

In den kubischen α -Phasen von CuJ über 440 °C nimmt die Signalbreite weiter ab: $\tau_{\text{Cu}^+} < 10^{-8}$ sec. Halogen-Signale waren weder in den β -Phasen noch in der α -Phase von CuJ zu beobachten.

[GDCh-Ortsverband Göttingen,
am 14. Dezember 1967]

[VB 139]

Kooperative Konformationsumwandlungen der Helix-Strukturen von Biopolymeren und analogen Modellsubstanzen in Lösung

Von Th. Ackermann^(*)

Polypeptide und Polynucleotide bilden bei geeigneten Versuchsbedingungen (Temperatur, Lösungsmittelzusammensetzung, pH-Wert) auch im gelösten Zustand eine Sekundärstruktur aus, die weitgehend dem Modell der Paulingschen α -Helix und dem Watson-Crick-Modell der DNS-Doppelhelix entspricht. Durch Veränderung der Versuchsbedingungen werden die Moleküle der gelösten Biopolymeren aus dem geordneten Helix-Zustand in den Zustand eines statistisch ungeordneten Knäuels übergeführt; diese Umwandlung der Sekundärstruktur wird in der Literatur häufig als Helix-Coil-Umwandlung (helix-random coil transition) bezeichnet.

Untersuchungen an einer Reihe von Modellsystemen (z.B. Poly- γ -benzyl-L-glutamat, gelöst in einem Gemisch aus Dihydroxyessigsäure und 1,2-Dichloräthan oder äquimolare Mischungen von Salzen der Polyribouridylsäure und der Polyriboadenylsäure in einer wässrigen Pufferlösung) haben gezeigt, daß die Helix-Coil-Umwandlung ein reversibler, kooperativer Prozeß ist, der in einem verhältnismäßig kleinen Temperaturbereich nahezu vollständig abläuft. Die

Umwandlung macht sich in einer charakteristischen Veränderung der physikalischen Eigenschaften der Lösungen deutlich bemerkbar; zu ihrer Untersuchung eignen sich z.B. Messungen des optischen Drehvermögens, der Viscosität, der UV-Absorption, der IR-Absorption und der chemischen Verschiebung der Kernresonanzsignale von α -CH-Protonen der Polypeptide in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Lösungsmittelzusammensetzung.

Die Stabilität der Helix-Strukturen wird im gelösten Zustand nicht nur durch die intramolekularen Wasserstoff-Brückenbindungen, sondern auch durch Solvatationseffekte und durch die energetischen Wechselwirkungen zwischen den Ringsystemen der heterocyclischen Basen in den Polynucleotiden beeinflußt. Zur Bestimmung der thermodynamischen Parameter derartiger Systeme eignen sich genaue Messungen des Temperaturverlaufes der Wärmekapazität mit registrierenden adiabatischen Kalorimetern.

Durch solche Messungen konnten nicht nur die Umwandlungsenthalpien, sondern auch die charakteristischen Kooperativparameter ermittelt werden. Vergleichende Messungen an DNS-Proben unterschiedlicher Basenzusammensetzung lassen Aussagen über den Einfluß der Basenpaare Adenin-Thymin, Adenin-Uracil und Guanin-Cytosin auf die thermische Stabilität der Helixstrukturen zu^[1-3].

[GDCh-Ortsverband Köln, am 19. Januar 1968] [VB 142]

[*] Doz. Dr. Th. Ackermann

Institut für Physikalische Chemie der Universität
44 Münster, Schloßplatz 4

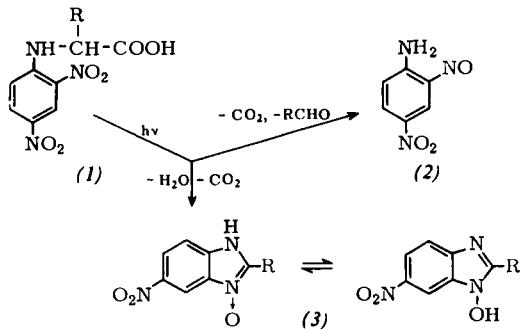
[1] Th. Ackermann u. H. Rüterjans, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 850 (1964).

[2] Th. Ackermann u. E. Neumann, Biopolymers 5, 649 (1967).

[3] E. Neumann u. Th. Ackermann, J. physic. Chem. 71, 2377 (1967).

RUNDSCHAU

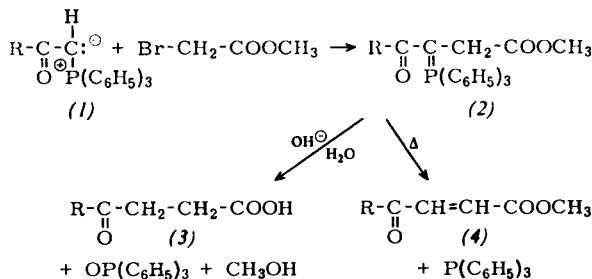
Die Photolyse von N-(2,4-Dinitrophenyl)- α -aminosäuren (1) (DNP-Aminosäuren) ergibt 4-Nitro-2-nitroso-anilin (2) und/oder 2-substituierte 6-Nitro-benzimidazol-1-oxide (3). D. J. Neadle und R. J. Pollitt untersuchten die aus der Proteinchemie gut bekannte Lichtempfindlichkeit von DNP-Aminosäuren und fanden, daß sich (2) allgemein aus DNP-Aminosäuren mit einem α -Wasserstoffatom bildet. DNP- α -alanin ergibt bei der Photolyse (3), R = CH₃, in einer vom pH-Wert der Lösung kompliziert abhängenden Ausbeute.



Bei der Photolyse von DNP-Threonin werden wie erwartet (3) mit R = CHOH-CH₃ und zusätzlich (3) mit R = H gebildet; für die Entstehung der letzten Verbindung nehmen die Autoren eine retroaldolartige Reaktion an. / J. chem. Soc. (London) C 1967, 1764 / -DK. [Rd 797]

Eine neue Synthese von γ -Ketosäureestern und β -Acylacrylsäureestern beschreiben H.-J. Bestmann, G. Graf und H. Hartung. Triphenylphosphin-acyl-methylene (β -Oxoalkyliden-

triphenylphosphorane) (1) reagieren mit Bromessigsäuremethylester im Molverhältnis 2:1 zu den Triphenylphosphinacyl-methoxycarbonylmethyl-methylenen (β -Oxoalkyliden-methoxycarbonylmethyl-triphenylphosphoranen) (2) in einer Ausbeute von etwa 70 %. Die alkalische Hydrolyse von (2) in wässrigem Methanol führt unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid und Methanol glatt zu γ -Ketosäuren (3) (R = CH₃, 69 %; R = C₃H₇, 45 %; R = C₆H₅, 94 %). In



den Ylidien (2) sind die H-Atome der Methylen-Gruppe durch die benachbarte Ester-Gruppe aktiviert. Beim Erhitzen auf 150–180 °C zerfällt (2) daher in Triphenylphosphin und β -Acrylsäureester (4) (R = CH₃, 30 %; R = C₃H₇, 62 %; R = C₆H₅, 85 %). / Liebigs Ann. Chem. 706, 68 (1967) / -DK. [Rd 798]

Den Austausch von Wasserstoff- und Sauerstoff-Atomen in o-Nitrotoluol beobachteten E. K. Fields und S. Meyerson. Bei der Pyrolyse einer Lösung von o-Nitrotoluol in Methanol bei 600 °C, 11 sec Kontaktzeit, entstand als Hauptprodukt Anthranilsäure-methylester in 48 Mol-% Ausbeute. Es wird dem-