

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- $O^2$ -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- $\beta$ -D-Arabinosyluracil. Diese Substanz „Spongouridin“ wurde aus Schwämmen isoliert.

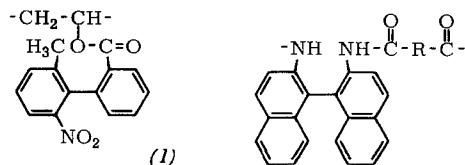
In der Polyspongouridylsäure sind die Nucleotide durch 3'-5'-Bindungen verknüpft, wie in den natürlichen Nucleinsäuren. Die Kondensationsprodukte wurden chromatographisch nach ihrer Kettenlänge getrennt, wobei Gliederzahlen bis  $n = 17$  gefunden wurden. Die Poly-arabinonucleotide nehmen eine Zwischenstellung 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 und 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

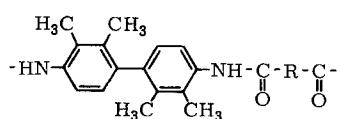
Von R. C. Schulz (Vortr.) und R. H. Jung [\*]

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.



(2)  $R = -\text{C}_6\text{H}_4-$

(3)  $R = \text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{NH}-$



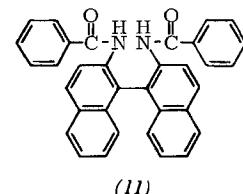
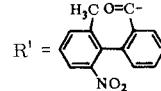
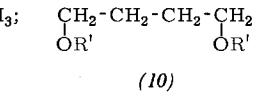
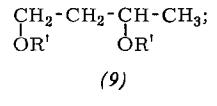
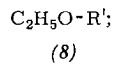
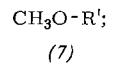
(4)  $R = -\text{C}_6\text{H}_4-$

(5)  $R = -(\text{CH}_2)_8-$

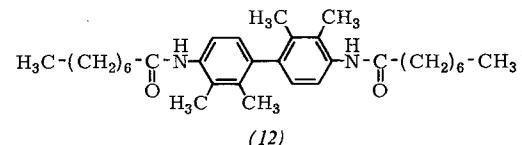
(6)  $R = -(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$

Die Polymeren (1) und (2) sind löslich z.B. in  $\gamma$ -Butyrolacton, Dimethylformamid oder Tetrahydrofuran, (4) löst sich nur in Hexafluoropropanol, (5) löst sich außerdem auch in Hexafluoracetam-Sesquihydrat und Hexamethylphosphorsäuretriamid. Von (3) und (6) konnten bisher nur Oligomere isoliert werden. (1) erwacht bei etwa  $160^\circ\text{C}$ , (5) bei  $260^\circ\text{C}$ , (2) und (4) erweichen nicht unter  $300^\circ\text{C}$ .

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



(11)



(12)

Verb.	Fp (°C)	[M] 578	1. Extremum $\lambda$ (nm) [ $\alpha$ ]	2. Extremum $\lambda$ (nm) [ $\alpha$ ]	
(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 Äther monomer vorliegt, ist Butyllithium etwa dreifach assoziiert. Diese Assoziationsgrade wurden auch bei der Metallierung von Triphenylmethan mit Butyllithium bzw. Isoprenyllithium gefunden. In Kohlen-