

## Möglichkeiten und Grenzen der enzymatischen Polynucleotidsynthese

Von G. Feix<sup>[\*]</sup>

In den letzten Jahren konnten aus Mikroorganismen sowie aus Zellen höherer Organismen viele sowohl DNA als auch RNA synthetisierende Enzyme isoliert werden. Einige dieser Enzyme konnten soweit gereinigt werden, daß mit ihrer Hilfe die zellfreie Synthese einer Vielzahl von Polynucleotiden möglich wurde, die einer chemischen Synthese bisher nicht zugänglich waren.

Die Enzyme katalysieren die lineare Verknüpfung von Nucleotiden, wobei die 3'-Hydroxygruppe der Ribose oder Desoxyribose der wachsenden Polynucleotidkette mit der 5'-Hydroxygruppe des hinzukommenden Nucleotids durch eine Phosphordiester-Brücke verbunden wird.

Die Nucleotide werden entweder rein statistisch entsprechend der Zusammensetzung der Substrat-Nucleotide oder in einer spezifischen Sequenz in einer matriziten-abhängigen Reaktion nach dem Prinzip der Basen-Komplementarität nach *Watson* und *Crick* in die Nucleinsäure eingebaut.

Die hohe Spezifität der Enzyme ermöglicht einerseits den Aufbau komplizierter Nucleinsäuren, die biologisch aktiv sind, bildet aber andererseits eine Grenze für die Synthese von Nucleinsäuren aus Substraten, die von den Enzymen nicht angenommen werden.

Eine Modifikation der Enzyme sowie eine gezielte Veränderung der Inkubationsbedingungen der enzymatischen Reaktion hat kürzlich die Synthese neuer Nucleinsäuren ermöglicht. Die präparative Ausnutzung der enzymatischen Polynucleotidsynthese wird zunehmend an Bedeutung gewinnen.

[\*] Doz. Dr. G. Feix  
Institut für Biologie III  
(Genetik und Molekularbiologie) der Universität  
78 Freiburg, Schänzlestraße 9-11

## Zur Charakterisierung der intermittierend polymerisationsaktiven Spezies löslicher Ziegler-Natta-Katalysatoren

Von G. Fink (Vortr.), D. Schnell, B. Brenner und R. Rottler<sup>[\*]</sup>

Es wird die Kinetik der Polyreaktion von Äthylen mit löslichen Ziegler-Natta-Katalysatoren vom Typ  $(C_5H_5)_2TiX_2/AlX_3$  (mit  $X=Cl, C_2H_5$  oder höherem Alkyl) sowohl im Strömungsrohr als auch im Rührreaktor in Toluol und Cyclohexan als Lösungsmitteln diskutiert. Weiter werden Untersuchungen über den komplizierten Verlauf der Polymerisationsgeschwindigkeit beim Übergang von homogener zu durch ausfallendes Polymeres heterogener Phase behandelt. Außerdem wird die Katalysatorkonzentration im Polymeren mit der Polymerisationsgeschwindigkeit korreliert, und zwar unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die aktive Spezies ein Gleichgewichtsprodukt ist.

Den Befunden in Lösung werden Ergebnisse der Äthylenpolymerisation in der Gasphase gegenübergestellt, wobei ein „lösliches“ Ziegler-Natta-Katalysatorsystem entsprechend seinem Aggregatzustand bei Raumtemperatur lös-

[\*] Dr. G. Fink, Dipl.-Chem. D. Schnell, Dipl.-Chem. B. Brenner und Dipl.-Chem. R. Rottler  
Institut für Technische Chemie der Technischen Universität  
8 München 2, Arcisstraße 21

sungsmittelfrei verwendet wurde. Mit den gewonnenen Erkenntnissen wird versucht, die Zusammenhänge zwischen Bildung, Konzentration und Lebensdauer der aktiven insertierenden Spezies sowie Besonderheiten der Verteilungsfunktion der gebildeten Oligomeren zu erklären.

## Zur Modifikationsumwandlung (II nach I) von Poly-1-buten

Von G. Goldbach<sup>[\*]</sup>

Von den vier bekannten Kristallformen des Poly-1-butens sind die tetragonale Modifikation II und die hexagonale Modifikation I nicht nur technisch bedeutsam, sondern auch wissenschaftlich interessant. Beim Abkühlen der Schmelze kristallisiert im allgemeinen zunächst die instabile Modifikation II aus, die dann je nach den experimentellen Bedingungen mehr oder weniger schnell in die stabile Modifikation I übergeht.

Das Referat behandelt die Kinetik der Umwandlung von II nach I als Funktion der Parameter Temperatur, thermische Vorgeschichte, Zusätze und äußere Spannungen oder Dehnungen. Für die Untersuchungen wurden dilatometrische, IR-spektroskopische und mechanisch-dynamische Methoden angewendet.

Die Halbwertszeit der Umwandlung von II nach I besitzt eine komplizierte Temperaturabhängigkeit mit Minimum. Die Temperaturlage des Minimums hängt von der chemischen Natur der Zusätze, der thermischen Vorgeschichte und der Größe der von außen aufgetragenen Deformation ab. Die Größe der Halbwertszeit wird maßgeblich durch die Molekülbeweglichkeit in den amorphen Bereichen und durch innere Spannungen bestimmt. Die Beteiligung der amorphen Bereiche an der Umwandlung wird durch IR-spektroskopische, kalorische und mechanisch-dynamische Messungen belegt.

Die Untersuchungen über den Einfluß mechanischer Spannungen, die in einem großen Temperaturbereich von  $-196^\circ C$  bis zur Schmelztemperatur der Modifikation II (ca.  $115^\circ C$ ) durchgeführt wurden, ergaben, daß die einachsige Deformation unterhalb der Sprödbrech- oder Streckspannung im wesentlichen in den amorphen Bereichen abläuft. Eine merkliche Deformation der Kristallite erfolgt erst beim Erreichen der Streckspannung. Demnach existiert eine (untere) kritische Dehnung, unterhalb der (für eine gegebene kurze Zeit) keine (II nach I)-Umwandlung abläuft. Die kritische Dehnung besitzt eine komplizierte, aber deutbare Temperaturabhängigkeit.

[\*] Dr. G. Goldbach  
Chemische Werke Hüls AG  
437 Marl

## Über Pfropfreaktionen auf $SiO_2$ -Oberflächen

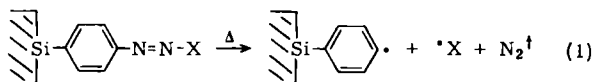
Von N. Fery, R. Hoene und K. Hamann<sup>[\*]</sup>

1. N. Fery (Vortr.): Eine stabile Verknüpfung von organischen Makromolekülen mit der Oberfläche von amorphem  $SiO_2$  ist über die Si-C-Bindung möglich. Durch Umsetzung mit Thionylchlorid wurden nach *Boehm*<sup>[1]</sup> die Siloxan- und Silanolgruppen auf der Partikeloberfläche in Si-Cl-Gruppen übergeführt.

[\*] Dr. N. Fery, Dr. R. Hoene und Prof. Dr. K. Hamann  
2. Institut für Technische Chemie der Universität  
7 Stuttgart 1, Wiederholdstraße 10/1

Polyfunktionelle Initiatoren mit anorganischem Grundgerüst entstehen wie folgt: Die Si—Cl-Gruppen auf der Oberfläche werden mit Phenyllithium in Si-Phenyl-Gruppen übergeführt; durch Nitrierung, Reduktion und Diazotierung werden Diazoniumsalzgruppierungen gebildet<sup>[2]</sup>.

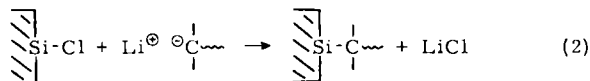
Wir haben nun durch Kupplung mit H-aktiven Verbindungen, z. B. Thiolen, Sulfinsäuren und Aminen, auf der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche kovalent gebundene labile Diazoniumverbindungen erhalten, welche die radikalische Polymerisation von Vinylmonomeren auslösen.



X = z. B. -S-Ar, -SO<sub>2</sub>-Ar, -NH-Ar

Zur Polymerisation wurden benutzt: Styrol, Acrylamid, Acrylsäure, Methylmethacrylat und Vinylpyridin. Die Menge des aufgepfropften Polymeren, bezogen auf Sili- ciumdioxid, beträgt 10–60%.

2. R. Hoene (Vortr.): Lineare Makromoleküle definierter Kettenlänge lassen sich aufpfropfen, indem die Si—Cl-Gruppen auf der Partikeloberfläche mit polymeren Carbanionen umgesetzt werden.



Das Molekulargewicht der aufgepfropften Ketten wird durch das Verhältnis von Styrol zu Initiator (Butyllithium) variiert. Dabei ergibt sich eine im wesentlichen lineare Beziehung zwischen der Menge des aufgepfropften Polymeren und dem Polymerisationsgrad der Ketten. Außerdem ist – offensichtlich infolge sterischer Einflüsse des polymeren Restes – die Zahl der gebildeten Si—C-Bindungen kleiner als bei der Reaktion mit Phenyllithium.

Durch die Pfropfungsreaktion werden die Eigenschaften der SiO<sub>2</sub>-Partikel wesentlich verändert. Amorphes SiO<sub>2</sub> (spez. Oberfläche 200 m<sup>2</sup>/g) mit etwa 50% aufgepfropftem linearem Polystyrol ergibt z. B. in aromatischen Lösungsmitteln nahezu stabile Suspensionen.

[1] H. P. Boehm, Angew. Chem. 78, 617 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 533 (1966).

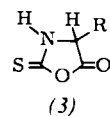
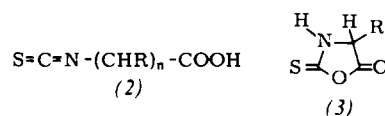
[2] M. Schneider, Dissertation, Universität Heidelberg 1962.

## Umlagerungs- und Polymerisationsmechanismen von DTE-Aminosäuren und 2-Thioxo-5-oxazolidonen

Von H. R. Kricheldorf<sup>[\*]</sup>

$\alpha$ -DTE-Aminosäuren<sup>[1]</sup> (1), n=1, lassen sich zu Polypeptiden polymerisieren, ohne daß optisch aktive Aminosäuren Racemisierung erleiden. Kato, Higashimura, Suzuoki und Okamura<sup>[2]</sup>, welche diese Reaktionen erstmals untersuchten, sahen in den beim Zerfall von (1) freiwerdenden  $\alpha$ -Isothiocyanatocarbonsäuren (2), n=1, das eigentlich aktive Monomere.

[\*] Dr. H. R. Kricheldorf  
Institut für makromolekulare Chemie der Universität  
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31



Die vorliegenden Untersuchungen zeigen aber, daß zwar bei  $\beta$ - und höheren  $\omega$ -Isothiocyanatocarbonsäuren eine Polykondensation möglich ist, jedoch nicht bei  $\alpha$ -Isothiocyanatocarbonsäuren. Die aktiven Monomeren bei der Polymerisation von (1), n=1, sind vielmehr die durch Cyclisierung von (2), n=1, entstehenden 2-Thioxo-5-oxazolidone (3). Als Polyreaktionsmechanismus dieser cyclischen Monomeren wird eine ionische, ringöffnende Polymerisation diskutiert.

[1] In [2] verwendete Abkürzung für Verbindungen (1).

[2] T. Higashimura, H. Kato, K. Suzuoki u. S. Okamura, Makromolekulare Chem. 90, 243 (1966); H. Kato, T. Higashimura u. S. Okamura, ibid. 109, 9 (1967).

## Über die scherinduzierte Kristallisation von Polypropylen

Von H. J. Leugering (Vortr.) und G. Kirsch<sup>[\*]</sup>

Eine durch Scherung orientierte Schmelze von isotaktischem Polypropylen kristallisiert in Bandsphärolithen, die je nach der Kristallisationstemperatur aus der pseudo-hexagonalen ( $\beta$ ) oder der monoklinen ( $\alpha$ ) Modifikation bestehen. Bei mittleren Temperaturen treten Bandsphärolithe auf, in denen beide Modifikationen vorkommen. Durch Kristallisation unter gleichzeitiger Schereinwirkung lassen sich Gehalte an  $\beta$ -Modifikation von über 30% erhalten, wie differentialkalorimetrisch nachgewiesen wird. Beim Erhitzen derartiger Proben zeigen die  $\beta$ -Anteile charakteristische Aufschmelz- und Umwandlungserscheinungen, die im einzelnen diskutiert werden.

[\*] Dr. H. J. Leugering und Dr. G. Kirsch  
Farbwerke Hoechst AG  
623 Frankfurt (Main) 80

## Über die dynamische Struktur einer synthetischen Desoxyribonucleinsäure

Von A. Lezius<sup>[\*]</sup>

Durch enzymatische Copolymerisation von Desoxyadenosin triphosphat (dATP) und 4-Thiothymidin triphosphat (s<sup>4</sup>dTTP) mit *Bacillus-subtilis*-DNA-Polymerase entsteht ein Polydesoxynucleotid, poly-d(A-s<sup>4</sup>T)-d(A-s<sup>4</sup>T), von hohem Molekulargewicht [ $M_z^{\text{theo}} = 1.2 \times 10^6$ ;  $S_{20,w} = 10-14S$ ] und einer streng alternierenden Basensequenz<sup>[1]</sup>.

Spektren der Optischen Rotationsdispersion (ORD) und des Circular dichroismus (CD) zeigen einen starken negativen Cotton-Effekt um 400 nm, der einem  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Thioamidchromophors zugeordnet werden kann. Da dieselbe Bande im monomeren 4-Thiothymidin ein positives Vorzeichen hat, wird gefolgert, daß das Nucleosid im Polymeren wahrscheinlich in der seltenen *syn*-Konformation vorliegt. Eine protonierte Form des doppelsträngigen Polymeren entsteht bei pH=4.2 (kooperativer Umwandlungspunkt), in dem die N-1-Atome des Desoxy-

[\*] Dr. A. Lezius  
Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin  
34 Göttingen, Hermann-Rein-Straße 3