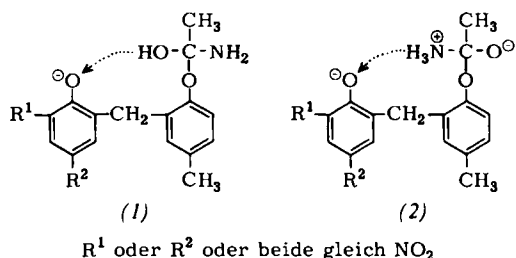


mit Röntgen- und Elektronenbeugungsergebnissen für die Polyäthylen-Schmelze. Für Polyäthylenterephthalat werden Umwandlungsdaten mitgeteilt und im Bündelmodell diskutiert.

### Der Einfluß benachbarter Grundbausteine auf die Ammonolyse von Essigsäureestern phenolischer Mehrkernverbindungen

Von V. Böhmer (Vortr.), K. Wörsdörfer und H. Kämmerer<sup>[\*]</sup>

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<sup>[\*]</sup>

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<sup>[\*]</sup>

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

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<sup>[\*]</sup>

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 Circular dichroismus bei pH = 8 zeigen, daß die Raumstruktur des Insulins durch Acetylierung von Phenylalanin<sup>B1</sup> oder Lysin<sup>B29</sup> nur geringfügig, durch Substitution von Glycin<sup>A1</sup> 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 Kristallisations- und Gelfiltrationsversuchen in Gegenwart von Zink geht hervor, daß die Aggregation unter Zinkbindung bei Triacetylinulin besonders erschwert ist.

Die Versuchsergebnisse werden im Hinblick auf das Modell der Insulinstruktur<sup>[2]</sup> 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 Trübungstitration Polymerer

Von H.-J. Cantow (Vortr.), M. Kowalski und S. Krozer<sup>[\*]</sup>

Bei der üblichen Trübungstitration 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-

schließende Lösetitration<sup>[1]</sup>, denn die Auflösung von unter geeigneten Bedingungen ausgefallenen 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<sup>[2]</sup> 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  $0,982 \times 10^5$ ,  $4,11 \times 10^5$  und  $18,0 \times 10^5$  alle drei Maxima einwandfrei erhalten werden. Dabei gelang der Nachweis der Löslichkeitsbeeinflussung der Komponenten durch Vergleich mit den Lösekurven der Einzelpräparate.

Des weiteren wird referiert über erste Versuche, die Molekulargewichtsverteilung und chemische Verteilung von Copolymeren durch Trübungstitration zu ermitteln. Dies ist weder bei Fäll- noch bei Lösetitration ohne weiteres möglich, denn bestimmend für die Streuintensität pro Masseneinheit des ausfallenden Polymeren sind die Teilchengrößen und das – von präferentieller Solvation in der Regel mitbeeinflusste – Brechungsinkrement der Geltröpfchen im Gemisch. Liegen nun chemisch uneinheitliche Copolymere aus Grundbausteinen mit unterschiedlichem Brechungsindex vor, so gelingt die Analyse auf Molekulargewichtsverteilung und chemische Verteilung hin nicht, weil das Produkt aus dem Brechungsinkrement 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 ausgefallenen Geltröpfchen – gewöhnlich negative – Ladungen tragen. Sie wandern also in einem starken elektrischen Feld und scheiden sich an der Anode ab<sup>[3]</sup>. Deshalb modifizierten wir das Trübungstitrationsgerät 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.

[\*] 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)

[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 Trübungstitration danken wir den Chemischen Werken Hüls AG, Marl.

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