

- A) Polykondensation von Mononucleotiden,
- B) Polykondensation von vorgeformten Di- oder Trinucleotidblöcken,
- C) Schrittweise Kondensation von Mononucleotiden mit vorgeformten Oligonucleotidblöcken,
- D) Kondensation vorgeformter Oligonucleotidblöcke.

Typ A führt zu einem Gemisch von Homopolymeren verschiedener Kettenlänge. Typ B ergibt Gemische von Polydesoxydi- oder Polydesoxytrinucleotiden verschiedener Kettenlängen. Die streng repetierenden Basensequenzen der Polykondensationsprodukte werden durch die Basensequenzen der vorgeformten Di- oder Trinucleotidblöcke diktiert. Die Reaktionstypen C und D führen zu Polydesoxynucleotiden beliebiger, d.h. repetierender oder nichtrepetierender Basensequenz.

Als kondensierende Agentien dienen Dicyclohexylcarbodiimid oder aromatische Sulfonylchloride. Es sind spezifische Schutzgruppen für die Nucleotidkomponenten notwendig, damit sich bei den Kondensationen 3' → 5'-Phosphorsäurediesterverknüpfungen bilden. Man erhält Ketten aus maximal 20 Nucleotideinheiten (Molekulargewicht ≈ 7000).

Um zu codierenden, höhermolekularen, DNS-ähnlichen Polynucleotiden zu gelangen, müssen basenkomplementäre Desoxypolynucleotidpaare aus mindestens 8–12 Nucleotideinheiten mit DNS-Polymerase in Gegenwart der vier Desoxynucleosidtriphosphate verlängert werden. Die resultierenden Produkte bestehen aus $1,5 \cdot 10^2$ bis $6 \cdot 10^3$ Nucleotideinheiten pro Einzelstrang, entsprechend einem Molekulargewicht von 10^5 bis $4 \cdot 10^6$ pro Doppelstrang. Die streng repetierenden Basensequenzen bleiben während dieser Reaktion erhalten.

Die Einzelstränge der DNS-ähnlichen Polynucleotide werden mit DNS-abhängiger RNS-Polymerase in Gegenwart der entsprechenden Ribonucleosidtriphosphate selektiv kopiert, wodurch Messenger-RNS-analoge Ribopolynucleotide mit repetierender Basensequenz erhalten werden. Diese stimulieren als Messenger im zellfreien Proteinbiosynthesesystem die Bildung von Polypeptiden definierter repetierender Aminosäuresequenzen und erlauben so die Zuordnung von Trinucleotidsequenzen zu den einzelnen Aminosäuren.

[*] Dr. H. Kössel
Institut für Genetik der Universität
78 Freiburg, Schänzlestraße 9–11

Dr. H. Büchi, Dr. T. M. Jacob, Dr. A. R. Morgan,
Dr. S. A. Narang, Dr. E. Ohtsuka, Dr. R. D. Wells
und Prof. Dr. H. G. Khorana
Institute for Enzyme Research, University of Wisconsin
Madison, Wisc. 53705 (USA)

Polymerisation von Äthylen mit Methyltitantrichlorid und Methyltitandichlorid

Von K. Kühlein (Vortr.) und K. Clauss [*]

Zur Klärung der Frage, ob bei der Olefinpolymerisation mit Ziegler-Katalysatoren ein Zweikomponentensystem oder ein Einkomponentensystem als aktive Spezies wirksam ist, wurden die Polymerisationsversuche mit CH_3TiCl_3 und CH_3TiCl_2 durchgeführt.

Bei der Polymerisation des Äthylen mit CH_3TiCl_3 unter den Bedingungen der Ziegler-Polymerisation (20–100 °C)^[1] entsteht durch teilweisen Zerfall des CH_3TiCl_3 das Zweikomponentensystem $\text{TiCl}_3/\text{CH}_3\text{TiCl}_3$, das ähnlich einem TiIII/Al-System wenig verzweigtes hochmolekulares Polyäthylen liefert.

Um den Übergang des CH_3TiCl_3 in das Zweikomponentensystem zu unterbinden und damit seine spezifische Aktivität kennenzulernen, wurde die Umsetzung mit Äthylen unter –50 °C untersucht. In Abhängigkeit vom Lösungsmittel wurde eine langsam verlaufende Aufbaureaktion an der Ti–C-Bindung beobachtet, die von einer Verdrängungsreaktion durch das Monomere begleitet ist.

Unter den gleichen Bedingungen zeigte CH_3TiCl_2 , das erstmals frei von Komplexbildnern erhalten werden konnte, eine sehr hohe Polymerisationsaktivität gegenüber Äthylen. Selbst bei –70 °C entsteht mit hoher Geschwindigkeit hochmolekulares Polyäthylen der reduzierten Viskosität 4 bis 6. Die Versuche dürften die von Cossee^[2] entwickelten Anschauungen bestätigen.

[*] Dr. K. Kühlein und Dr. K. Clauss
Farwerke Hoechst AG
623 Frankfurt/Main-Höchst

[1] C. Beermann u. H. Bestian, Angew. Chem. 71, 618 (1959).

[2] P. Cossee, J. Catalysis 3, 80 (1964).

Radikalkationen bei der Vinylpolymerisation

Von A. Ledwith [*]

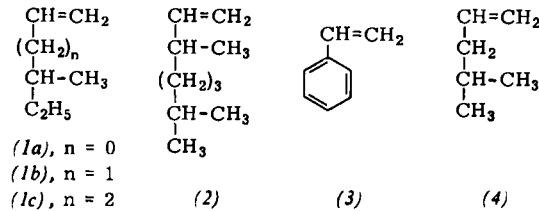
Bei der Einelektronenoxidation von Olefinen entstehen Radikalionen, die zu dikationischen, die Kette fortsetzenden Spezies dimerisieren können. Dabei reagieren solche Olefine schnell, die elektronendrückende Substituenten tragen, z.B. *N*-Vinylcarbazol und *p*-Methoxystyrol. Als Initiatoren für die Polymerisation dieser Monomeren eignen sich stabile Radikalkationen wie $(\text{BrC}_6\text{H}_4)_3\text{N}^+ \cdot \text{ClO}_4^-$. Auch bei der katalytischen Cyclodimerisation von elektronenreichen Olefinen spielen Radikalkationen eine wichtige Rolle.

[*] Prof. Dr. A. Ledwith
University of Liverpool, Department of Inorganic, Physical
and Industrial Chemistry, The Donnan Laboratory
P.O. Box 147
Liverpool (England)

Optische Aktivität und Konformation in Lösungen von Copolymeren aus optisch aktiven α -Olefinen mit Styrol und 4-Methyl-1-penten

Von P. Pino (Vortr.), F. Ciardelli und C. Carlini [*]

Optisch aktive Poly- α -olefine aus den Monomeren (1) und (2) wurden mit dem Ziel untersucht^[1], einen besseren Einblick in die Beziehungen zwischen sterischer Anordnung und Konformation isotaktischer Polymerer in Lösung zu gewinnen. Es wurde angenommen, daß die Hauptketten von Poly-(1) und Poly-(2) in Helixform vorliegen, und zwar als Rechts- und Linkshelices. Wenn sich das asymmetrische C-Atom des Monomeren in α - oder β -Stellung zur Hauptkette befindet, wie in Poly-(1a), -(1b) oder -(2), wird aber eine Form der Helix stark bevorzugt sein. Ihr Drehsinn sollte direkt von der Chiralität des Monomeren abhängen.



Um diese Hypothese zu prüfen, wurden optisch aktive stereoreguläre Copolymeren aus Styrol (3) mit (*R*)-3,7-Dimethyl-1-octen (2)^[2], (*S*)-4-Methyl-1-hexen (1b) und (*S*)-5-Methyl-1-hepten (1c) sowie aus 4-Methyl-1-penten (4) mit (1b)^[3] mit Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellt. Die Copolymereneinheiten, die aus (3) und (4) entstanden, enthalten keine asymmetrischen C-Atome in der Seitenkette. Ein Beitrag dieser Einheiten zum Drehwert des Copolymeren sollte darauf beruhen, daß sich ihr Konformationsgleichgewicht in Richtung auf dissymmetrische Konformationen mit einer vorherrschenden Chiralität verschiebt. Tatsächlich sollte auch in „isotaktischen“ Copolymeren aus Vinylmonomeren der Anteil der optischen Aktivität, der auf die tert. C-Atome in der Hauptkette zurückgeht, verschwindend klein sein.