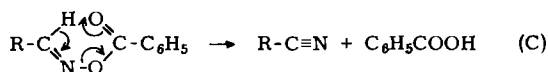


Da die Geschwindigkeit des Zerfalls (C) mit der kinetischen Methin-Acidität zusammenhängt, kann die Halbwertszeit $t_{1/2}$ als Maß für diese dienen (Tabelle 2).



Rasche Enzymaktivierung tritt also nur dann ein, wenn Nucleophilie des Oximat-Anions und Acidität des Methinprotons eine Mindestgröße haben.

Eingegangen am 31. Januar 1972 [Z 595]

- [1] J. B. Wilson u. S. Ginsburg, *Biochim. Biophys. Acta* **18**, 168 (1955).
[2] A. Lüttringhaus u. I. Hagedorn, *Arzneimittel-Forsch.* **14**, 1 (1964);
W. D. Erdmann u. H. Engelhard, *ibid.* **14**, 5 (1964).

- [3] C. Fest u. K.-J. Schmidt in R. Wegler: *Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel*. Springer-Verlag, Heidelberg 1970. S. 363 u. 411.
[4] I. Hagedorn, W. H. Gündel u. K. Schoene, *Arzneimittel-Forsch.* **19**, 603 (1969).
[5] H. P. Lorenz, Diplom-Arbeit, Universität Freiburg 1970.
[6] Die Werte ermittelte Prof. W. D. Erdmann, Toxikologisches Institut der Universität Göttingen, als maximal erzielbare Enzymaktivität (%) nach Zusatz des Reaktivators zu einer durch Diisopropyl-fluorophosphat (DFP, 1×10^{-6} mol/Liter) vollständig blockierten AChE.
[7] Die Methode von A. Albert u. E. P. Serjeant (*Ionization Constants of Acids and Bases*, Methuen, London 1962) wurde modifiziert [8].
[8] I. Stark, Dissertation, Universität Freiburg 1971.
[9] W. Hohler, Diplom-Arbeit, Universität Freiburg 1969.
[10] I. Stark, Diplom-Arbeit, Universität Freiburg 1968.
[11] Der pK_a -Wert ergibt sich aus $\text{pK}_{a1} = 7.54$ und $\text{pK}_{a2} = 8.12$. Beide Oximgruppen der symmetrisch gebauten Verbindung sind im chemischen Charakter gleich, die Nucleophilie ihrer Anionen entspricht der eines Monoxims mit $\text{pK}_a = 7.80$.
[12] K. Schoene, Dissertation, Universität Freiburg 1967.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Makromolekulares Kolloquium

Das Makromolekulare Kolloquium – veranstaltet vom Institut für makromolekulare Chemie der Universität Freiburg – fand vom 2. bis 4. März 1972 in Freiburg statt.

Aus den Vorträgen:

Fehler bei der Ermittlung von engen und breiten Molekulargewichtsverteilungen mit der Gelpermeationschromatographie und ihre mögliche Elimination

Von K. C. Berger^[*]

Exakt bestimmte Molekulargewichtsverteilungen sind außerordentlich informativ über den Bildungsprozeß eines Polymeren und daher ein wichtiges Hilfsmittel für kinetische Untersuchungen. Um zu sicheren Aussagen zu kommen, ist es jedoch notwendig, mögliche Fehler der Methode zu erkennen und zu eliminieren. Diesem Ziel dienen die im folgenden beschriebenen Versuche.

Die gelchromatographische Elutionskurve entsteht durch eine Überlagerung von Strömungsdispersion und Auftrennung nach Polymolekularität. Fängt man deshalb bei der Elution Fraktionen auf und gibt sie erneut in den Gelchromatographen, lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden: Alle Fraktionen haben jetzt das gleiche Elutionsvolumen; dann war die ursprüngliche Elutionskurve nur durch Strömungsdispersion bedingt. Oder aber alle Fraktionen haben das Elutionsvolumen, bei dem sie aufgefangen wurden; dann war die ursprüngliche Elutionskurve nur durch die Auftrennung nach Polymolekularität gegeben. Die praktisch vorkommenden Ergebnisse liegen zwischen diesen Grenzfällen. Besonders anschaulich wird der Sachverhalt bei trimodalen Verteilungen, wie sie bei der anionischen Polymerisation von Styrol entstehen können.

[*] Dr. K. C. Berger
Institut für physikalische Chemie der Universität
65 Mainz, Jakob-Welder-Weg 15

Wichtig ist der Fall der reinen Strömungsdispersion: Sie betrifft bei oben geschilderter Versuchsdurchführung das System Lösungsmittel-Polymerlösung-Lösungsmittel. Hingegen läßt sich die Strömungsdispersion im System Polymerlösung-Polymerlösung-Polymerlösung – die bei breiten Molekulargewichtsverteilungen den mittleren Teil der Elutionskurve beeinflusst – bequem mit radioaktiv markierten Polymeren messen, wie die Versuche zeigten.

Legt man diese Messungen zugrunde, ist das mathematische Konzept zur Bestimmung von Molekulargewichtsverteilungen aus gelchromatographischen Elutionskurven klar umrissen.

Phasenumwandlungen in Polymeren

Von S. Blasenbrey †, A. Baumgärtner (Vortr.), W. Dollhopf und W. Pechhold^[*]

Ausgehend von einem defektfreien Bündel aus Makromolekülen (Idealkristall) erhält man den Realkristall durch Einführen stabiler Defekte (Kinken, Torsionsfehler, Jogs und Falten), die mit den intra- und intermolekularen Potentialen verträglich sind. Die kooperativ-statistische Behandlung dieses Bündels zeigt unter gewissen Voraussetzungen eine Phasenumwandlung 1. Ordnung, die sich durch eine sprunghafte Änderung der Defektkonzentrationen auszeichnet. Am Beispiel Polyäthylen können die Umwandlungsdaten (T_m , ΔH_m , ΔV_m), der Ausdehnungskoeffizient und die Kompressibilität der Schmelze samt deren Druckabhängigkeiten quantitativ erklärt werden. Die berechnete Nahordnung im Bündelmodell steht im Einklang

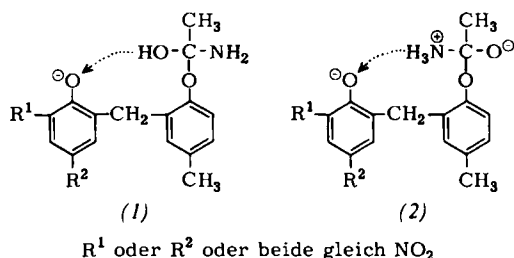
[*] Dr. S. Blasenbrey †, A. Baumgärtner, W. Dollhopf und Prof. Dr. W. Pechhold
Universität Ulm, Abteilung für Experimentelle Physik II
7 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 35

mit Röntgen- und Elektronenbeugungsergebnissen für die Polyäthylen-Schmelze. Für Polyäthylenterephthalat werden Umwandlungsdaten mitgeteilt und im Bündelmodell diskutiert.

Der Einfluß benachbarter Grundbausteine auf die Ammonolyse von Essigsäureestern phenolischer Mehrkernverbindungen

Von V. Böhmer (Vortr.), K. Wörsdörfer und H. Kämmerer^[*]

Mit Essigsäure veresterte phenolische Zweikernverbindungen, die einen Nitrophenolbaustein enthalten, zeigen an der Esterbindung dieses Bausteins eine ähnliche Reaktivität wie einkernige Nitrophenylester. Die Esterbindung wird z. B. durch Ammoniak leicht gespalten. Bei 2,2'-Dihydroxy-diphenylmethan-Derivaten wird jedoch durch Ammoniak auch die Esterbindung in dem Baustein gespalten, der keine Nitrogruppe trägt, obwohl unter sonst gleichen Bedingungen Esterbindungen in Zweikernverbindungen, die gar keine Nitrogruppe besitzen, nicht angegriffen werden.



Die zweite Acetylgruppe wird jedoch bei 2,4'- und 4,4'-Dihydroxy-diphenylmethan-Derivaten praktisch nicht und bei 4,2'-Dihydroxy-diphenylmethan-Derivaten nur äußerst langsam abgespalten. Die Nitrogruppe befindet sich jeweils im ersten, hier mit „nicht gestrichenen“ Ziffern bezeichneten Kern. Diese Ergebnisse lassen sich erklären, wenn man annimmt, daß bei der Ammonolyse der zweiten Acetylgruppe im Grundbaustein ohne Nitrogruppe die Abspaltung eines Protons aus der Zwischenverbindung (1) oder (2) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Diese Abspaltung erfolgt intramolekular unter Einwirkung der Phenolatgruppe des benachbarten und schon verseiften Bausteins. Eine hierfür günstige räumliche Anordnung ist nur bei 2,2'-Dihydroxy-diphenylmethan-Derivaten möglich. Jedoch wirkt sich der Einfluß der ersten Phenolatgruppe, vermutlich über intramolekulare Wasserstoffbrücken, auch auf einen dritten Phenolbaustein aus, wenn er ebenfalls über eine Methylenbrücke in *ortho*-Stellung zur phenolischen OH-Gruppe verknüpft ist.

[*] Dr. V. Böhmer, K. Wörsdörfer und Prof. Dr. H. Kämmerer
Organisch-Chemisches Institut der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20

Bildung, Struktur und Funktion der Bakteriengeißeln (Flagella)

Von W. Bode^[*]

Die meisten Bakterien benutzen für ihre aktive Bewegung dünne, oft sehr lange, schraubenartige Filamente. Diese

[*] Dr. W. Bode
Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung
8 München 2, Schillerstraße 46

Flagella erscheinen bei elektronenmikroskopischer Betrachtung als sinusförmige Wellen mit konstanter und typischer „Wellenlänge“. Neben beweglichen Bakterien mit „normalen“ Flagella sind auch unbewegliche Mutanten mit engschraubigen oder auch völlig geraden Flagella beobachtet worden. Das helicale Hauptfilament ist durch nichtkovalente Bindungen aus identischen Untereinheiten, dem Protein Flagellin, aufgebaut, dessen Molekulargewicht etwa 40000 beträgt. Das isolierte, gelöste Flagellin verhält sich hydrodynamisch und aufgrund seiner Röntgen-Kleinwinkelstreuung wie ein sehr gestrecktes Teilchen.

Unter geeigneten Bedingungen kann das Flagellin *in vitro* in einem kooperativen self-assembly-Prozeß zu Filamenten aggregieren, die elektronenmikroskopisch und röntgenographisch nicht von intakten Flagella zu unterscheiden sind. Über das Wachstum der Flagella *in vivo* liegen widersprüchliche Untersuchungsergebnisse vor.

Es sind mehrere Flagellamodelle entwickelt worden, bei denen das Flagellin die morphologische Untereinheit bildet. Danach sind in den Flagella die Flagellinmoleküle in mehreren longitudinalen Strängen angeordnet, die wiederum einen mehr oder weniger hohlen Zylinder bilden. Wie einfache Symmetrieüberlegungen zeigen, können die einzelnen Flagellinprotomeren wegen der überhelicalen Struktur der Bakterienflagella nicht völlig identische Positionen im Flagellum einnehmen. Nach Klug könnten zwei verschiedene, miteinander konkurrierende Arten von Bindungen zwischen den Protomeren geknüpft werden, wodurch der an sich gerade Flagellumtubus zu einer gespannten Helix deformiert würde. Nach Asakura könnten die Protomeren innerhalb eines Flagellums in zwei verschiedenen langen Konformationszuständen vorliegen und dadurch dem Flagellum je nach Besetzungsverhältnis verschiedene enge Schraubenformen aufzwingen. Damit können auch *in vivo* und *in vitro* beobachtete Übergänge zwischen verschiedenen steilen Helices gedeutet werden.

Bei genügend hoher Kooperativität zwischen den Protomeren innerhalb der longitudinalen Reihen könnte von der Basalmembran aus ein umlaufender Austausch des Bindungs- und Konformationsmusters induziert werden, was zu einer Rotations- oder auch Federbewegung führen würde.

Mischungen von Polymeren verschiedener Taktizität mit Schmelzpunktsmaximum

Von W. Borchard (Vortr.), G. Rehage und E.-P. Uerpmann^[*]

Ausgehend von früheren Untersuchungen, in denen die Assoziation von Polymethylmethacrylatgemischen verschiedener Taktizitäten in Lösungen als Kristallisation gedeutet wurde, konnte das isobare Schmelzdiagramm von isotaktischem und syndiotaktischem Polymethylmethacrylat (PMMA), deren Mischungen aus Lösungen erhalten wurden, gemessen werden. Die aufgrund von kalorimetrischen und mikroskopischen Messungen ermittelte Liquiduskurve weist ein Schmelzpunktsmaximum auf, das ca. 30°C über dem Schmelzpunkt der syndiotaktischen Komponente liegt. Die Lage der „Soliduskurve“ ist stark von den Kristallisationsbedingungen abhängig.

Die Besonderheiten des Schmelzdiagramms aus hochmolekularen Komponenten werden im Vergleich zu dem eines

[*] Dr. W. Borchard, Prof. Dr. G. Rehage und E.-P. Uerpmann
Physikalisch-Chemisches Institut
der Technischen Universität Clausthal
3392 Clausthal-Zellerfeld, Adolf-Römer-Straße 2A