

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 Polynukleotiden

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 Polynukleotiden und Oligonukleotiden 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 kurzkettiger 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 Temperatursprungrelaxationsverfahrens^[1] 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 ($2 M_1 \rightleftharpoons M_{II}$, $M_{II} + M_1 \rightleftharpoons M_{III}$ usw.) und die geschlossene Assoziation ($N M_1 \rightleftharpoons M_N$). 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 CCl_4 mit zunehmendem Anteil an isotaktischen Triaden ab. Poly- γ -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, Universitätstraße 6

Einfluß der anomalen Kettenwachstumsreaktion auf die Copolymerisationskinetik

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

Einige Äthylencopolymeren sind durch einen erheblichen Gehalt an anomalen Sequenzen $-CH_2CHX-CH_2CH_2-CHXCH_2-$ charakterisiert^[1]. Ein kinetisches Schema, das die Bildung und die Reaktionen der anomalen wachsenden Ketten berücksichtigt, führt zu einer modifizierten Mayo-Gleichung^[2], 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 φ -Faktors (Kreuzabbruchkonstante) vom Mengenverhältnis der beiden Monomeren angesehen werden.

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

[1] B. Erussalimsky, N. Tumarkin, F. Dunhoff, 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 verstrecker Hochpolymerer

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

Die mechanischen Eigenschaften verstrecker, 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