflexe liefern, deren Lage nicht von der Moleküllänge, sondern von der Vorgeschichte abhängt. Diese Art von Langperioden können gedeutet werden: a) Modell nach Hess und Kiessig¹⁷), b) Sphärolith-Hypothese¹⁸), c) Modell Hosemann¹⁹), d) Kettenüberfaltungsmodell nach Keller²⁰) und e) Modell Fischer²¹).

[VB 445]

¹⁴) H. Zahn, Kurzmittlung „Röntgenstruktur von linearen Oligomeren“, IUPAC-Symposium Makromoleküle 1959 Wiesbaden.

¹⁵) H. Zahn u. U. Winter, Kolloid-Z. 128, 142 [1952].

¹⁶) H. Zahn u. M. Dominik, Makromolekulare Chem., im Druck.

¹⁷) K. Hess u. H. Kiessig, Z. physik. Chem. 193, 196 [1944].

¹⁸) H. Zahn, Melland-Textilber. 32, 534 [1951].

¹⁹) R. Bonart u. R. Hosemann, Vortrag IUPAC-Symposium Makromoleküle 1959 Wiesbaden, I, B 9.

²⁰) Vgl. A. Keller u. A. O'Connor, Vortrag IUPAC-Symposium Makromoleküle 1959 Wiesbaden.

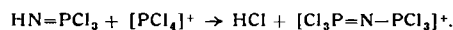
²¹) Vgl. E. W. Fischer, Z. Naturforsch. 12a, 753 [1957].

Chemische Gesellschaft München

am 21. Februar 1961

MARGOT BECKE-GOEHRING, Heidelberg: Neuere Ergebnisse und Probleme der Chemie der Phosphor-Stickstoff-Verbindungen.

Die seit Davy bekannte Reaktion zwischen Phosphorpentachlorid und NH₄Cl führt zu unerwarteten Ergebnissen, wenn man sie in Lösungsmitteln nicht zu kleiner Dielektrizitätskonstante (z. B. Nitrobenzol) ausführt. [PCl₄]⁺[PCl₆]⁻, das in solchen Lösungen vorliegt, setzt sich schon bei 45 bis 60 °C fast quantitativ zu schön kristallisiertem P₃NCl₁₂ um. Kryoskopische Messungen und die Untersuchung der Leitfähigkeit dieses neuen Phosphornitrid-Chlorids in Nitromethan zeigen, daß P₃NCl₁₂ in zwei einwertige Ionen dissoziiert. Das kernmagnetische Resonanzspektrum (zwei isolierte Maxima bei -21,4·10⁻⁶ und bei +300·10⁻⁶) lehrt, daß zwei Arten von Phosphoratomen, die eine verschiedene chemische Umgebung besitzen, in der Verbindung vorhanden sind. Die Werte legen die Formel [Cl₃P=N-PCl₃]₂[PCl₆] (I) nahe. SbCl₅ gibt P₂NSbCl₁₂. Mit SO₂ entsteht neben OPCL₃ und OSCL₂ quantitativ Cl₃P=N-POCL₂, was die Struktur des Kations von I chemisch beweist. Die Reaktion, die zu I führt, wird folgendermaßen gedeutet:



Dementsprechend erhält man, wenn man an Stelle von NH₄Cl Methylammoniumchlorid verwendet, Cl₃P=N-CH₃.

Cl₃P=N-POCL₂ (II) ist ebenso wie das Kation von I resonanzstabilisiert und entsteht sowohl bei der Reaktion von I mit SO₂ wie auch bei der Umsetzung der Amide der Phosphorsäure (z. B. von OP(NH₂)₃) mit PCl₅ oder der Reaktion von Hydroxylamin-Salzen mit PCl₅ und PCl₃. Das kernmagnetische Resonanzspektrum von II zeigt zwei Dubletts gleicher Intensität, wie sie zwei miteinander koppelnden, chemisch nicht äquivalenten P-Atomen der Koordinationszahl 4 entsprechen. Das gleiche Spektrum erhält man, wenn man das als P₄O₄Cl₁₀ in der Literatur beschriebene Produkt der Reaktion zwischen N₂O₄ und PCl₃ untersucht. Tatsächlich erweist sich dieses Reaktionsprodukt als stickstoffhaltig und identisch mit II. Die Entstehung von II aus PCl₃ und N₂O₄ kann durch eine Folge von Reaktionen gedeutet werden, die denen prinzipiell analog sind, die beim Bleikammerprozeß eine Rolle spielen. [VB 450]