

sich eine 10–20 Å dicke Wasserschicht. Die Thylakoide sind periodisch gestapelt. In der lebenden Zelle beträgt die Periode ca. 250 Å, im getrockneten Zustand liegen die Thylakoide auf Kontakt. Ihre Periode ist dann auf 160–170 Å geschrumpft.

Die Flächenstruktur wird in erster Linie durch die Proteinschichtstruktur festgelegt. Innerhalb der Proteinschicht sind im wesentlichen zwei Proteintypen zu unterscheiden, das Strukturprotein und die Enzymproteine. Das Strukturprotein (41,4×41,4 Å²) bildet in vivo und in vitro zweidimensionale Mikrokristalle aus nur 16 Gitterzellen in quadratischer Anordnung. Diese Mikrokristalle (Dimension 165,6×165,6 Å²) aggregieren ihrerseits wieder zweidimensional. So entsteht das Grunderüst der Proteinschicht. Experimentelle Ergebnisse weisen außerdem darauf hin, daß die enzymatischen Proteine der Primärprozesse definiert in diese Überstruktur eingebaut sind.

Aufgrund der gefundenen Schicht- und Flächenstruktur kann mit Hilfe der spektroskopischen Daten des Chlorophylls in vivo und unter Anwendung der Exciton-Theorie gezeigt werden, daß die Porphyrinringe des Chlorophylls in Schicht b einen Neigungswinkel von 55° gegen die Ebene bilden müssen. Darüber hinaus kann eine Deutung der Absorptionsmaxima und ein Schema der zweidimensionalen Verteilung der Porphyrinringe gegeben werden.

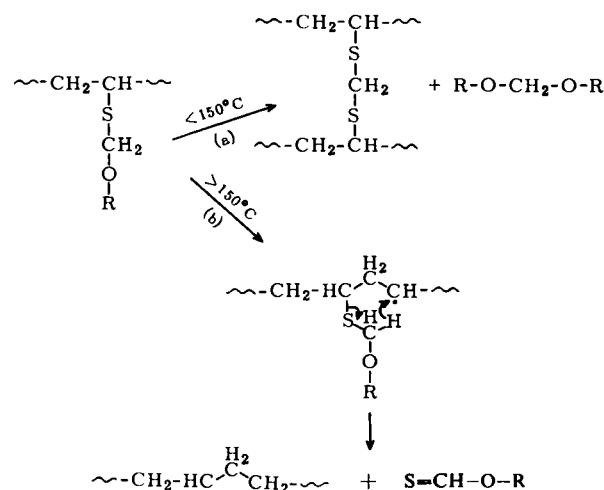
[*] Dr. W. Kreutz
Max-Volmer-Institut für Physikalische Chemie
der Technischen Universität
1 Berlin 12, Hardenbergstraße 34

Synthese und Depolymerisation von Poly-S-vinyl-monothioacetalen

Von K. D. Gollmer, R. Kroker (Vortr.), H. Ringsdorf und U. Zahorszky [*]

S-Vinylmonothioacetale ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$) wurden durch Dehydratisierung aus β -Hydroxyäthylverbindungen dargestellt. Das radikalische und kationische Polymerisationsverhalten der Monomeren wurde untersucht. Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten, die stark von den Substituenten (R) abhängen, werden mit spektroskopisch ermittelten Strukturparametern (UV, IR, NMR) in Beziehung gesetzt. Der Substituenteneinfluß auf das Polymerisationsverhalten der Vinylmonothioacetale lässt sich auf induktive und sterische Effekte zurückführen und mit den Taftschenschen Parametern korrelieren.

Die Abbaureaktionen der Poly-S-vinylmonothioacetale und ihrer Monomeren wurden massenspektrometrisch untersucht. Bis 150°C tritt fast ausschließlich eine Transacetalisierung der Polymeren ein (Weg (a)), oberhalb 150°C werden Thioester und Kohlenwasserstoffbruchstücke über Radikale gebildet (Weg (b)).



Die Vorstellungen über den Abbau konnten an deuterierten Modellverbindungen bestätigt werden.

[*] Dr. K. D. Gollmer, Dr. R. Kroker, Doz. Dr. H. Ringsdorf und Dr. U. Zahorszky
Institut für Polymere und Organisch-chemisches Institut
der Universität
355 Marburg, Marbacher Weg 15

Die chemische Heterogenität von Copolymerisaten — Experimentelle Untersuchungen zur Verträglichkeit

Von F. Kollinsky und G. Markert (Vortr.) [*]

Zwei chemisch einheitliche Methylmethacrylat/Butylacrylat-Copolymerisate bilden in Substanz nur dann optisch homogene, d.h. klare Gemische, wenn der Unterschied im Methylmethacrylat-Anteil 10–20 Mol-% nicht übersteigt.

Wie Torsionsschwingungsversuche zeigen, liegt die Grenze der mechanischen Homogenität bei der gleichen Differenz im Methylmethacrylat-Anteil. Bei inhomogenen Systemen entspricht die Lage der Dämpfungsmaxima den Zusammensetzungen der beiden Komponenten.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen lassen zum Teil auch in optisch oder mechanisch homogenen Systemen Strukturen noch in der Größenordnung von 30 Å erkennen. In der Nähe der Trübungsgrenze steigt die Phasengröße sprunghaft an. Bei Mischungen aus drei Komponenten übt die zwischen den beiden anderen liegende Zusammensetzung keine Verträglichkeitsvermittlung aus.

In Copolymerisaten mit breiter, lückenloser chemischer Verteilung bilden sich Mikrophasen aus jeweils miteinander verträglichen Makromolekülen. Optische und mechanische Homogenität oder Inhomogenität ist dann eine Frage der Größe der einzelnen Mikrophasen. Unterdrückung bzw. Begünstigung der Übertragungsreaktion am Polymeren hat eine Vergrößerung bzw. Verfeinerung der Mikrophasen zur Folge. In Übereinstimmung damit wirken Ppropfcopolymerisate homogenisierend.

Orientierende Versuche an Copolymerisaten aus anderen Monomeren lassen darauf schließen, daß diese Feststellungen allgemeine Gültigkeit besitzen.

[*] Dr. F. Kollinsky und Dr. G. Markert
Röhm & Haas GmbH., Chemische Fabrik
61 Darmstadt, Mainzer Straße 42

Die Kinetik der radikalischen Polymerisation von Styrol und *o*-Halogenstyrolen bei kleinen Starterkonzentrationen

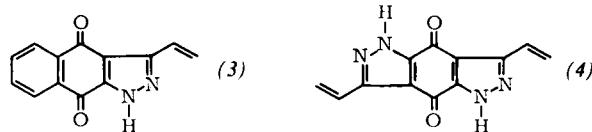
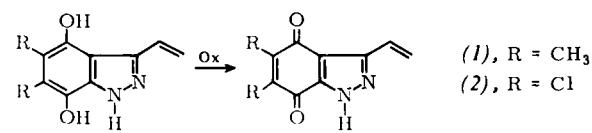
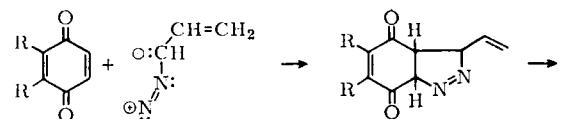
Von O. F. Olaj [*]

Die Kinetik der radikalischen Polymerisation des Styrols und einiger Halogenstyrole bei kleinen Starterkonzentrationen wurde vor allem im Hinblick darauf untersucht, ob die Geschwindigkeiten des Starts infolge spontaner thermischer Radikalbildung im Monomeren und infolge Zerfalls des zugefügten Starters Additivität zeigen. Dabei stellte sich sowohl auf Grund der Analyse der Polymerisationsgeschwindigkeiten als auch der Polymerisationsgrade heraus, daß bei allen untersuchten Monomeren, insbesondere aber bei *o*-Brom- und *o*-Chlorstyrol, Abweichungen von der Additivität vorliegen. Diese äußern sich einerseits im Sinne einer Unterdrückung des vom spontanen Start herrührenden Beitrags bei höheren Polymerisationsgeschwindigkeiten, andererseits in vielen Fällen in einem Maximum des Polymerisationsgrades bei endlichen Starterkonzentrationen.

Diese Effekte sind im allgemeinen um so stärker ausgeprägt, je niedriger die Polymerisationstemperatur ist. Die Ergebnisse lassen sich auf der Grundlage einer Übertragungsreaktion der Radikalketten mit dem zur spontanen Radikal-

bildung führenden Zwischenprodukt erklären; zusätzlich muß wahrscheinlich (vor allem bei *o*-Brom- und 2,5-Dichlorstyrol) noch der Abbruch der Radikalketten durch die beim spontanen Start gebildeten Primärradikale berücksichtigt werden.

[*] Dr. O. F. Olaj
Institut für Physikalische Chemie der Universität
A-1090 Wien (Österreich), Währingerstraße 42



Ansätze zur Aufklärung der Chromosomenstruktur

Von C. Pelling [*]

Trotz der großen Bedeutung, die die Chromosomen als Träger der genetischen Information für die Zelle haben, ist ihr molekularer Aufbau so gut wie unbekannt. Die morphologisch relativ einfachen Fadenstrukturen wurden zwar mikroskopisch eingehend untersucht, unsere chemischen Kenntnisse beschränken sich jedoch noch auf eine einfache Zuordnung der chromosomalen Bestandteile zu den drei Stoffklassen Desoxyribonucleinsäure (DNS), Ribonucleinsäure (RNS) und Proteine. Wegen der nur zeitweiligen Anwesenheit von RNS im Chromosom und wegen unserer Unkenntnis über die Rolle der Proteine wird zur Zeit nur die molekulare Anordnung der DNS im Chromosom diskutiert: Besitzt der chromosomale Faden eine durchlaufende Polynucleotidkette oder ist er aus DNS-Stücken wechselnden Molekulargewichts und möglicherweise auch wechselnder Funktion zusammengesetzt? Bisher ist folgendes bekannt:

1. Im Chromosom treten die DNS-Fäden nicht gebündelt auf, d.h. pro Chromosomenelement (Chromatide) ist nur ein (allerdings doppelsträngiger) DNS-Faden vorhanden. Das geht aus dem semikonservativ genannten Reduplikationsverhalten der Chromosomen pflanzlicher und tierischer Zellen hervor (Taylor).

2. Autoradiographische Versuche zeigen, daß zumindest in der DNS-Vermehrungsphase eine Chromatide in viele voneinander unabhängig sich vermehrende, hintereinander angeordnete DNS-Abschnitte (Replicons) zerfallen ist (Lima de Faria, Keyl und Pelling, Plaut). Daraus darf allerdings nicht geschlossen werden, daß die Stückelung der DNS ihr permanenter Zustand ist.

3. Wird DNS besonders schonend aus isolierten Zellkernen gewonnen, findet man im Elektronenmikroskop verschiedene lange Fäden. In den bisher analysierten Fällen stimmt die dabei gefundene Längenverteilung mit der aus cytologischen Gründen wahrscheinlichen Längenverteilung der erwähnten DNS-Wachstumseinheiten (Replicons) überein. Diese Beobachtung stützt die Vorstellung einer Stückelung im Chromosom.

[*] Dr. C. Pelling
Max-Planck-Institut für Biologie
74 Tübingen, Spemannstraße 34

Über Vinylpyrazolochinone

Von G. Manecke, G. Ramlow (Vortr.), W. Storck und W. Hübner [*]

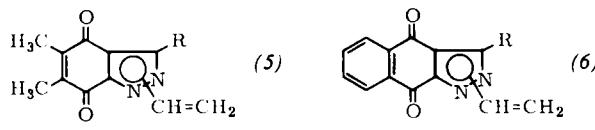
Bisher sind zur Darstellung von Redoxpolymeren auf Chinonbasis ausschließlich carbocyclische Chinone verwendet worden. In dieser Arbeit wurden nun mehrere – heterocyclische – Vinylpyrazolochinone dargestellt und untersucht.

Die 3-Vinylpyrazolochinone (1)–(4) entstehen bei der Addition von Vinyldiazomethan an Chinone.

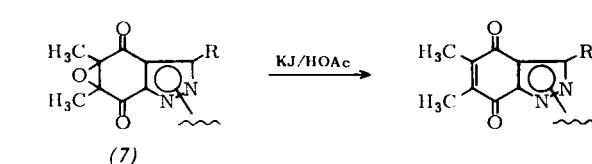
Die chemisch sehr stabilen Pyrazolochinone lassen sich – bis auf (2) – radikalisch polymerisieren. Polymerisationsversuche mit dem Hydrochinondiacetat von (2) führten ebenfalls zum Erfolg. (4) wirkt als Vernetzer.

Durch Sulfalkylierung am sekundären N-Atom entstanden gut kristallisierte, wasserlösliche Monomere. Wurde die Reaktion an vernetzten Copolymerisaten, z.B. aus (3) und (4), durchgeführt, so bildeten sich in Wasser quellbare Redoxharze.

Bei der quecksilberacetat-katalysierten Vinylierung mit Vinylacetat wurden *N*-Vinyl-pyrazolochinone erhalten. Es entstanden stets beide möglichen Isomeren, z.B. (5c) und (5d) aus (1). Die *N*-Vinylgruppen der anthrachinon-analogen Verbindungen (6) waren polymerisationsfähig, dagegen ließen sich die der naphthochinon-analogen Verbindungen (5) nicht polymerisieren.



Durch Epoxidierung in 5,6-Stellung konnten leicht polymerisierende Derivate (7) der Pyrazolobenzochinone hergestellt werden. An den Polymerisaten ließ sich die Epoxidgruppe reduktiv entfernen.



Durch Verwendung von Divinylpyrazolochinonen als Vernetzer erhielt man vernetzte Redoxcopolymerisate, die ausschließlich aus Chinonen bestanden. Die Redoxcopolymerisate zeigten eine hohe Redoxkapazität und eine große Widerstandsfähigkeit gegen unerwünschte Abbaureaktionen.

[*] Prof. Dr. G. Manecke, Dr. G. Ramlow, Dr. W. Storck und Dipl.-Chem. W. Hübner
Institut für Organische Chemie der Freien Universität und Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
1 Berlin 33, Thielallee 63

Einfluß des Lösungsmittels auf anionische Polymerisationen

Von D. J. Worsfold, E. Franta und P. Rempp (Vortr.) [*]

Bei der Polymerisation von Styrol sowie von Dienen oder anderen Monomeren mit einem metallorganischen Initiator in aprotischen Lösungsmitteln sind die aktiven Kettenenden stets Ionenpaare, die in Abhängigkeit vom Lösungsmittel assoziieren oder dissoziieren können.