



ders praktische Radiogaschromatographie mittels Durchfluß-Ionisationskammer. Bei Vorhandensein eines Flüssigkeits-Szintillations Spektrometers ist eine Kontrolle leicht möglich, indem der Gasaustritt der Durchfluß-Ionisationskammer über eine Teflon-Schlauchverbindung bei Beginn der gaschromatographischen und Ionisationskammer-Gipfel in Flüssigkeits-Szintillations - Fläschchen mit Toluol oder Toluol/Äthan usw. (je nach den Löslichkeitseigenschaften der erwarteten Fraktionen) plus organischem Szintillator getaucht wird. Die Fläschchen stehen in Bohrungen in einem Plexiglas-Block, der einfach unter dem starr befestigten Teflonschlauch entlang geschoben wird. Man kann so innerhalb von Minuten feststellen, ob es sich bei den Gipfeln um echte oder um Pseudopeaks handelt. Diese Methode ist billiger als die Anschaffung des Zusatzgerätes (Abb. 1) mit Anthracenröhren (Packard TRI CARB Gas Fraction Collector, model 830) und gestattet

Abb. 6. Pseudogipfel (↓) des inaktiven Lösungsmittels (Äther, 1) neben echtem  $^3\text{H}$ -Gipfel (Toluol- $^3\text{H}$ , 2). 20 µl Äther, 20 µl Toluol- $^3\text{H}$

die Übernahme der Ionisationskammer-Aktivitätskurve unter Ersparnis der nicht unbeträchtlichen Arbeit, aus den Aktivitäten der Anthracen-Röhren ein dimensionsgetreues, zur Wärmeleitfähigkeitskurve passendes Aktivitätsdiagramm aufzutragen zu müssen.

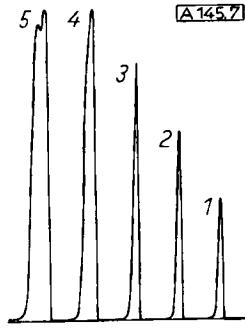
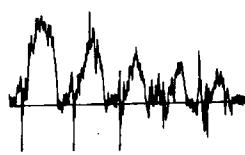


Abb. 7. Zunehmende Höhe des Pseudogipfels von Benzol bei wachsendem Injektionsvolumen (Silicon auf Sterchamol, 1 m, 100 °C). 1 = 15 µl; 2 = 30 µl; 3 = 45 µl; 4 = 60 µl; 5 = 75 µl



Durch Verbinden des Schreibers mit einem Integrationszusatz, wie sie vom Handel in zahlreichen Modellen angeboten werden (z. B. Integratron, Integracord, Integramot, Intemocord)<sup>†</sup>), ist es bei vorheriger Eichung mit dem verwandten Isotop und Einhalten eines konstanten Trägergasstromes möglich, die den aktiven Fraktionen zukommenden Aktivitäten abzulesen.

Eingegangen am 17. April 1961 [A 145]

## Zuschriften

### Nicht-enzymatische Synthese von Polysacchariden, Nucleosiden und Nucleinsäuren\*)

Von Prof. Dr. G. S C H R A M M, Dr. H. G R Ö T S C H und Dipl.-Chem. W. P O L L M A N N

Max-Planck-Institut für Virusforschung, Tübingen

Schramm und Wissmann<sup>1)</sup> beschrieben eine Synthese von Polypeptiden, bei der die Aminokomponente durch Umsetzung mit Polyphosphorsäureester aktiviert wird. Das Verfahren eignet sich auch zur Polykondensation von Oligopeptiden<sup>1)</sup> und Aminosäuren. Vorteilhaft sind die sehr milden Reaktionsbedingungen. Racemisierung wurde nicht beobachtet.

Auch Hydroxylgruppen lassen sich mit Polyphosphorsäureester aktivieren. Läßt man z. B. Glucose in Dimethylformamid und in Gegenwart von Polyphosphorsäureester auf Methylglucose einwirken, so erhält man – nach Abspaltung der Methylgruppe – Cellobiose (Ausbeute etwa 40%). Auffallend ist der sterisch einheitliche Verlauf der Reaktion.

Zucker mit freier Carbonylfunktion reagieren in einem inerten Lösungsmittel und in Gegenwart von Polyphosphorsäureester zu hochmolekularen Polyglykosiden, in denen die Zuckerkette überwiegend einheitlich und linear miteinander verknüpft sind. Glucose bildet in Dimethylformamid-Lösung mit etwa 40% Ausbeute ein Polyglucosid mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 50000, das jedoch zum Teil phosphoryliert ist. Diese Phosphorylierung lässt sich unterdrücken, wenn man in Formamid-Lösung arbeitet. Unter diesen Bedingungen entsteht aus Glucose mit 15% Gesamtausbeute ein phosphatfreies Polyglucosid (Molgewicht etwa 50000,  $[\alpha]_D = 16^\circ$ ), dessen Konstitutionsermittlung noch im Gang ist. Beim Abbau mit Perjodat verbraucht es 1 Mol  $\text{NaJO}_4$ , was zu erwarten ist, wenn nur 1→4-glucosidische Verknüpfungen vorliegen. Ketosen (z. B. Fructose) sowie Pentosen lassen sich gleichfalls polykondensieren. So wurde aus Ribose ein Polyribosid mit dem Molekulargewicht 40000 und dem spezifischen Drehwert +35° hergestellt, in dem nach bisherigen Untersuchungen die Ribosereste  $\alpha$ -1→5 verknüpft sind. Das Verfahren liefert einheitliche Produkte, auch empfindliche Polyglykoside können dargestellt werden, und geringe Mengen Wasser stören nicht.

Nucleoside gewinnt man mit Polyphosphorsäureester in einem Reaktionsschritt aus freiem Zucker und Purin- oder Pyrimidinbase. Desoxyribose liefert mit 30% Ausbeute 2'-Desoxyadenosin, das in allen Eigenschaften mit dem natürlichen Produkt übereinstimmt. Ribose reagiert mit Adenin in guter Ausbeute zum Adenosin. Als Nebenprodukte treten geringe Mengen 2'- und 3'-Adenylsäure auf.

Setzt man Apurinsäuren (d. h. Nucleinsäuren, aus denen ein Teil der Purine abgespalten wurde) mit Purinen oder Pyrimidinen und Polyphosphorsäureester um, so werden die Lücken mehr oder weni-

ger quantitativ gefüllt. Pyrimidine werden langsamer eingebaut als Purine. Die Reaktion gelingt nicht nur in Dimethylformamid, sondern auch – allerdings mit geringerer Ausbeute – in wässriger Lösung. Damit ergibt sich die Möglichkeit, in der Zelle Desoxyribonucleinsäure in definierter Weise abzuändern und die Auswirkung der Änderung des Basenmusters auf die Gent Funktion zu untersuchen. Entsprechende Versuche sind im Gang.

Nucleinsäuren schließlich erhält man bei der Reaktion von Nucleotiden mit Polyphosphorsäureester ohne Lösungsmittel (50–60 °C). Auch die empfindlichen 2'-Desoxynucleotide können polykondensiert werden. Molgewichte der Produkte liegen zwischen 15000 und 50000. Mehrere Versuche ergaben, daß zumindest überwiegend die Konfiguration der natürlichen Nucleinsäuren entsteht. So lassen sich die synthetischen Polyribonucleotide, soweit sie Pyrimidin-nucleotide enthalten, durch Pankreas-Ribonuclease spalten, was nicht der Fall sein dürfte, wenn sie überwiegend die unnatürliche 2'-3'- oder 2'-5'-Verknüpfung aufwiesen. Im Elektronenmikroskop beobachtet man lange Fäden, die der natürlichen Ribonucleinsäure gleichen.

Aus den Versuchen von Rich<sup>2)</sup> ist bekannt, daß sich enzymatisch hergestellte Polyadenylsäure mit der hierzu komplementären Polyuridylsäure unter Erniedrigung der Extinktion zu einer Doppelhelix zusammenfügt. Den gleichen Effekt beobachtet man beim Vermischen synthetischer Polyadenylsäure mit synthetischer Polyuridylsäure. Interessanterweise beschleunigt Polyadenylsäure die Polykondensation von Uridylsäure auf mehr als das 10-fache. Polyuridylsäure zeigt diesen Effekt nicht. Diese gegenseitige Beeinflussung komplementärer Nucleotidstränge bildet die experimentelle Grundlage für eine Theorie über die Entstehung selbstvermehrungsfähiger Systeme im Laufe der Erdgeschichte.

Eingegangen am 20. Juli 1961 [Z 126]

\*) Eine ausführliche Mitteilung erscheint demnächst in dieser Zeitschrift. — <sup>1)</sup> G. Schramm u. H. Wissmann, Chem. Ber. 91, 1073 [1958]. — <sup>2)</sup> G. Felsenfeld u. A. Rich, Biochem. biophysica Acta 26, 437 [1957].

### Neue Synthesen der „Königinnen-Substanz“

Von Priv.-Doz. Dr. K. E I T E R

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken  
Bayer A.-G., Leverkusen

Die als „Königinnen-Substanz“ bekannte 2-trans-Decenon-(9)-säure-(1) (VII) ist eine von der Königin der Honigbienen (*apis mellifera*) sezernierte Verbindung, die in sehr geringen Konzentrationen die Weiselzellenbildung unterbindet. Für diese Substanz sind bisher zwei Synthesen veröffentlicht worden<sup>1).</sup>