

Tabelle 1. Eigenschaften der Aminopeptidasen I–III.

| | AP I | AP II | AP III |
|---|-------------|------------|------------|
| Molgewicht [a] | ca. 150 000 | ca. 70 000 | ca. 80 000 |
| Michaelis-Konstante K_m (60 °C, Leu-Gly) (mmol/l) | 95 | 37 | 4 |
| Aktivierungsenergie [b] (kcal/mol) | 16,3 | 16,3 | |
| Temperaturoptimum [b] (°C) | 90 | 60 | 60 |
| Thermostabilität [c] (% der Ausgangsaktivität nach 3 min 18 min 120 min bei 80 °C) | | | |
| | | 64 | 81 |
| | 120 | 35 | 54 |
| | 120 | 0 | 0 |

[a] Bestimmt durch Gelfiltration, Sephadex G-200, 0,05 M Tris-HCl-Puffer, pH = 7,2, 10^{-3} M Co^{2+} .

[b] Bestimmt durch Hydrolyse einer 0,0075–0,06 M Leu-Gly-Lösung (AP I und AP II) bzw. einer 0,0002–0,002 M Leu-Gly-Lösung (AP III) (0,05 M Tris-HCl-Puffer, pH = 7,2, 10^{-3} M Co^{2+} . Inkubationszeit: 10 min bei 20, 40, 60, 80, 90 °C).

[c] Bestimmt durch Hydrolyse einer 0,06 M Leu-Gly-Lösung, 0,05 M Tris-HCl-Puffer, pH = 7,2, 10^{-3} M Co^{2+} . Inkubationszeit: 10 min bei 65 °C (AP I) oder 37 °C (AP II und III).

AP I hat eine spezifische Aktivität von 1000 Einheiten $\text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, wenn man die Einheit definiert als Hydrolyse von 1 μmol Substrat/min. Die molekulare Aktivität beträgt $150\,000 \text{ mol} \cdot (\text{mol Enzym}^{-1}) \cdot \text{min}^{-1}$. Beide Aktivitäten wurden bestimmt durch Hydrolyse einer 0,045 M Lösung von Gly-Leu-Tyr in 0,05 M Tris-HCl-Puffer, pH = 7,2, 10^{-3} M Co^{2+} bei 65 °C.

Tabelle 2. Substratspezifitäten (Substratkonz.: 0,045 M, 65 °C, 0,05 M Tris-HCl-Puffer, pH = 7,2, 0,001 M Co^{2+}). Die Zahlen (außer in der Spalte C_1) bedeuten % Hydrolyse/5 min.

| Peptid | AP I | C_1 [a] | AP II | AP III |
|-------------|------|-----------|-------|--------|
| Leu-Gly | 16 | 30 | 1,6 | 1,6 |
| Gly-Leu | 0,8 | 1,4 | 0,1 | 0,09 |
| Leu-amid | 5 | 8,8 | 9 | 1,2 |
| Leu-Gly-Gly | 30 | 50 | 25 | 80 |
| Gly-Leu-Tyr | 36 | 77 | 8 | 18 |
| Pro-Tyr-Lys | 3,2 | 5,6 | 2,7 | 25 |
| Glu-Ala-Ala | 5,5 | 9,8 | 1,2 | 1,7 |
| Lys-Tyr-Glu | 1,5 | 2,6 | 1,3 | 24 |

[a] $C_1 = k_1/E$; k_1 = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 1. Ordnung; E = Proteinkonz. (mg N/ml) bei Annahme eines Stickstoffgehaltes im Protein von 15 %.

AP I wurde durch wiederholte Chromatographie in 0,05 M Tris-HCl-Puffer (10^{-3} M Co^{2+}) an Sephadex G-150 und DEAE-Sephadex A-50, AP II und III durch wiederholte Chromatographie an Sephadex G-100 und DEAE-Sephadex gereinigt. In der Polyacrylamidgel-Elektrophorese^[4] (pH = 8,9, 45 min) sind AP I, AP II und AP III einheitlich. Erste Versuche in der Ultrazentrifuge ergaben für AP I: $S_{20} = 2,80 \times 10^{-13}$ und $D_{20} = 1,8 \times 10^{-7} \pm 0,16$ (symmetrische Bande). Daraus geht hervor, daß AP I in Lösung als stark hydratisiertes oder sehr langgestrecktes Molekül vorliegt. AP I ist stabil in 8 M Harnstoff-Lösung, wird aber durch wasserstoffbrücken-spaltende Reagentien, wie Ameisensäure oder LiBr, inaktiviert und in Bruchstücke gespalten (Gelelektrophorese).

Alle drei Enzyme findet man schon zu Beginn der log-Phase der Wachstumskurve der Bakterien sowohl in der Zelle als auch im Kulturmedium. Die Ausbeute an Enzym ist am Ende der log-Phase und in der stationären Phase (24–30 Std.) maximal. AP I, AP II und AP III sind in den verschiedenen Stämmen von *Bacillus stearothermophilus* in unterschiedlichen Mengen vorhanden. Obligate thermophile Stämme (Temperaturoptimum 55 °C, kein Wachstum bei 37 °C) produzierten viel AP I und AP II und wenig AP III, während obligate mesophile Stämme (Temperaturoptimum 37 °C, kein Wachstum bei 55 °C) viel AP III und sehr wenig AP I und AP II enthalten. Fakultative Stämme (Wachstum bei 37 °C und 55 °C) können die drei Aminopeptidasen in vergleichbarer Menge enthalten.

Zur Gewinnung des Enzym-Rohgemisches wurden die Bakterien mit Ultraschall oder in der Sandmühle aufgeschlossen. Lysozymbehandlung setzte nur AP II und AP III frei, AP I scheint stärker an Zellmembranen gebunden zu sein. Aus dem Kulturmedium wurden die Aminopeptidasen durch Adsorption an DEAE-Sephadex (pH = 7,2) und Eluierung mit 1 M NaCl-Lösung (0,05 M Tris-HCl-Puffer, pH = 7,2, 10^{-3} M Co^{2+}) gewonnen.

Eingegangen am 7. Juli und 8. August 1967

[Z 582]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Zuber und Dr. G. Roncari
Laboratorium für Molekularbiologie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule
CH-8006 Zürich (Schweiz), Universitätsstraße 6

[1] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekt No. 3426).

[2] ATCC 7953, 7954; NCIB 8924, 8157, 8920, 8222.

[3] E. L. Smith u. D. H. Spackman, J. biol. Chemistry 212, 271 (1955).

[4] B. J. Davis, Ann. New York Acad. Sci. 121, 404 (1964).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

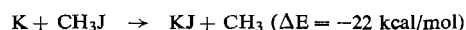
Molekularstrahl-Streuexperimente zur Untersuchung der Reaktion von Kalium mit Methyljodid, Bromwasserstoff und Brom

Von J. P. Toennies[*]

Untersuchungen über die Kinetik von Reaktionen in der Gasphase haben in den letzten Jahren durch neue theoretische und experimentelle Entwicklungen starke Impulse erhalten. Besonders interessant sind Arbeiten zur Ermittlung reaktiver Stoßquerschnitte durch Streuexperimente mit gekreuzten Molekularstrahlen. In der Theorie der chemischen Reaktionen nehmen die reaktiven Querschnitte eine zentrale Stellung ein, weil sie vom Wechselwirkungspotential zwischen

allen an der Reaktion beteiligten Atomen abhängen und damit die einzigen Meßgrößen sind, die Auskunft über das Potential geben. Der Zusammenhang zwischen Potential und Querschnitt wird mit Hilfe von klassischen Trajektorien-Rechnungen hergestellt. Außerdem können aus reaktiven Querschnitten Reaktionskonstanten direkt berechnet werden. Die aus Molekularstrahl-Streuexperimenten gewonnenen Querschnitte ermöglichen also zum erstenmal die Untersuchung der Zusammenhänge zwischen dem Wechselwirkungspotential und der Reaktionskonstante.

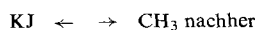
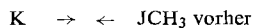
Aus experimentellen Gründen konnten in den in USA von Datz, Herschbach und Bernstein durchgeführten Molekularstrahl-Streuexperimenten bis jetzt nur Reaktionen untersucht werden, an denen mindestens ein Alkaliatom (M) beteiligt ist. Die exotherme Reaktion



[*] Doz. Dr. J. P. Toennies
Physikalisches Institut der Universität
53 Bonn, Nußallee 12

ist sowohl mit der Molekularstrahl-Methode als auch in neuester Zeit eingehend theoretisch mit der Trajektorien-Methode untersucht worden.

Die Winkelverteilung des gebildeten KJ deutet darauf hin, daß die Reaktion hauptsächlich bei zentralen Stößen eintritt, bei denen das K-Atom unter Einfang des J-Atoms rückwärts reflektiert wird. Der Stoßprozeß kann also durch folgendes Diagramm beschrieben werden:



Die beobachtete Rückwärtsstreuung läßt auf eine kurze Reaktionszeit ($\tau < 10^{-12}$ sec) schließen, so daß die Reaktion nicht über einen aktivierten Komplex, wie er in der Eyringschen Theorie postuliert wird, verläuft. Die Geschwindigkeit des KJ zeigt, daß der größte Teil der Reaktionsenergie zur inneren Anregung des KJ-Moleküls verwendet wird. Ähnliche Ergebnisse sind bei der Reaktion zwischen K und HBr gefunden worden.

Für $K + CH_3J$ haben *Bunker* sowie *Karplus* und Mitarbeiter umfangreiche Trajektorien-Rechnungen durchgeführt. Sie berechneten reaktive Querschnitte für fünf Potentialmodelle. Durch Vergleich der gemessenen Winkel- und Energieverteilungen und des gemessenen Querschnitts mit den entsprechenden theoretischen Größen wurde ein geeignetes Potentialmodell ermittelt. Nach diesem Modell wird die gesamte Reaktionsenergie frei, wenn der Abstand zwischen K und J ungefähr 4 Å beträgt. Damit ist zum ersten Mal für eine Reaktion das Wechselwirkungspotential bestimmt worden.

Das auf diese Weise gefundene Potentialmodell stimmt gut mit der Vorstellung überein, daß ein Elektron vom Kaliumatom zum CH_3J überspringt. $K + JCH_3 \rightarrow K^+ + J^-CH_3 \rightarrow KJ + CH_3$. Die starke Anziehung zwischen den auftretenden Ionen erklärt das Freiwerden der Reaktionsenergie, bevor die Produkte gebildet werden.

Mit diesem Elektronensprung-Mechanismus, der auch bei Reaktionen in flüssiger Phase bekannt ist, hat *M. Polanyi* schon in den dreißiger Jahren die großen Geschwindigkeiten der in Natriumflammen beobachteten Reaktionen vom Typ $M + X_2$ gedeutet. Die Ergebnisse der Molekularstrahl-Untersuchungen stimmen für diesen Reaktionstyp mit dem von *Polanyi* gefundenen Querschnitt gut überein. Die Molekularstrahl-Messungen zeigen außerdem, daß die Produkte bei dieser Reaktion in Vorwärtsrichtung gestreut werden, was auf Grund des großen Querschnitts zu erwarten ist:



[GDCh-Ortsverband Kiel, am 11. Mai 1967] [VB 94]

Oberflächendiffusion und Relaxationszeiten adsorbierter Moleküle

Von *R. Haul* [*]

Aufschlüsse über die Beweglichkeit adsorbierter Moleküle an Festkörperoberflächen wurden mit Hilfe von drei Untersuchungsmethoden gewonnen.

A) Ermittlung von Verweilzeiten aus dem Anlaufvorgang der Molekularströmung adsorbierter Gase durch eine einzelne Kapillare im Ultrahochvakuum bei geringen Oberflächen-Bedeckungsgraden ($\Theta = 0,1$ bis $0,001$ der Monoschicht). Beispiele: Ar, Kr, Xe an Pyrexglas^[1].

B) Ermittlung von Oberflächen-Diffusionskoeffizienten D_s aus Messungen von Adsorptionsgeschwindigkeiten in einer Vielzahl von Poren (Pressling aus Aerosil) und bei größeren Bedeckungsgraden $\Theta = 0,1$ bis $1,5$ mit einer Vakuum-Sorp-

tionswaage. Beispiele: Ar, N_2 und organische Moleküle. Für Benzol und Cyclohexan liegen die D_s -Werte zwischen 15 und $55^\circ C$ in der Größenordnung der Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten ($10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$). Bei allen Temperaturen tritt ein deutliches Maximum bei etwa der halben Monoschicht auf. Beispiele bei $52^\circ C$: Benzol bei $\Theta = 0,4$, $D_s = 2,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$; Cyclohexan bei $\Theta = 0,3$, $2,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$. Dies wird dadurch erklärt, daß die Aktivierungsenergie für die Oberflächendiffusion zunächst stark abnimmt (von etwa 70% der Adsorptionsenergie bei $\Theta \approx 0,1$ auf etwa 40% ($\Theta \approx 0,5$)) und daß entsprechend D_s ansteigt (Auffüllung von „Energie-löchern“). Bei weiterer Erhöhung der Belegungsdichte nimmt die Wahrscheinlichkeit für einen Platzwechsel der adsorbierten Moleküle an der Oberfläche ab und entsprechend sinkt D_s .

C) Ermittlung von Relaxationszeiten aus Messungen mit einem Kernresonanz-Impulsspektrometer an den gleichen Proben, die für D_s -Messungen verwendet wurden. Die Spin-Spin-Relaxationszeiten liegen für Benzol im untersuchten Temperaturbereich zwischen denjenigen des flüssigen (T_2 etwa 50 sec) und des festen Zustandes (T_2 etwa $10 \mu\text{sec}$); für Benzol adsorbiert an Aerosil ($\Theta = 0,68$) bei $-60^\circ C$, $T_2 = 10 \text{ msec}$; bei $+100^\circ C$, $T_2 = 80 \text{ msec}$.

[GDCh-Ortsverband Hamburg, am 25. Mai 1967] [VB 90]

Struktur, Darstellung und Eigenschaften von Cyclopolyphosphinen

Von *L. Maier* [*]

Obwohl im Laufe der letzten Jahre eine große Anzahl aliphatisch substituierter Cyclopolyphosphine bekannt geworden ist, ist von den aromatisch substituierten Cyclopolyphosphinen bisher erst die Phenylverbindung genauer charakterisiert worden^[1]. Das Phenyl-cyclopolyphosphin der Formel $(C_6H_5P)_x$ tritt in verschiedenen Formen auf mit den Schmelzpunkten (A) $150^\circ C$, (B) $190^\circ C$, (C) $252-256^\circ C$ und (D) $262-285^\circ C$. Durch Röntgenstrukturanalyse wurde gezeigt, daß Form A das Pentaphenyl-cyclopentaphosphin ist, in dem die Phosphoratome ein gleichseitiges Fünfeck mit der ungefähren Symmetrie m bilden. Form B tritt in mindestens vier Kristallmodifikationen auf, denen allen die Struktur des Hexaphenyl-cyclohexaphosphins zukommt, in dem die Phosphoratome einen Sechseck in Sesselform bilden. Die Formen C und D zeigen das gleiche Debyeogramm und sind hochkristallin^[2]. Ihre Strukturen sind noch unbekannt.

Abhängig von den Reaktionsbedingungen erhält man auch bei der Umsetzung von $ClC_6H_4PCl_2$ mit $ClC_6H_4PH_2$ drei Chlorphenyl-cyclopolyphosphine der Formel $(ClC_6H_4P)_x$ mit den Schmelzpunkten (A, aus Äther) $191-193^\circ C$, (B aus Benzol) $194-198^\circ C$ und (C, ohne Lösungsmittel) $161-165^\circ C$. Nach der Molekulargewichtsbestimmung in Exalton (kryoskopisch) und Benzol (osmotrisch) besitzt Form (A) fünfgliedrige, Form (B) sechsgliedrige, und Form (C) viergliedrige Phosphorringe.

Von den *o*-Tolyl-Verbindungen, $(o-CH_3C_6H_4P)_x$, sind bis heute zwei Formen isoliert worden mit den Schmelzpunkten (A) $290-299^\circ C$, und (C) $198-202^\circ C$. Form (A) besitzt nach der Molekulargewichtsbestimmung in $CHBr_3$ einen fünfgliedrigen Phosphorring. Form (C) kristallisiert im tetragonalen System, wahrscheinlich Raumgruppe $J \bar{4}$ mit den Parametern $a = b = 12,89$, $c = 7,60 \text{ Å}$. Es sind acht Einheiten $o-CH_3C_6H_4P$ in der Elementarzelle. Obwohl die Möglichkeit, daß C monomer oder dimer ist, noch nicht ausgeschlossen werden kann, ist es doch sehr wahrscheinlich, daß diese Form einen viergliedrigen Phosphorring besitzt.

[GDCh-Ortsverband Unterfranken, am 7. Juli 1967 in Würzburg]

[VB 93]

[*] Dr. L. Maier
Monsanto Research SA
Binzstraße 39
CH-8045 Zürich (Schweiz)

[1] *L. Maier*, Fortschr. chem. Forsch. 8, 1 (1967).

[2] *L. Maier*, Helv. chim. Acta 49, 1119 (1966).

[*] Prof. Dr. R. Haul
Institut für Physikalische Chemie und
Elektrochemie der Technischen Hochschule
3 Hannover, Callinstraße 46

[1] *R. Haul u. B. Gottwald*, Surface Science 4, 321, 334 (1966).