

zungsgrad in allen Fällen. Wir vermuten, daß in den von uns untersuchten Netzwerken neben Ketten, deren Konturlänge groß genug ist, daß sie sich entropieelastisch verhalten, auch kurze Ketten vorliegen, die durch den Quellungsprozeß verspannt und bei der Deformation energetisch beansprucht werden.

[*] E. E. Schäfer und Prof. Dr. G. Rehage
Physikalisch-Chemisches Institut
der Technischen Hochschule
3392 Clausthal-Zellerfeld, Adolf-Römer-Straße 2 A

Synthesen von Poly-arabinonucleotiden mit Polyphosphorsäureestern

Von G. Schramm[*]

Durch Polykondensation von Uridylsäure mit Hilfe von Polyphosphorsäure-phenylester wurde ein neuer Typ von Polynucleotiden erhalten. Unter Inversion der 2'-Hydroxygruppe der Ribose entstehen Poly-arabinonucleotide, wobei als Zwischenprodukt Poly-O²-2'-cyclouridylsäure auftritt. Die Poly-arabinonucleotide sind resistent gegen Ribonuclease und werden von Säure und Alkali nur langsam hydrolysiert. Dies erlaubt ihre Trennung von Poly-uridylsäure. Der Abbau mit Bakterien-Monophosphatase und Schlangengift-Diesterase ergab 9-β-D-Arabinosyluracil. Diese Substanz „Spongouridin“ wurde aus Schwämmen isoliert.

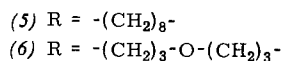
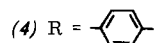
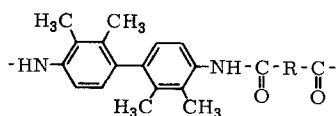
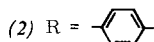
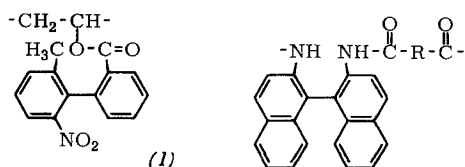
In der Polyspongouridylsäure sind die Nucleotide durch 3'-5'-Bindungen verknüpft, wie in den natürlichen Nucleinsäuren. Die Kondensationsprodukte wurden chromatographisch nach ihrer Kettenlänge getrennt, wobei Gliederzahlen bis $n = 17$ gefunden wurden. Die Poly-arabinonucleotide nehmen eine Zwischenstellung zwischen RNS und DNS ein. Es wurde eine kompetitive Hemmung des Abbaus der DNS durch Desoxyribonuclease wie auch der RNS durch Ribonuclease beobachtet. Polyspongouridylsäure stimuliert die Adaptation von Phenylalanin-Transfer-RNS and Ribosomen etwa in gleicher Weise wie Polyuridylsäure.

[*] Prof. Dr. G. Schramm
Max-Planck-Institut für Virusforschung
74 Tübingen, Spemannstraße 35

Polymere mit atropisomeren Biphenyl-Grundbausteinen

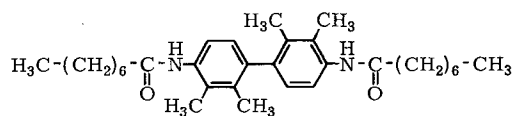
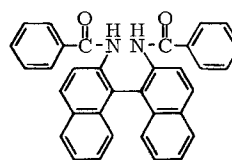
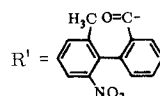
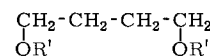
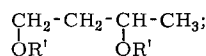
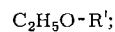
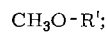
Von R. C. Schulz (Vortr.) und R. H. Jung[*]

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über optisch aktive Polymere wurden Polymere mit den Einheiten (1)–(6) hergestellt; sie enthalten entweder als Substituenten entlang der Hauptkette oder als Bestandteile der Hauptkette atropisomere Biphenyl- oder Binaphthyl-Reste.



Die Polymeren (1) und (2) sind löslich z.B. in γ-Butyrolacton, Dimethylformamid oder Tetrahydrofuran, (4) löst sich nur in Hexafluorisopropanol, (5) löst sich außerdem auch in Hexafluoracetone-Sesquihydrat und Hexamethylphosphorsäuretriamid. Von (3) und (6) konnten bisher nur Oligomere isoliert werden. (1) erweicht bei etwa 160°C, (5) bei 260°C, (2) und (4) erweichen nicht unter 300°C.

Die Polymeren (1), (2) und (5) wurden in optisch aktiver Form gewonnen. Als Modellschubstanzen für die optischen Messungen dienten die Verbindungen (7)–(12).



Verb.	Fp (°C)	[M] 578	1. Extremum λ (nm) [α]		2. Extremum λ (nm) [α]	
(7)	43	+176,3	380	+960	323	−2470
(8)	75–76	+154,9	380	—	320	—
(10)	165–166	+372,4	380	+880	324	−2400
(11)	190	+328,1 [a]	346	−786	305	+8650

[a] In Tetrahydrofuran, $c = 0,5$; alle anderen in Dioxan, $c = 1$.

In der Rotationsdispersion und im Circular dichroismus stimmen die Polymeren mit den betreffenden Modellverbindungen überein; bei der Racemisierung treten aber erhebliche Unterschiede auf, die auf die Polymerstruktur zurückzuführen sind.

[*] Prof. Dr. R. C. Schulz und Dipl.-Chem. R. H. Jung
Organisch-chemisches Institut der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18

Über Isopren und Lithiumorganyle in Kohlenwasserstoffen und Äthern

Von H. Sinn (Vortr.), F. Bandermann, K. Trukenbrod und G. Dobratz[*]

Butyllithium und Isopren reagieren in Diäthyläther zu Isoprenyllithium. Bei spektroskopischen Untersuchungen der Reaktion wurde gefunden, daß die Reaktivität von Butyllithium gegenüber Isopren rund 1000-mal größer ist als diejenige von Isoprenyllithium gegenüber Isopren. Während Isoprenyllithium in Äthern monomer vorliegt, ist Butyllithium etwa dreifach assoziiert. Diese Assoziationsgrade wurden auch bei der Metallierung von Triphenylmethan mit Butyllithium bzw. Isoprenyllithium gefunden. In Kohlen-

wasserstoffen dagegen sind die beiden Metallorganyle etwa gleich stark assoziiert, und die Reaktivität von Butyllithium gegen Isopren ist 250-mal kleiner als diejenige von Isoprenyllithium.

Da Isoprene verschiedener Herkunft sich auch nach sorgfältiger Reinigung durch den Gehalt an polaren Verunreinigungen (im ppm-Bereich) unterscheiden, erhält man zwar mit Isoprenyllithium ausgezeichnet reproduzierbare Zeit-Umsatz-Kurven, mit Butyllithium jedoch nicht. Dies folgt quantitativ aus den oben erwähnten Reaktivitätsverhältnissen und kann experimentell durch entsprechende Ätherzusätze zu Reinst-Isopren bestätigt werden. Diese Zusätze bewirken, daß die Startreaktion im Vergleich zur Wachstumsreaktion schneller wird.

Berechnungen realer Reaktoren zeigen, daß auf Grund der endlichen Wärmeübergangsgeschwindigkeit isotherme Ansätze nicht realisierbar sind (außer bei programmgesteuerter Thermostatisierung). Die Temperaturabweichungen betragen einige Zehntel-Grad. Die Berechnung erfolgt mit den drei Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} -\frac{dV}{dt} &= \frac{V-K_1}{K_1} (K_2 n_{\text{LiBu}} + K_3) \\ -\frac{Vdn_{\text{LiBu}}}{dt} + \frac{n_{\text{LiBu}}dV}{dt} &= K_4 (V-K_1) n_{\text{LiBu}} \\ \frac{dT}{dt} &= \frac{1}{V} (K_5 \frac{dV}{dt} - K_6 T + K_7) \end{aligned}$$

V: Volumen, n: Molzahlen, T: Temperaturen, t: Zeit, K: Versuchskonstanten

Es ist bemerkenswert, daß Digital- und Analogrechenanlagen bei Gleichungen dieses Schwierigkeitsgrades den Meßfehler übersteigende Unterschiede im Verlauf der Zeit-Umsatz-Kurven liefern.

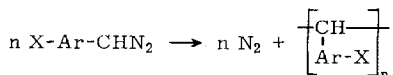
Die bei diesen Untersuchungen auftretenden Systeme wurden durch ihre Leitfähigkeit und DK in Abhängigkeit von Konzentration und Reaktionszeit charakterisiert. Die maximalen Ionenkonzentrationen liegen bei 10^{-9} val/l. Ihre Konzentrationsabhängigkeit korreliert nicht mit den kinetischen Befunden.

[*] Prof. Dr. H. Sinn, Dr. F. Bander mann, Dipl.-Chem. K. Truckenbrod und cand. chem. G. Dobratz Chemisches Staatsinstitut, Lehrstuhl für Angewandte Chemie 2 Hamburg 13, Papendamm 6

Polymere und Copolymere von Diazoalkanen

Von G. Smets[*]

Aus Aryldiazoalkanen, die unsubstituiert sind oder nur Substituenten tragen, die mit der Diazoalkanfunktio n nicht reagieren, können sich unter Stickstoffentwicklung Polyary lalkylidene bilden.



Eine derartige Polymerisation eines Diazoalkans kann durch kolloidale Metallteilchen (*Nasini*) katalysiert werden sowie nach einem pseudokationischen Mechanismus (*Bawn*).

Mehrere Polyary lalkylidene wurden durch Zersetzung von Aryldiazoalkanen in Anwesenheit eines Alkohols in einer homogenen Benzol-Alkohol-Lösung hergestellt. Bei der alkalisch-thermischen Zersetzung von *N*-Tosylbenzaldehydhydrazonen in einem Gemisch von Wasser, Benzol und Methanol entstanden ebenfalls Polyary lalkylidene.

Die Anwesenheit eines Alkohols ist für die Polymerherstellung unerläßlich, obgleich seine chemische Struktur nebensächlich ist. Die Ausbeute an Polymeren ist hoch (80 bis 95 %).

Der Polymerisationsgrad variiert je nach Art der Arylgruppe und des Substituenten. Die gesamte Aktivierungsenergie für die Polymerisation des Phenyl diazomethans beträgt 5,5 kcal/mol.

In Anwesenheit von Peroxiden findet keine Polymerisation statt. Phenyl diazomethan kann mit Vinylmonomeren nicht copolymerisieren. Dies und die Rolle des Alkohols weisen darauf hin, daß die Polymerisation über einen Aryldiazoalkan-Methanol-Komplex verläuft, der sich aufgrund der niedrigen Reaktionsfähigkeit von Diazoalkanen gegenüber Alkohol in Abwesenheit von saurem Wasserstoff bildet. Es wurden ebenfalls Copolymerisationsversuche durchgeführt, um den Reaktionsmechanismus aufzuklären. Die Copolymerisationsparameter für das System Phenyl-(M₁) und *p*-Chlorphenyl-(M₂)-diazomethan ($r_1=1,2$; $r_2=0,3$) und für das System Phenyl-(M₁) und *p*-Bromphenyl-(M₂)-diazomethan ($r_1=0,85$; $r_2=0,4$) stimmen nicht mit den Werten für die vergleichbare ionische Polymerisation und Radikalpolymerisation substituierter Styrole überein. Deshalb wird ein Reaktionsmechanismus über Molekülkomplexe, wie er für die Homopolymerisation vorgeschlagen wurde, angenommen.

[*] Prof. Dr. G. Smets
Laboratoire de Chimie Macromoléculaire
Louvain/Belgien, 98, Rue de Namur

Quartärstruktur und Aktivität von Enzymen (Alkohol-Dehydrogenase, Glutaminsäure-Dehydrogenase, Katalase)

Von H. Sund[*]

Die Alterung der Hefe-Alkohol-Dehydrogenase, bei der eine Abnahme der Anzahl freier SH-Gruppen (in der Hauptsache durch Oxidation zu Disulfidgruppen) und eine Abnahme der Enzymaktivität sowie eine partielle Dissoziation in die Polypeptidketten zu beobachten ist, betrifft nicht alle Moleküle gleichmäßig. Neben voll-aktiven Molekülen (Molekulargewicht 157000) und inaktiven Polypeptidketten (Molekulargewicht 40000) treten inaktive oder weitgehend inaktive Moleküle auf, die noch nicht in die Polypeptidketten dissoziiert sind. Diese lassen sich durch Inkubation in Gegenwart von Mercaptoäthanol und Zinkionen vollständig reaktivieren. Auch nach Dissoziation in die Polypeptidketten ist unter gleichzeitiger Reassoziatio n eine weitgehende Reaktivierung durch Inkubation bei 0 °C in Gegenwart von Mercaptoäthanol zu erreichen: Anstieg der Wechselzahl von 2500 min⁻¹ auf 28000 min⁻¹ bei Zunahme der S₇-Komponente (Molekulargewicht 157000) von 15 % auf 85 %^[1].

Glutaminsäure-Dehydrogenase aus Rinderleber dissoziiert bei niedrigen Proteinkonzentrationen in enzymatisch aktive Untereinheiten. Zur Bestimmung der Größe dieser Untereinheiten wurde der Sedimentationskoeffizient bis herab zu Proteinkonzentrationen von 25 µg/ml untersucht. Nach Extrapolation ergab sich s_{20,w}⁰ zu 13,3 S und damit ein Mindestmolekulargewicht für die Untereinheit von 260000. Im assoziierten Zustand (Molekulargewicht 2×10⁶) enthält Glutaminsäure-Dehydrogenase wahrscheinlich acht Untereinheiten^[2].

Zur Beantwortung der Frage, ob die Strukturinformation für die Konformation der Glutaminsäure-Dehydrogenase in der Primärstruktur enthalten ist, wurde die Reaktivierung nach Einwirkung von Dodecylsulfat untersucht. In Gegenwart von Dodecylsulfat entstehen neben den inaktiven Polypeptidketten vom Molekulargewicht 50000 inaktive Untereinheiten (s_{20,w}⁰-Werte von 5,8 S bzw. 7,6 S), die wahrscheinlich aus zwei bzw. drei Polypeptidketten bestehen. Nach Dissoziation in die S_{7,6}-Komponente ist eine weitgehende Reaktivierung zu erreichen. Das Ausmaß der Reaktivierung hängt von der Inkubationszeit und der Proteinkonzentration ab^[3].

Katalase aus Rinderleber (Molekulargewicht 250000) dissoziiert unter dem Einfluß von 5 M Guanidin-HCl (in Gegenwart von Mercaptoäthanol) oder Natriumdodecylsulfat,