

wegen der gesetzmäßig unbekannten Hydrodynamik nicht bekannt. Unter solchen Bedingungen ist die Erfassung des Grenzflächenvorganges von der Realisierung eines Strömungszustandes abhängig, bei dem der Stoffaustausch vom Strömungszustand unabhängig, also mit Maximalgeschwindigkeit und damit reaktionskontrolliert abläuft.

Im folgenden werden Beispiele für die Erfassung der Reaktionen an ruhenden und turbulent strömenden Phasen aus unserem Laboratorium gegeben. Die Grenzflächenreaktion bei der physikalischen Absorption eines Gases konnte erstmals für den Sauerstoff- und Stickstoffübergang in einen Wasserfilm, der an einer horizontal gelagerten, teilweise ins Absorptionsbad eintauchenden Walze kontinuierlich neu gebildet wurde, erfaßt werden^[1]. Durch die mit dieser Methode realisierbaren Kontaktzeiten bis zu 10^{-4} s wurden die entsprechenden Grenzflächenreaktionen zugänglich. Die Stoßausbeutfaktoren liegen für die Stickstoff- und Sauerstoffreaktion mit Wasser bei $\alpha = 10^{-4}$. Die Grenzflächenreaktion zwischen Kohlendioxid und Wasser ist dagegen zu schnell, um mit der genannten Methode verfolgt werden zu können.

Die Realisierung eines vom Strömungszustand unabhängigen und daher reaktionsregulierten Stoffüberganges gelang im System Propionsäure/Wasser/Tetrachlorkohlenstoff in einer eigens dazu entwickelten Strömungsapparatur^[2]. Die resultierenden kinetischen Daten sind plausibel, wenn man die Grenzflächenreaktion beim Übertreten einer Carbonsäure als Folge mindestens dreier Einzelschritte formuliert^[3]. Für den Grenzflächendurchtritt aus Wasser in Tetrachlorkohlenstoff sind dies: 1. Adsorption der im Wasser monomer vorliegenden Carbonsäuremoleküle; 2. Dimerisierung der adsorbierten Monomeren; 3. Desorption der Dimeren in die CCl_4 -Phase. Beim Durchtritt in entgegengesetzter Richtung laufen die gleichen Prozesse in umgekehrter Reihenfolge ab.

Als Stütze dieser Interpretation dient die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Länge der Fettsäurereste. Der Verlauf dieser Kurve entspricht quantitativ gesicherten Adsorptionsphänomenen.

[GDCh-Ortsverband Nordwürttemberg, am 9. Januar 1969 in Stuttgart] [VB 194]

[1] H. Fürst u. W. Nitsch, unveröffentlicht.

[2] W. Nitsch u. K. Matschke, Chemie-Ing.-Techn. 40, 625 (1968).

[3] W. Nitsch, Chemie-Ing.-Techn. 38, 525 (1966).

Cyclisierung ungesättigter Fettsäuren

Von V. Wolf^[*]

Die Cyclisierung von 9,12,15-*e,e,c*- (Linolensäure), von 9,12,15-*t,t,t*- (Linolenelaidinsäure), von 9,11,13-*c,t,t*- (α -Eläostearinsäure) und von 9,11,13-*t,t,t*-Octadecatriencarbonsäure (β -Eläostearinsäure) in alkalischer Diäthylenglykol-Lösung wurde bei 180–220 °C untersucht. In einer durch Alkali verursachten ionischen Reaktion tritt Allylumlagerung der nicht konjugierten Säuren ein, während *cis-trans*-Umlagerung sowie Doppelbindungsverschiebung in vorhandenen oder gebildeten Systemen mit zwei oder drei konjugierten Doppelbindungen beobachtet werden.

So gebildetes $\alpha,\gamma,\epsilon,\epsilon,t,c,t$ -Trien wird in einem thermischen Mehrzentren-Prozeß zu 5,6-disubstituiertem 1,3-Cyclohexadien cyclisiert. Derartige Verbindungen stehen mit allen denkbaren Cyclohexadienen und Cyclohexenen mit konjugierter semicyclischer Doppelbindung im Gleichgewicht. Etwa 10% der cyclischen Diene bilden *o*-substituierte aromatische Carbonsäuren; dabei werden entweder zwei Wasserstoffatome oder ein Wasserstoffatom und eine Seitenkette oder zwei Seitenketten abgespalten. Die für die eingesetzten

[*] Prof. Dr. V. Wolf
Unilever Forschungslaboratorium
2 Hamburg 50, Behringstraße 154

Säuren unterschiedliche, aber sehr charakteristische Verteilung der Länge der Alkyl- und Ester-Seitenketten in allen cyclischen Verbindungen erleichtert die Deutung der Mechanismen wesentlich.

[GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 24. Januar 1969 in Freiburg] [VB 195]

Kernresonanzuntersuchungen zur Bindung von Inhibitoren an Ribonuclease

Von H. Rüterjans^[*]

Kernresonanzspektren hoher Auflösung von Proteinen sind bisher nur wenig zur Strukturanalyse dieser Makromoleküle herangezogen worden. Wegen der geringen Beweglichkeit der Molekülteile sind die Signale sehr breit und überlappen sich gegenseitig. Nur für wenige Signale der NMR-Spektren gelingt die eindeutige Zuordnung. So sind die Signale der Protonen an C-2 der Histidin-Imidazolringe über den Spektrenbereich der übrigen Protonen hinaus zu niedrigem Feld verschoben. Außerdem verschieben sich die Signale dieser Protonen bei der Deprotonierung zum ungeladenen Imidazolring um etwa 1.0 ppm zu höherem Feld; man erhält „Titrationskurven“ und pK-Werte der Histidine, wenn man die chemische Verschiebung der Imidazol-C-2-Protonen gegen den pH-Wert aufträgt.

Für die Rinderpankreas-Ribonuclease A ergeben sich unterschiedliche pK-Werte für die vier im Enzym vorhandenen Histidine. Aus NMR-Untersuchungen an Carboxyalkyl-Derivaten der RNase A und am subtilisin-gespaltenen Enzym (RNase S) lassen sich diese pK-Werte den Histidinen 12, 48, 105 und 119 zuordnen^[1]. Die pK-Werte der beiden Histidine 12 und 119 des aktiven Zentrums sind ungewöhnlich niedrig; sie nehmen um 1.0 bzw. 0.7 Einheiten zu, wenn die NaCl-Konzentration von 0.1 M zu 0.4 M erhöht wird, während der pK-Wert von His 105 bei gleicher Änderung der Ionenstärke nur um etwa 0.2 Einheiten zunimmt. Dieser Befund deutet an, daß eine positiv geladene Gruppe, wahrscheinlich die ϵ -Aminogruppe des Lysins 41, den beiden Imidazolringen von His 12 und His 119 unmittelbar benachbart ist. Aus einer genauen Analyse der Titrationskurven von His 12 und His 119 läßt sich ferner ableiten, daß in einer spezifischen Konformation des Enzyms die Imidazolringe dieser beiden Histidine durch eine Wasserstoffbrücke miteinander verknüpft sind. Es gibt eine Reihe von Anhaltspunkten dafür, daß diese spezifische Konformation der RNase A die katalytisch wirksame Form des Enzyms ist.

Wenn kompetitive Inhibitoren wie Cytosin-3'-monophosphat oder Cytosin-2'-monophosphat zu einer Lösung von RNase A gegeben werden, verschieben sich die C-2-NMR-Signale von His 12 und His 119 zu niedrigerem Feld im Sinne einer Protonierung der Imidazolringe.

Beide Histidine bleiben infolge der Anlagerung der Inhibitoren bis zum Zerfall des RNase-Inhibitor-Komplexes bei pH-Werten von etwa 7–8 protoniert. Allerdings sind chemische Verschiebung und Linienbreite beider Signale unterschiedlich. Da diese Verschiebung der C-2-NMR-Signale zu niedrigem Feld auch bei Zugabe von Natriumphosphat und Natriumpyrophosphat beobachtet wird, liegt der Schluß nahe, daß wahrscheinlich die ϵ -Aminogruppe des Lys 41 und der positiv geladene Imidazolring des His 119 die doppelt negativ geladene Phosphatgruppe des Inhibitors fixieren^[2].

[GDCh-Ortsverband Münster, am 27. Januar 1969] [VB 196]

[*] Dr. H. Rüterjans
Institut für physikalische Chemie der Universität
44 Münster, Schloßplatz 4

[1] D. H. Meadows, O. Jarretzky, R. M. Epan, H. H. Rüterjans u. H. A. Scheraga, Proc. nat. Acad. Sci. USA 60, 766 (1968).

[2] H. H. Rüterjans u. H. Witzel, European J. Biochem., im Druck.