

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.

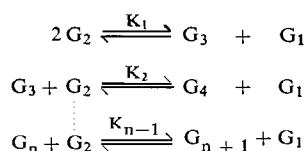
Die positiven und negativen Änderungen der Katalysatoraktivität können zum Teil durch die bereits bei der normalen Alterung auftretenden Vorgänge erklärt werden. Darüber hinaus müssen aber Löslichkeitsänderungen angenommen werden, die durch die Produkte der Vorpolymerisation verursacht werden.

Die Bildung oligomerer Amylosen durch das Enzym Amylomaltase

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

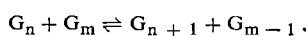
Die von Monod 1948 entdeckte Amylomaltase wurde in einer hochgereinigten Form isoliert. Das Enzym hat die Sedimentationskonstante 5,6 S und aufgrund des Elutionsvolumens in einer Sephadexsäule ein Molekulargewicht von ca. 130000 in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Wiesmeyer und Cohn ($M = 124000$).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

Amylomaltase katalysiert die Einstellung der Gleichgewichte



(G_1 = Glucose, G_2 = Maltose usw.). Durch Dünnschichtchromatographie wurden die Molzahlen der Oligomeren nach Einstellung der Gleichgewichte bestimmt und daraus die Gleichgewichtskonstanten berechnet. Da eine Trennung bis zur Maltopentaose gelingt, konnten die Konstanten K_1 , K_2 , K_3 und aus der Gesamtmenge der Oligomeren vom Hexameren an aufwärts die mittlere Gleichgewichtskonstante \bar{K} für die höheren Oligomeren ermittelt werden. Für 23 °C findet man $K_1 = 0,91$; $K_2 = 1,00$; $K_3 = 1,03$; $\bar{K} = 1,04$.

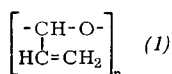
Weitere Versuche ergaben, daß das Enzym nicht auf Maltose spezialisiert ist, sondern die Einstellung der angegebenen Gleichgewichte auch mit reiner Maltotriose oder Maltotetraose als Substrat katalysiert. Die allgemeine Reaktionsgleichung lautet daher



Über den mit Säuren katalysierten Abbau von Poly-3,4-acrolein

R. C. Schulz, G. Wegner und W. Kern, Mainz

Durch anionische Polymerisation von Acrolein mit Natriumcyanid unterhalb 0 °C kann struktureinheitliches Poly-3,4-acrolein (1) hergestellt werden. Acrolein polymerisiert unter diesen Bedingungen ausschließlich über die C–O-Doppelbindung. Die Polymeren sind farblose Pulver, lösen sich in vielen organischen Lösungsmitteln und erweichen bei 70 bis



80 °C. Im Gegensatz zu anderen polymeren Aldehyden, die sich oft schon bei Zimmertemperatur spontan zersetzen, zeigt Poly-3,4-acrolein eine bemerkenswerte Stabilität, es wird aber ebenfalls durch Säuren abgebaut. Dieser säurekatalysierte Abbau wurde viscosimetrisch verfolgt. Die kinetische Untersuchung ergab, daß der Abbau fast ausschließlich durch Kettenspaltung vor sich geht. Die Kettenspaltung hat keine Reißverschlußreaktion zur Folge. Die Aktivierungsenergie der Kettenspaltung beträgt in Dioxan 10,6 kcal/Mol und in Chloroform 12,8 kcal/Mol. Eine säurekatalysierte Depolymerisation tritt nur in untergeordnetem Maße auf. Sie wurde durch UV-spektroskopische Bestimmung des bei der Hydrolyse gebildeten monomeren Acroleins kinetisch verfolgt. Die Aktivierungsenergie der Depolymerisation beträgt 19,8 kcal/Mol.

Die Stabilität von Poly-3,4-acrolein gegen Säuren wird mit der Bildung eines resonanzstabilisierten, kationischen Bruchstückes erklärt; dadurch wird die Aktivierungsenergie für die Depolymerisation stark erhöht.

Chemische Relaxation der Strukturumwandlung von Biopolymeren

G. Schwarz, Göttingen

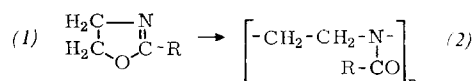
Strukturumwandlungen von Biopolymeren in Lösung bestehen im allgemeinen aus einer sehr großen Zahl von Elementarschritten. Die Anwendung von chemischen Relaxationsverfahren zur Erforschung der Kinetik solcher Prozesse führt auf Relaxationskurven mit einem komplizierten Spek-

trum von Relaxationszeiten, aus denen sich ein Mittelwert der Relaxationszeit bestimmen läßt. Mit Hilfe eines kinetischen Modells der Strukturumwandlung, bestehend aus schnellen Wachstums- und langsamen Keimbildungsschritten, gelingt es, diesen Mittelwert auch theoretisch zu ermitteln. Unter bestimmten Umständen können für dieses Modell auch ganze Relaxationskurven berechnet werden. Für den Fall der Helix-Knäuel-Umwandlung von Polypeptiden erhält man mittlere Relaxationszeiten in der Größenordnung von 10⁻⁷ Sekunden. Die bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse stehen damit im Einklang.

Über die Polymerisation der Δ²-Oxazoline

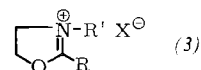
W. Seeliger und W. Thier, Marl

Δ²-Oxazoline (1) lassen sich durch kationische Katalysatoren in hochmolekulare Poly-N-acyläthylenimine (2) überführen.



Die Oxazolinpolymerisation ist exotherm, als Triebkraft ist die Umwandlung der Iminoester- in die energiereichere Amidstruktur anzusehen.

Die Δ²-Oxazoline polymerisieren erst oberhalb 110 °C genügend schnell. Meist wird innerhalb weniger Stunden ein vollständiger Umsatz erreicht. Die Unterbrechung der Polymerisation bei unvollständigen Umsätzen liefert Produkte mit relativ niedrigen Werten der reduzierten Viscosität.



Als Katalysatoren sind Verbindungen der Formel (3) geeignet, die als solche eingesetzt oder durch Zugabe von starken Säuren, deren Estern oder Anhydriden zu den basischen Δ²-Oxazolinen in situ erzeugt werden können. R' ist dabei H, Alkyl oder Acyl und X[⊖] das schwach nucleophile Anion einer starken Säure. Wirksam sind auch Friedel-Crafts-Katalysatoren. Bewährt haben sich Schwefelsäure und Dialkylsulfate, Sulfonsäuren und deren Alkylester, Alkyljodide, p-Toluolsulfonsäure-benzoesäure-anhydrid, Jod, die kristallinen Salze von Δ²-Oxazolinen mit p-Toluolsulfonsäure oder Perchlorsäure sowie BF₃-Ätherat oder p-Nitrophenyldiazonium-fluoroborat.

Es wird ein Mechanismus der Δ²-Oxazolinpolymerisation vorgeschlagen, bei dem die aktiven Endgruppen aus Oxazoliniumkationen bestehen, die formal mit ihren Oxoniumgrenzstrukturen auf die basischen Monomermoleküle alkylierend wirken und so zur Bildung neuer Oxazoliniumkationen führen. Nach dieser Vorstellung sollten „lebende Polymere“ mit stabilen Endgruppen und enger Molgewichtsverteilung entstehen.

Zur Polymerisation wird in der Regel das unverdünnte Monomere eingesetzt, doch ist die Zugabe von Lösungsmitteln möglich.

Copolymerisation in Systemen mit einem Polymerisations-Depolymerisations-Gleichgewicht

P. Wittmer, Ludwigshafen

Eine der Voraussetzungen für die Gültigkeit der bekannten Copolymerisationsgleichung^[10] ist die Irreversibilität aller Wachstumsreaktionen. Ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, so muß die Depolymerisationsreaktion in Betracht gezogen werden. Für den Fall, daß der Wachstumsschritt der Homo-