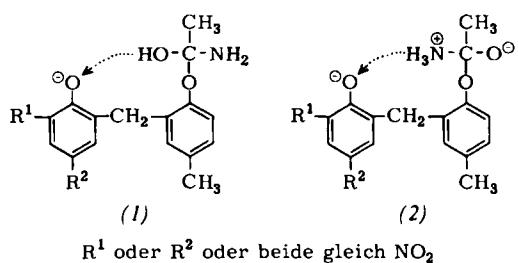


mit Röntgen- und Elektronenbeugungsergebnissen für die Polyäthylen-Schmelze. Für Polyäthylenterephthalat werden Umwandlungsdaten mitgeteilt und im Bündelmodell diskutiert.

Der Einfluß benachbarter Grundbausteine auf die Ammonolyse von Essigsäureestern phenolischer Mehrkernverbindungen

Von V. Böhmer (Vortr.), K. Wörsdörfer und H. Kämmerer^[1]

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 Be- trachtung als sinusförmige Wellen mit konstanter und typi- scher „Wellenlänge“. Neben beweglichen Bakterien mit „normalen“ Flagella sind auch unbewegliche Mutanten mit engschaubigen oder auch völlig geraden Flagella be- obachtet worden. Das helicale Hauptfilament ist durch nichtkovalente Bindungen aus identischen Untereinhei- ten, 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 Symmetrievergleichungen 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 verschieden langen Konformationszuständen vorliegen und dadurch dem Flagellum je nach Besetzungsverhältnis verschieden 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*^[1]

Ausgehend von früheren Untersuchungen, in denen die Assoziation von Polymethylmethacrylatgemischen verschiedener Taktizitäten in Lösungen als Kristallisation ge deutet 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 2 A

binären, niedrigmolekularen Systems mit Mischkristallbildung diskutiert.

Die bei konstanter Lösungsmittelkonzentration ermittelte Dichte von ternären Lösungen aus isotaktischem und syndiotaktischem PMMA in Toluol zeigt bei Temperaturen unterhalb der Liquidusfläche ein Maximum, das mit der Mischkristallbildung im Einklang steht.

Über den Einfluß der N-Acylierung auf Raumstruktur und Eigenschaften des Insulins

Von D. Brandenburg (Vortr.), H.-G. Gattner und A. Wollmer^[1]

Einheitliche mono-, di- und trisubstituierte Derivate des Rinderinsulins wurden durch Einführung aliphatischer Acylgruppen an den primären Aminogruppen z.B. mit *p*-Nitrophenylacetat in Dimethylsulfoxid/Triäthylamin oder Essigsäureanhydrid sowie Bernsteinsäureanhydrid in wäßriger Lösung und anschließende Ionenaustauschchromatographie gewonnen.

Messungen des Circulardichroismus bei pH=8 zeigen, daß die Raumstruktur des Insulins durch Acetylierung von Phenylalanin^{B1} oder Lysin^{B29} nur geringfügig, durch Substitution von Glycin^{A1} dagegen deutlich verändert wird. Im Einklang mit den CD-Daten wurde für alle Derivate mit acetylierter Glycin-Aminogruppe *in vitro* eine auf 30–50% verringerte biologische Aktivität (Fettzelltest, J. Gliemann, Kopenhagen) gefunden; auch die immunologische Reaktivität (H. A. Ooms, Brüssel) ist herabgesetzt. In vivo (Blutzuckersenkung in der Ratte, W. Puls, Wuppertal-Elberfeld) wird volle Insulinwirksamkeit gefunden (vgl. [1]).

Aus Kristallisierungs- und Gelfiltrationsversuchen in Gegenwart von Zink geht hervor, daß die Aggregation unter Zinkbindung bei Triacetylinsulin besonders erschwert ist.

Die Versuchsergebnisse werden im Hinblick auf das Modell der Insulinstruktur^[2] diskutiert.

[*] Dr. D. Brandenburg und Dr. H.-G. Gattner
Deutsches Wollforschungsinstitut
an der Technischen Hochschule
51 Aachen, Veltmanplatz 8

Dr. A. Wollmer
Abteilung Physiologische Chemie der Technischen Hochschule
51 Aachen, Alter Maastrichter Weg 1

[1] D. G. Lindsay u. S. Shall, Biochem. J. 121, 731 (1971).

[2] M. J. Adams, T. L. Blundell, E. N. Baker, E. J. Dodson, G. G. Dodson, M. M. Harding, D. C. Hodgkin, B. Rimmer, S. Sheat u. M. Vijayan, Nature 224, 491 (1969).

Zur Trübungtitration Polymerer

Von H.-J. Cantow (Vortr.), M. Kowalski und S. Krozer^[1]

Bei der üblichen Trübungtitration ist das Meßergebnis stets von der Geschwindigkeit der Fällungsmittelzugabe abhängig, denn der relativ langsame Keimwachstumsprozeß verzerrt die Titrationskurve gegenüber der bei stufenweiser Zugabe erhältlichen Gleichgewichtskurve. Der eine von uns erreichte eine wesentlich bessere Trennung nach Molekulargewichten durch eine sich der Fälltitration an-

[*] Prof. Dr. H.-J. Cantow, Dipl.-Chem. M. Kowalski und Prof. Dr. S. Krozer [**]
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

[**] Ständige Adresse: Haifa (Israel)

schließende Lösetitration^[11], denn die Auflösung von unter geeigneten Bedingungen ausgefällten Teilchen erfolgt wesentlich schneller als die Phasenbildung bei der Fällung.

Es wird zunächst über Fortschritte bei der Lösetitration von Homopolymeren (anionischen Polystyrolen) berichtet. Dazu wurde das Trübungsphotometer^[2] durch eine Vorrichtung zur automatischen Korrektur des Verdünnungseffektes ergänzt. Mit dieser Anordnung konnten z. B. bei einer Mischung von drei Präparaten mit mittleren Molekulargewichten von 0.982×10^5 , 4.11×10^5 und 18.0×10^5 alle drei Maxima einwandfrei erhalten werden. Dabei gelang der Nachweis der Löslichkeitsbeeinflussung der Komponenten durch Vergleich mit den Lösekuren der Einzelpräparate.

Des weiteren wird referiert über erste Versuche, die Molekulargewichtsverteilung und chemische Verteilung von Copolymeren durch Trübungtitration zu ermitteln. Dies ist weder bei Fäll- noch bei Lösetitration ohne weiteres möglich, denn bestimmt für die Streuintensität pro Masseneinheit des ausfallenden Polymeren sind die Teilchengrößen und das – von präferentieller Solvatation in der Regel mitbeeinflußte – Brechungssinkrement der Geltröpfchen im Gemisch. Liegen nun chemisch uneinheitliche Copolymerne aus Grundbausteinen mit unterschiedlichem Brechungssinkrement vor, so gelingt die Analyse auf Molekulargewichtsverteilung und chemische Verteilung hin nicht, weil das Produkt aus dem Brechungssinkrement und der Masse des jeweils ausfallenden Anteils den Streueffekt bestimmt.

Wir haben versucht, diese Analyse von Copolymeren unter Ausnutzung der Tatsache zu realisieren, daß die ausgefällten Geltröpfchen – gewöhnlich negative – Ladungen tragen. Sie wandern also in einem starken elektrischen Feld und scheiden sich an der Anode ab^[3]. Deshalb modifizierten wir das Trübungtitrationsgerät derart, daß in der Meßküvette zusätzlich geeignet ausgebildete Elektroden angebracht wurden.

Die Titration geschieht in der Weise, daß nacheinander kleine Portionen Fällungsmittel zur Lösung gegeben werden und die nach jeder Fällungsmittelzugabe ausfallenden Geltröpfchen durch Einschalten einer Hochspannungsquelle auf der Anode niedergeschlagen werden. Der Abscheidungsprozeß dauert nur wenige Minuten. Das Polymer wird dann abgelöst und spektralphotometrisch auf die chemische Zusammensetzung hin untersucht. Erste Versuche – zunächst an Gemischen von Polystyrol und Polymethylmethacrylaten – zeigten, daß das Verfahren praktikabel ist.

Eine weitere konstruktive Änderung am Photometer wird die Analyse auf die chemische Heterogenität hin ermöglichen, ohne daß das Präzipitat an der Elektrode nach jeder Titrationsstufe abgelöst werden muß: Im Primärstrahl, hinter der Küvette, wird ein Photomultiplier angeordnet, mit dessen Hilfe in einem geeigneten Spektralbereich die Zunahme der Durchlässigkeit infolge der Abscheidung der einen – absorbierenden – Komponente im Copolymeren registriert werden kann. Gleichzeitige Auswertung von Streulicht und konsumptiver Absorption ermöglichen dann Aussagen über molekulare und chemische Heterogenität.

[1] H.-J. Cantow, Makromolekulares Kolloquium Freiburg 1964; Angew. Chem. 76, 350 (1964); H.-J. Cantow in M. J. R. Cantow: Polymer Fractionation. Academic Press, New York 1967, S. 233.

[2] Für das Photometer zur Trübungtitration danken wir den Chemischen Werken Hüls AG, Marl.

[3] S. Krozer u. A. Pastusiak, Kolloidny Zh. 18, 239 (1966).