

Auf diese Weise läßt sich die Zahl der nicht basengepaarten A-Reste pro Molekül RNS bestimmen. Die lineare Beziehung zwischen der Oxidierbarkeit und der thermischen Hyperchromie bestätigt, daß die A-Reste in Transfer-RNS infolge der Sekundärstruktur (Watson-Crick'sche Basenpaarung) vor Oxidation geschützt werden. Auf diese Weise kann man die thermische Hyperchromie mit Hilfe einer chemischen Reaktion eichen. Bei Annahme einer statistischen Verteilung der A-Reste kann man die Zahl der Basenpaare in Transfer-RNS aus der Hyperchromie berechnen. Für die Gesamt-sRNS aus Hefe und *Coli* ergeben sich 28 bzw. 23 Basenpaare pro Molekül bei 20 °C. Von den 28 Basenpaaren in Hefe-sRNS verschwinden fünf bei 40 °C. Diese fünf Basenpaare werden einer Tertiärstruktur (zusätzliche Faltung) zugeordnet.

[\*] Prof. Dr. F. Cramer  
Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin  
34 Göttingen, Hermann-Rein-Straße 3

### Dynamische Untersuchungen an Oligo- und Polynucleotiden

Von M. Eigen, G. Maass (Vortr.) und D. Pörschke[\*]

Durch die Untersuchungen von Watson, Crick, Nirenberg, Khorana und vielen anderen ist bekannt, daß das Programm für die Proteinsynthese in der Sequenz der Purin- und Pyrimidinbasen A, G, T(U) und C in der doppelsträngigen Desoxyribonucleinsäure-(DNS)-helix der Zelle festgelegt ist. Die Grundlage für die Code-Ablesung ist die Komplementarität zwischen diesen Nucleobasen. Diese Komplementarität beruht auf der spezifischen Wechselwirkung der Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Basen. Die Stabilität der doppelsträngigen Nucleinsäurehelix wird neben der Wasserstoffbrückenwechselwirkung im wesentlichen durch die „stacking“-Wechselwirkung der planaren Basenpaare in Richtung der Helixachse bestimmt. Um die Elementarprozesse bei der Bildung der Doppelstranghelix oder die Natur der komplementären Wechselwirkung in kleineren Code-Einheiten (z.B. die Codon-Anticodon-Wechselwirkung) zu verstehen, untersuchten wir das dynamische Verhalten von synthetischen Polynucleotiden und Oligonucleotiden verschiedener Kettenlängen (vom Trimeren bis zum Nonameren). Als Modellsystem wählten wir die Adenylsäuredoppelhelix.

Die Messungen der Hypochromie als Funktion der Temperatur sind in Einklang mit einer von Applequist und Damle entwickelten statistisch-thermodynamischen Theorie zur Helix-Knäuel-Umwandlung kurzketziger Adenylsäuren. Aus den Steigungen der Schmelzkurven im  $T_m$ -Wert sowie aus der Konzentrationsabhängigkeit der  $T_m$ -Werte werden Reaktionsenthalpien pro mol Basenpaar von -7 bis -8 kcal abgeleitet.

Mit Hilfe des Temperatursprungsrelaxationsverfahrens<sup>[1]</sup> wird gezeigt, daß die Helix-Knäuel-Umwandlung von Oligoadenylsäuren als Reaktion zweiter Ordnung verläuft. Die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten für die Helixbildung liegen bei  $3 \cdot 10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  und sind im großen und ganzen von der Kettenlänge unabhängig. Die Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation sind bei konstantem Schmelzbereich von der Kettenlänge unabhängig, wachsen aber mit zunehmendem Helix-Knäuel-Umwandlungsgrad an. Die Ergebnisse werden im Zusammenhang mit der Denaturierungskinetik hochpolymerer DNS und unspezifischer Transfer-RNS diskutiert. Die Elementarschritte der Helix-Knäuel-Umwandlung von Adenylsäuren, d.h. die Bildung und Lösung von Basenpaaren, benötigen  $10^{-6}$  bis  $10^{-7}$  sec.

[\*] Prof. Dr. M. Eigen, Dr. G. Maass und  
Dipl.-Chem. D. Pörschke  
Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie  
34 Göttingen, Bunsenstraße 10

[1] Veröffentlichung in J. molecular Biol. in Vorbereitung.

### Assoziation von Makromolekülen

Von H.-G. Elias, H. Dietschy, J. Gerber und H. Lys[\*]

Unter Assoziation wird eine reversible Aneinanderlagerung gleicher Moleküle verstanden. Grenzfälle sind die offene Assoziation ( $2 M_I \rightleftharpoons M_{II}$ ,  $M_{II} + M_I \rightleftharpoons M_{III}$  usw.) und die geschlossene Assoziation ( $N M_I \rightleftharpoons M_N$ ). Für beide Grenzfälle werden Gleichungen für die Beziehung zwischen scheinbarem Molekulargewicht, Molekulargewicht des Unimeren, Gleichgewichtskonstante der Assoziation, Zähligkeit N und Konzentration c für Theta-Lösungen abgeleitet. Für beliebige Lösungsmittel sind keine geschlossenen Gleichungen angebar. Die Bestimmung des Molekulargewichtes des Unimeren ist hier vor allem bei der Assoziation in guten Lösungsmitteln (2. Virialkoeffizient positiv) schwierig. Offene Assoziationen treten bei den Polyäthylenglykolen in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff und bei „amorphem“ Polypropylen z.B. in Benzol, Toluol und Cyclohexan auf. Die Assoziation des Polypropylens ist wahrscheinlich durch eine Desolvatation bedingt. Sie nimmt bei den ätherlöslichen Polypropylenen in  $\text{CCl}_4$  mit zunehmendem Anteil an isotaktischen Triaden ab. Poly- $\gamma$ -benzyl-L-glutamat gehorcht in mehreren Theta-Lösungsmitteln den Gesetzen der geschlossenen Assoziation.

[\*] Prof. Dr. H.-G. Elias, Dr. H. Dietschy,  
Dipl.-Ing. Chem. J. Gerber und Dr. H. Lys  
Technisch-chemisches Laboratorium der ETH  
CH- 8006 Zürich, Universitätsstraße 6

### Einfluß der anomalen Kettenwachstumsreaktion auf die Copolymerisationskinetik

Von B. Erussalimsky, S. Lyubetzky, A. Goldenberg und F. Duntoff[\*]

Einige Äthylencopolymere sind durch einen erheblichen Gehalt an anomalen Sequenzen  $-\text{CH}_2\text{CHX}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CHXCH}_2-$  charakterisiert<sup>[1]</sup>. Ein kinetisches Schema, das die Bildung und die Reaktionen der anomal wachsenden Ketten berücksichtigt, führt zu einer modifizierten Mayo-Gleichung<sup>[2]</sup>, deren Parameter auf verschiedenen Wegen festgestellt werden können. Gemessene und berechnete Werte stimmen befriedigend überein.

Die Existenz der anomalen Wachstumsreaktion kann als einer der Gründe der Abhängigkeit des  $\phi$ -Faktors (Kreuzabbruchkonstante) vom Mengenverhältnis der beiden Monomeren angesehen werden.

[\*] Dr. B. Erussalimsky, Dr. S. Lyubetzky,  
Dr. A. Goldenberg und Dr. F. Duntoff  
Institut für Hochmolekulare Verbindungen der  
Akademie der Wissenschaften der UdSSR  
Leningrad (UdSSR)

[1] B. Erussalimsky, N. Tumarkin, F. Duntoff, S. Lyubetzky u. A. Goldenberg, Makromolekulare Chem., im Druck.

[2] S. Lyubetzky, B. Erussalimsky u. A. Goldenberg, Doklady Akad. Nauk SSSR, im Druck; Internat. Symposium on Macromolecular Chem., Tokyo, 1966, Preprint 1. 1. 10.

### Elektronenmikroskopische und röntgenographische Untersuchungen zur Struktur verstreckter Hochpolymerer

Von E. W. Fischer (Vortr.), H. Goddar und G. F. Schmidt[\*]

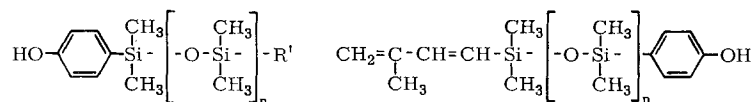
Die mechanischen Eigenschaften verstreckter, teilkristalliner Hochpolymerer hängen weitgehend von der gegenseitigen Anordnung der Kristallite und von der Konformation der Ketten in den fehlgeordneten Bereichen ab. Diese beiden Strukturmerkmale wurden an Polyäthylen-, Polyoxymethylen- und Polyäthylenterephthalat-Proben elektronenmikroskopisch und mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht und mit verschiedenen Modellen verglichen, die für

die Struktur der verstreckten Polymeren vorgeschlagen worden sind.

Beim Polyäthylen ist bekanntlich die röntgenographisch zu beobachtende Langperiode mit dem Abstand lamellarer Kristallite in Faserrichtung identisch. Die hier mitgeteilten Ergebnisse zeigen, daß jedoch nicht nur die Lage der Reflexe,

stehen bei der Kondensation des Silanols (2) mit (1), oder mit Dimethyldichlorsilan oder  $\omega,\omega'$ -Dichlorpolysiloxanen im Molverhältnis 2:1.

Die hydrolytische Abspaltung der Trimethylsilylschutzgruppen in den Verbindungen (3) und (6) ergibt Polysiloxane mit einer [(7)] oder zwei [(8)] freien Phenolendgruppen.



(7), R' = CH<sub>3</sub>, n = 1–3

(8), R' = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH, n = 1–3

(9), n = 1, 2

sondern auch die Intensitätsverteilung im Röntgenkleinwinkeldiagramm mit Hilfe der elektronenmikroskopisch beobachtbaren Strukturen erklärt werden kann. So ergaben z.B. die Untersuchungen an kalt verstrecktem Polyäthylen, daß die bei manchen Hochpolymeren auftretenden Vierpunktdiagramme durch die Schrägstellung der lamellenförmigen Kristallite gegen die Faserrichtung verursacht werden.

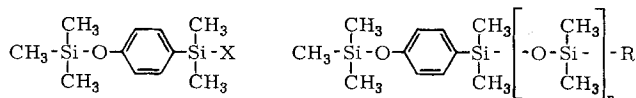
Um zusätzliche Informationen über die Struktur der fehlgeordneten Bereiche zwischen den Kristalliten zu gewinnen, wurde die Änderung der Kleinwinkelintensität untersucht, die durch Einlagerung von Jod in diese Bereiche hervorgerufen wird. Aus diesen Messungen konnte geschlossen werden, daß die Dichtedifferenz zwischen Kristalliten und fehlgeordneten Bereichen durch Kettenrückfaltungen verursacht wird. Auch bei schräggestellten Kristallschichten (Vierpunktdiagramm) müssen Kettenrückfaltungen an den Grenzflächen der Kristallite angenommen werden. Außerdem konnte mit dieser Methode nachgewiesen werden, daß die Dichtedifferenz zwischen den amorphen und kristallinen Bereichen durch Tempern der frisch verstreckten Proben um den Faktor 5 ansteigt, was darauf zurückzuführen ist, daß die durch den Verstreckprozeß in den Kristalliten entstandenen Fehlstellen beim Tempern herauswandern und sich in Schichten quer zur Faserachse anordnen.

[\*] Dr. E. W. Fischer, Dipl.-Physiker H. Goddar und Dr. G. F. Schmidt  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
65 Mainz, Saarstraße 21

## Synthese und Reaktionen siloxan-substituierter Phenole

Von G. Greber (Vortr.) und D. Lohmann[\*]

Durch Wurtz-Fittig-Reaktion von *p*-Chlorphenoxy-trimethylsilan, Dimethyldichlorsilan und Natrium sowie durch Umsetzung der Grignardverbindung von *p*-Bromphenoxy-trimethylsilan mit Dimethyldichlorsilan synthetisierten wir das Chlorsilan (1), dessen Phenolgruppe durch den Trimethylsilylrest geschützt ist. (1) geht bei der Hydrolyse mit wäßrigem Ammoniak in das Silanol (2) über, ohne daß die Schutzgruppe abgespalten wird.



(1), X = Cl  
(2), X = OH

(3), R = CH<sub>3</sub>, n = 1–3  
(4), R = Cl, n = 1–3  
(5), R = H, n = 0–2  
(6), R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, n = 1–3

Die Umsetzungen des Silanols (2) mit Trimethylchlorsilan oder 1-Chlorpolysiloxanen führt zu den siloxansubstituierten, noch geschützten Phenolen (3). Mit überschüssigem Dimethyldichlorsilan oder  $\omega,\omega'$ -Dichlorpolysiloxanen erhält man dagegen Polysiloxane (4), die neben einer geschützten Phenolgruppe noch eine Si-Si-Endgruppe haben, welche mit LiAlH<sub>4</sub> zu einer H-Si-Gruppe [(5)] reduzierbar ist. Polysiloxane mit zwei geschützten Phenolendgruppen (6) ent-

Die Bisphenole (8) lassen sich mit bifunktionellen Partnern in siloxanmodifizierte Polymere überführen.

Die H-Si-Gruppen enthaltenden Verbindungen (5) addieren sich mit H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> als Katalysator z.B. an die Dreifachbindung im Isopropenylacetylen. Nach Abspaltung der Trimethylsilylschutzgruppen resultieren *trans*-Isoprenderivate mit einem *p*-Hydroxyphenylsiloxanrest (9), die eine ähnliche Copolymerisationsfähigkeit wie Isopren besitzen und z.B. mit Styrol zu Produkten mit seitenständigen freien Phenolgruppen copolymerisieren.

[\*] Priv.-Doz. Dr. G. Greber und Dipl.-Chem. D. Lohmann  
Institut für makromolekulare Chemie der Universität  
78 Freiburg/Br., Stefan-Meier-Straße 31

## Versuche zur Charakterisierung des katalytisch aktiven Zentrums bei homogener Ziegler-Natta-Polymerisation

Von G. Henrici-Olivé (Vortr.) und S. Olivé[\*]

Magnetische Messungen (Suszeptibilität, EPR) und Bestimmung der Polymerisationsgeschwindigkeit wurden kombiniert, um Aussagen über Valenz und Liganden des Titans in der aktiven Species eines Ziegler-Natta-Katalysators zu erhalten. Das System Dicyclopentadienyl-titandichlorid-Äthylaluminiumdichlorid in Toluol diene als Katalysator, Äthylen als Monomeres.

Es wurde eine lineare Beziehung zwischen der Polymerisationsgeschwindigkeit und der Konzentration an noch nicht reduziertem Ti(III) festgestellt. Ferner ergab sich, daß mindestens zwei Ti(III)-Al-Komplexe mit Brückenbindungen der Ursprung der Ti(IV)-Verbindungen sein müssen, deren EPR-Spektren beobachtet wurden. Nur einer der beiden erweist sich als katalytisch aktiv.

[\*] Dr. G. Henrici-Olivé und Dr. S. Olivé  
Monsanto Research S.A.  
Zürich (Schweiz), Binzstraße 39

## Untersuchung des Schmelzverhaltens von durch Salpetersäure-Abbau hergestelltem kristallinem Polyäthylen

Von K. H. Illers[\*]

Partiell kristalline Proben aus linearem und verzweigtem Polyäthylen, deren Kristallinitäten zwischen 0,46 und 0,96 variierten, wurden bei 70°C bis zu 40 Std. mit 100-proz. HNO<sub>3</sub> behandelt. Nach Palmer und Cobbold<sup>[1]</sup> bewirkt dies eine selektive Oxidation und Zerstörung der amorphen Bereiche. Untersuchungen am zurückbleibenden hochkristallinen Gerüst versprechen Aufschlüsse über Größe, Morphologie und Eigenschaften der kristallinen Bereiche im partiell kristallinen Ausgangsmaterial.

In einem Differentialkalorimeter (DSC-1, Perkin-Elmer) wurden Schmelzpunkt und Schmelzenthalpie als Funktion der Reaktionszeit und Aufheizgeschwindigkeit gemessen. Ferner wurden die Molekulargewichte  $\bar{M}_n$  und  $\bar{M}_w$  der voll-