

nierung vorausgesagt und das wirksamste System bestimmt werden.

Dies setzt voraus, daß beim jeweils betrachteten Fraktionierungsprozeß das Gleichgewicht tatsächlich eingestellt ist. Mitreißeffekte (Fällungsfractionierung) oder Adsorptions- und Transportphänomene (Kolonnenfraktionierung) können zusätzlich von Einfluß sein und eine Verzerrung der theoretisch vorausgesagten Molekulargewichtsverteilung bewirken.

Untersuchungen an Mucopolysacchariden normaler und sklerotischer Aorten des Menschen

Almuth Klemer und D. Mempel, Münster

Normale und sklerotische menschliche Aorten wurden nach Sklerosegrad und Altersgruppen getrennt mit Papain abgebaut. Der Gehalt an Chondroitinschwefelsäure und Heparansulfat wurde durch präparative Chromatographie bestimmt. Es ergibt sich das in Abb. 1 gezeigte Verteilungsmuster.

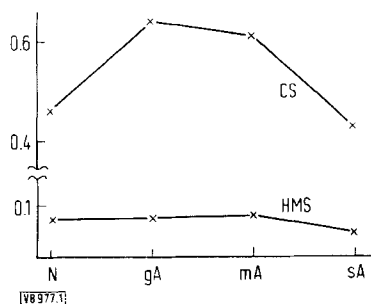


Abb. 1. Gehalt menschlicher Aorten an Chondroitinschwefelsäure (CS) und Heparansulfat (HMS).

Ordinate: Gew.-% Mucopolysaccharid.

Abszisse: Sklerosegrad

- N = normale Aorten (mittleres Alter der Patienten: 35 J.)
- gA = geringe Arteriosklerose (52 Jahre)
- mA = mäßige Arteriosklerose (63 Jahre)
- sA = schwere Arteriosklerose (66 Jahre)

Auffällig ist, daß Aorten von Patienten mit geringer Arteriosklerose den größten Gehalt an Chondroitinschwefelsäure aufweisen.

Zusammenhang zwischen Synthese von Antikörpern und Nucleinsäure-Stoffwechsel

H. Kröger, Freiburg

Von Kaninchen, die mit Alkohol-Dehydrogenase immunisiert worden waren, wurden nach einer Zweitimmunisierung Milzzellen gewonnen. Diese bilden in vitro weiter Antikörper gegen das Enzym. Puromycin und Actinomycin D unterdrücken diese Synthese. Daraus darf man schließen, daß das Antikörper-Protein de novo gebildet wird, und zwar mit Hilfe einer RNS, die an der DNS entstanden sein muß. Um zu untersuchen, wie die Information, die für die Antikörper-Synthese notwendig ist, im Verlauf der Erstimmunisierung aufgebaut wird, wurde während dieses Zeitraumes der DNS-Stoffwechsel in Ratten-Milz studiert. Er ist beträchtlich erhöht. Die RNS-Synthese hingegen war nur geringfügig stärker als in den Kontrollen.

Endoxan und 6-Mercaptopurin stören die Synthese von Antikörpern. Beide hemmen die Nucleinsäure-Synthese. Versuche, mit Hilfe dieser beiden Substanzen eine Beziehung zwischen Erstimmunisierung und Induktion von Enzymen zu finden, ergaben, daß die Mechanismen dieser Vorgänge verschieden sind.

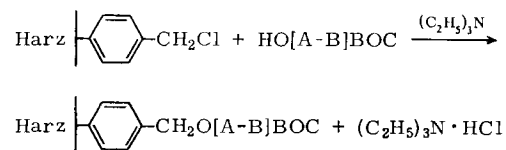
Synthese von Nylon-Oligomeren nach dem Merrifield-schen Verfahren der Peptidsynthese am Kunstharz

P. Kusch, Aachen [*]

Angeregt durch die Arbeiten von Merrifield^[6] wurden Oligoamide vom Typ des Nylon 6 ($\text{H}[\text{Cap}]_n\text{OH}$, $n = 2-4, 8$)^[7], Nylon 11 ($\text{H}[\text{Und}]_n\text{OH}$, $n = 2-5, 10$) und Nylon 6.6 ($\text{H}[\text{B-A}]_n\text{OH}$, $n = 2-5, 10$) dargestellt.

Synthesegang:

Schritt 1: Die Anfangsglieder der genannten Oligoamidreihen ($n=1$) werden in die leicht löslichen tert.-Butyloxycarbonyl-Derivate übergeführt und diese esterartig an chlor-methyliertes Polystyrolharz gebunden, z. B.:



Schritt 2: Die Aminogruppe der am Harz haftenden Aminosäure wird deblockiert und mit der entsprechenden BOC-Aminosäure nach der DCC-Methode^[8] oder nach der Methode des gemischten Anhydrids^[9] kondensiert, so daß die Kette um eine Monomereinheit verlängert wird.

Wiederholung von Schritt 2 führt zur weiteren Kettenverlängerung. Nach beendeter Synthese wird die Esterbindung zwischen Harz und Oligomeren mit HBr/Eisessig gespalten. Das abgelöste Oligomere fällt als Oligoamid-hydrobromid an.

Zur chemischen Einheitlichkeit binärer Copolymerisate

G. Markert, Darmstadt

Mit Hilfe der Copolymerisationsgleichung wurde die Änderung der chemischen Zusammensetzung von Methylmethacrylat (MMA)/Äthylacrylat (ÄA)-Gemischen in Abhängigkeit vom Umsatz nach einem Iterationsverfahren berechnet. Das umfangreiche, mit acht Ausgangsgemischen ermittelte Datenmaterial gestattet die Aufstellung der integralen und differentiellen Verteilungskurven und die Ableitung von Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Uneinheitlichkeit der Copolymerisate.

Die integralen Verteilungskurven lassen erkennen, daß sich die chemische Zusammensetzung im Verlauf der Polymerisation um so stärker ändert, je größer der Unterschied zwischen chemischer Zusammensetzung des Ausgangsgemisches und des zu Beginn entstehenden Polymerisates ist.

Einzelheiten ergeben sich aus den differentiellen Verteilungskurven:

Ausgangsgemische mit 15–70 Gew.-% MMA ergeben sehr uneinheitliche Polymerisate.

Bei Paaren mit reziproken Mischungsverhältnissen polymerisiert das MMA-reichere einheitlicher.

Verteilungskurven haben die höchste Symmetrie bei großer Uneinheitlichkeit.

[*] Unter Mitarbeit von G. Kalawrytinis.

[6] R. B. Merrifield, *Federat. Proc.* 21, 412 (1962).

[7] Abkürzungen: $[\text{Cap}] = -\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$
 $[\text{Und}] = -\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}-$
 $[\text{B}] = -\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$
 $[\text{A}] = -\text{OC}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$
 $\text{BOC} = (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{CO}-$

[8] J. C. Sheehan, G. P. Hess u. M. Goodman, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 1067 (1955); 78, 1367 (1956).

[9] Th. Wieland, H. Bernhard, *Liebigs Ann. Chem.* 572, 190 (1951); R. A. Boissonnas, *Helv. chim. Acta* 34, 874 (1951).

In der Literatur vorgeschlagene Größen zur Charakterisierung der chemischen Uneinheitlichkeit stimmen mit diesen Befunden nur teilweise überein. Dagegen ist die Häufigkeit der verschiedenen Bruttozusammensetzungen als Maß für die chemische Einheitlichkeit gut geeignet.

Molekulare Eigenschaften und Wirkungsweise der RNS-Polymerase

R. L. Millette, E. Fuchs und W. Zillig, München

DNS-abhängige RNS-Polymerase aus *E. coli* wurde nach einer Methode dargestellt, die Veränderungen des Enzyms während der Aufarbeitung weitgehend ausschließt. Sie basiert im wesentlichen auf dem hohen Sedimentationskoeffizienten der Enzympartikel. Neben differentieller Zentrifugation führten eine Chromatographie an DEAE-Cellulose, eine Ammoniumsulfatfällung und eine zonenelektrophoretische Trennung in einem Rohrzuckergradienten zu einem Produkt, das sich sowohl in der analytischen Ultrazentrifuge als auch chromatographisch und elektrophoretisch als einheitlich erweist. Die physikalischen und enzymatischen Eigenschaften des gereinigten Enzyms stimmen mit den im Rohextrakt festgestellten Eigenschaften überein.

Die Svedbergkonstante, $S_{20,w,c} \rightarrow 0$ ist 24 S. Das Molekulargewicht beträgt etwa 600000.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen (negative Kontrastierung) zeigen die Enzympartikel in zwei Orientierungen. Daraus läßt sich ein vorläufiges Modell ableiten, in dem sechs zylindrische Untereinheiten die Wand eines Hohlzylinders bilden, dessen „Bohrung“ etwa den gleichen Querschnitt zeigt wie die einzelne Untereinheit. Die Höhe der Enzympartikel ist etwa 95 Å, der Querschnitt des gesamten Hohlzylinders etwa 125 Å, derjenige der „Bohrung“ etwa 40 Å. Das aus diesen Dimensionen unter Berücksichtigung des Modells und mit der Annahme eines partiellen spezifischen Volumens von 0,74 errechnete Molekulargewicht ist ebenfalls etwa 600000.

Bei Erhöhung der Ionenstärke zerfällt die Enzympartikel reversibel in Untereinheiten mit der Svedbergkonstante $S_{20,w} = 12$ S und einem Molekulargewicht, das etwa ein Drittel des Molekulargewichts der 24-S-Partikel beträgt. Die 12-S-Untereinheiten binden DNS nicht mehr und sind daher enzymatisch inaktiv. Die enzymatische Aktivität des mit der RNS-Synthese beschäftigten Enzyms wird durch Erhöhung der Ionenstärke gesteigert. Enzympartikel, die RNS synthetisieren, werden also weder desintegriert noch von der DNS abgelöst. Hochgereinigtes Enzym liefert nach Desintegration in 6 M Harnstoff-Lösung bei pH = 3,8 in der Stärkegel-Elektrophorese mehrere Banden, die eine komplexe Zusammensetzung aus verschiedenen Polypeptidketten wahrscheinlich machen.

Der Komplex aus DNS und Polymerase läßt sich mit dem Elektronenmikroskop erkennen. Die Analyse derartiger Aufnahmen liefert Aufschlüsse über die Funktion des Enzyms.

In einem zellfreien DNS-abhängigen System aus *E. coli* setzt die Synthese von Protein bereits an naszierender RNS ein. RNS-Synthese und Proteinbildung laufen demnach in gleicher Richtung ab.

Entmischungerscheinungen in Lösungen molekularuneinheitlicher Polymerisate

G. Rehage, Aachen

Die isobare Entmischungskurve binärer Systeme wird meist aus Trübungsmessungen gewonnen. Bei Lösungen eines molekularuneinheitlichen Polymerisates reicht die Trübungskurve allein zur Beschreibung des Entmischungsverhaltens nicht aus. Dies konnte mit Diffusionsmessungen am System Poly-

styrol/Cyclohexan gezeigt werden, das unterhalb 28 °C eine Mischungslücke aufweist.

Die Phasengleichgewichtskurve verschiebt sich mit der Ausgangskonzentration. Die Trübungskurve verläuft teils oberhalb, teils unterhalb der Phasengleichgewichtskurven. Ihr Maximum ist gegenüber dem kritischen Entmischungspunkt zu einer kleineren Polymeren-Konzentration und höheren Temperatur verschoben. Die Lage des kritischen Punktes läßt sich direkt aus dem Verlauf der Trübungskurve und dem Phasenvolumenverhältnis ermitteln, indirekt aus der Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials und des Diffusionskoeffizienten. Die Ergebnisse lassen sich mit einem Dreistoffsystem, bestehend aus dem Lösungsmittel und zwei hochpolymeren Komponenten verschiedenen Molekulargewichts derselben homologen Reihe, erklären.

Die beobachteten Effekte sind um so stärker, je molekularuneinheitlicher die hochmolekulare Komponente ist. Die Differenz zwischen dem maximalen Trübungspunkt und dem kritischen Entmischungspunkt ist ein empfindliches Kriterium für die Polymolekularität eines hochmolekularen Stoffs. Dies wird am Beispiel anionisch hergestellter Polystyrole gezeigt, deren Entmischungsverhalten ebenfalls in Cyclohexan gemessen wurde.

Aktivitätsänderungen von Ziegler-Natta-Katalysatoren durch Vorpolymerisation geringer Mengen an α -Olefinen

H. Schnecko, P. Freyberg, M. Reinmöller und W. Kern, Mainz

Die Alterung von Ziegler-Natta-Katalysatoren, d.h. die Einwirkung der Katalysatorkomponenten aufeinander bei der Temperatur der späteren Polymerisation, wird meistens in Abwesenheit des Monomeren durchgeführt. Es wird über Versuche berichtet, bei denen die Katalysatoralterung, hauptsächlich beim System $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{TiCl}_3$, in Gegenwart geringer Mengen von monomeren α -Olefinen (Äthylen, Propylen, 1-Buten oder 1-Hexen) durchgeführt wurde. Die Olefine polymerisierten während dieser Zeit (meist 1 Std., 60 °C) teilweise (Vorpolymerisation).

Die anschließende eigentliche Polymerisation (Hauptpolymerisation) von Äthylen oder Propylen mit derart gealterten Katalysatoren zeigt starke Veränderungen der Anfangsgeschwindigkeit. Sie ist bei Vorgabe von Äthylen erniedrigt, bei Vorgabe von Propylen und höheren α -Olefinen dagegen erhöht. Nach längeren Polymerisationszeiten verschwinden die Effekte. Die Bildung von Copolymeren aus den zur Vor- und Hauptpolymerisation eingesetzten Olefinen wird wahrscheinlich gemacht.

Die positiven und negativen Änderungen der Katalysatoraktivität können zum Teil durch die bereits bei der normalen Alterung auftretenden Vorgänge erklärt werden. Darüber hinaus müssen aber Löslichkeitsänderungen angenommen werden, die durch die Produkte der Vorpolymerisation verursacht werden.

Die Bildung oligomerer Amylosen durch das Enzym Amylomaltase

G. V. Schulz, V. Häselbarth, H. E. Keller und H. Schwinn, Mainz

Die von Monod 1948 entdeckte Amylomaltase wurde in einer hochgereinigten Form isoliert. Das Enzym hat die Sedimentationskonstante 5,6 S und aufgrund des Elutionsvolumens in einer Sephadexsäule ein Molekulargewicht von ca. 130000 in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Wiesmeyer und Cohn ($M = 124000$). Die Wechselzahl ist etwa 10500 Mol Maltose pro Mol Enzym und Minute, d.h. um fast eine Größenordnung höher als Wiesmeyer und Cohn angeben.