

pigmenten beitragen, andererseits erhofft man sich einen Zugang zu selektiver, homogen-katalytischer Oxidation von geeigneten Substraten.

Wir untersuchten Kobalt-Komplexe der allgemeinen Form $X_2R_4Co(II)$ (X = organisches Anion, R = primäres aliphatisches Amin), welche begierig Sauerstoff aufnehmen unter Bildung von diamagnetischen μ -Peroxo-Komplexen: $X_2R_3Co-O-O-CoR_3X_2$. Letztere zersetzen sich beim Erhitzen unter Bildung einer paramagnetischen Co(II)-Spezies, welche erneut zur Sauerstoffaufnahme befähigt ist (Katalyse), und unter oxidativer Veränderung von Aminliganden.

Bei der thermischen Zersetzung der Komplexe treten Radikale auf, welche die Polymerisation von Styrol initiieren. Aus der Kinetik der Polymerisation konnte die Abnahme der Konzentration der radikalliefernden Spezies mit der Zeit errechnet werden. Die magnetischen Veränderungen im System erlaubten weiterhin eine direkte kinetische Untersuchung der Zersetzung des μ -Peroxo-Komplexes. In beiden Fällen wurde ein Verlauf nach der ersten Ordnung, mit gleichen Geschwindigkeitskonstanten, gefunden. Hierdurch ist erwiesen, daß die Radikale im Zusammenhang mit der Zersetzung des Komplexes entstehen.

Die Reaktionsprodukte der Amine lassen das intermediäre Auftreten von Alkyradikalen vermuten. Ein Reaktionsschema wird vorgeschlagen.

Über die ringöffnende Polymerisation von Cycloolefinen mit Metathesekatalysatoren

Von Hartwig Höcker (Vortr.), Rüdiger Musch,
Frank R. Jones und Ingo Lüderwald^[*]

Die Metathesereaktion von acyclischen Monoolefinen führt zu Umalkylenierungsprodukten, während cyclische Olefine nach dem gleichen Mechanismus Oligomere und Polymere liefern, die cyclische Struktur besitzen sollten.

Mit dem Ziel, die cyclische Struktur dieser Oligomeren eindeutig nachzuweisen, wurden die Reaktionsbedingungen für die Oligomerisierung von Cycloocten optimiert, die Oligomeren bis zum Decameren gelchromatographisch getrennt und spektroskopisch untersucht. Die IR-, die NMR- und besonders die Massenspektren, die bis zum Nonameren die Molekül-Massen des betreffenden Oligomeren bei linienfreiem Vorfeld zeigen, bestätigen die cyclische Struktur.

Der Katalysator der Reaktion besteht aus einem Übergangsmetallhalogenid, gegebenenfalls einem Aktivator, einem alkylierenden oder einem reduzierenden Agens und einem Aluminiumhalogenid. Besonders wurden die Systeme $WCl_6/C_2H_5OH/C_2H_5AlCl_2$, $WCl_2(OC_6H_5)_4/BuLi/AlBr_3$ und $WCl_6/BuLi/AlBr_3$ untersucht. Die Ergebnisse der Polymerisation von Cycloocten in Anwesenheit der genannten Systeme lassen unter Berücksichtigung der Ausbeute und der Struktur der erhaltenen Polymeren folgende Schlüsse zu:

1. Ein Aktivator ist nur dann notwendig, wenn ein relativ schwaches Alkylierungssagens verwendet wird.
2. Zwei Liganden des Übergangsmetalls werden gegen Alkylgruppen ausgetauscht.

[*] Prof. Dr. H. Höcker, Dipl.-Chem. R. Musch,
Dr. F. R. Jones und Dr. I. Lüderwald
Organisch-Chemisches Institut der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18-22

3. Ein Aluminiumhalogenid ist als Komplexierungsagens erforderlich.

Aufgrund der Ergebnisse wird eine Struktur für den Katalysatorkomplex vorgeschlagen, die wir z. Z. durch direkte spektroskopische Untersuchungen zu bestätigen suchen.

Internationale Moleküle

Von Rolf Hosemann^[*]

An linearem und verzweigtem Polyäthylen sind interessante, neuartige, kautschukelastische Erscheinungen beobachtet worden, die Rückschlüsse auf die molekulare Struktur gestatten und typisch für eine große Klasse synthetischer und biologischer linearer Hochpolymerer zu sein scheinen.

Im untersuchten Fall tritt bei Verstreckung durch Schulterbildung ein für das Material charakteristische Verstrekkungsfaktor auf. Wird das Material danach mit kleinen Strahlendosen (z. B. 15 Mrad ^{60}Co) strahlenvernetzt und daraufhin nicht zu lange und nicht zu hoch oberhalb des Schmelzpunktes gehalten, so bildet sich die ursprüngliche Form in allen Einzelheiten bis herab zu kolloiden Dimensionen wieder zurück. Röntgenweit- und -kleinwinkeluntersuchungen beweisen, daß die ursprüngliche Kristallstruktur des schmelzkristallisierten Materials beim Verstrecken vollständig verändert wurde. Das „Gedächtnis“ liegt in den „internationalen“ Molekülen, die diese einzelnen beim Streckvorgang zerstörten und deformierten Kristallbereiche miteinander verbinden.

[*] Prof. Dr. R. Hosemann
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
1 Berlin 33, Faradayweg 4-6

Quartärstruktur und Aktivität von Enzymen

Von Rainer Jaenicke^[*]

Die Definition der Quartärstruktur von Enzymen als stöchiometrisch und geometrisch definierte Assoziation von Untereinheiten zum biologisch aktiven Molekül enthält implizit die Annahme inaktiver Untereinheiten im Sinne der Reaktion



Diese Korrelation von Aktivität und Assoziatstruktur ist von der Evolution her nicht verständlich, da die Assoziation lediglich die *Regulation* bereits vorhandener Aktivität, nicht aber die *Aktivität selbst* ermöglichen sollte.

Die übliche Bestimmung von Partikelgewicht und enzymatischer Aktivität wird in voneinander weit entfernten Konzentrationsbereichen ausgeführt. Untersucht man systematisch anhand einiger glykolytischer Enzyme das Partikelgewicht unter den Bedingungen des enzymatischen Tests ($c \leq 1 \mu\text{g/ml}$), so ergibt sich für verschiedene Enzyme unterschiedliches Verhalten. Zur kleinsten Untereinheit führende drastische Dissoziationsverfahren bewirken grundsätzlich vollständige Desaktivierung. Diese kann hinreichend durch Denaturierung (ohne Dissoziation) begründet werden, da zeitlich die Denaturierung der Dissoziation vorausläuft.

Im Falle der Lactat-Dehydrogenase laufen konzentrationsabhängige Dissoziation und Desaktivierung parallel; ande-

[*] Prof. Dr. R. Jaenicke
Fachbereich Biologie der Universität
84 Regensburg, Universitätsstraße 31