

ORD- und CD-Messungen in Chloroform zeigten für die Styrol-Copolymeren einen Cotton-Effekt bei 275–245 nm, verbunden mit einem  $\pi-\pi^*$ -Übergang des aromatischen Chromophors<sup>[2]</sup>. Das Vorzeichen des Cotton-Effekts ist positiv bzw. negativ, wenn die Chiralität des optisch aktiven Comonomeren (*S*) bzw. (*R*) ist. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Styroleinheiten, die per se optisch inaktiv sein sollten, zum optischen Drehwert des Copolymeren beitragen. Das Vorzeichen dieses Beitrags hängt von der Chiralität des optisch aktiven Comonomeren und mithin vom vorherrschenden Drehsinn des helixförmigen Copolymeren ab.

Beim Makromolekül aus (4) und (1b) ist der Drehwert bei 589 nm in Kohlenwasserstofflösungen bei jedem Verhältnis von (4):(1b) größer als der Drehwert entsprechender Mischungen der Homopolymeren und steigt mit zunehmender Stereoregularität. Der optische Drehwert pro mol (4) im Copolymeren,  $[\Phi]_{(4)}$ , nimmt mit wachsendem (1b)-Gehalt bis zu einem Grenzwert bei 50% (1b) zu.

Der nach Brewster<sup>[4]</sup> berechnete molare optische Drehwert von (4)-Einheiten in Rechts- oder Linkshelices stimmt mit dem gemessenen Maximalwert von  $[\Phi]_{(4)} = +160^\circ$  ausgezeichnet überein, wenn man voraussetzt, daß die meisten (4)-Einheiten sich in Linkshelices befinden, wie sie nach unserer Theorie aus den (*S*)-Comonomeren entstehen sollten.

[\*] Prof. Dr. P. Pino

Technisch-chemisches Laboratorium der ETH  
CH-8006 Zürich (Schweiz), Universitätsstraße 6

Dr. F. Ciardelli und Dr. C. Carlini

Istituto di Chimica Organica Industriale, Sezione IV –  
Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole del C.N.R.  
I-56100 Pisa (Italien), Via Risorgimento 35

[1] P. Pino, F. Ciardelli, G. P. Lorenzi u. G. Montagnoli, Makromolekulare Chem. 61, 207 (1963).

[2] P. Pino, C. Carlini, E. Chiellini, F. Ciardelli u. P. Salvadori, J. Amer. chem. Soc. 90, 5025 (1968).

[3] C. Carlini, F. Ciardelli u. P. Pino, Makromolekulare Chem. 119, 244 (1968).

[4] J. H. Brewster, J. Amer. chem. Soc. 81, 5475 (1959).

## Halb- und vollsynthetische Makromoleküle in der immunchemischen Forschung

Von E. Rude (Vortr.), K. Himmelsbach und C. Sorg<sup>[\*]</sup>

Die Erforschung der chemischen Grundlagen immunologischer Vorgänge erfuhr durch die Verwendung halbsynthetischer Antigene („künstlicher Antigene“), die durch Verknüpfen niedermolekularer Verbindungen mit natürlichen Antigenen, meist Proteinen, hergestellt wurden, einen entscheidenden Fortschritt. K. Landsteiner konnte zeigen, daß nach Immunisierung von Versuchstieren mit derartigen Antigenen unter anderem Antikörper gebildet werden, die sehr spezifisch mit den eingeführten Gruppen reagieren. Antikörper richten sich demnach nicht gegen das makromolekulare Antigen als Ganzes, sondern gegen definierte Strukturuntereinheiten, die determinanten Gruppen.

Durch Kuppeln von Cellobiuronsäure an Protein gelang 1939 erstmals die Synthese eines künstlichen Antigens, das eine determinante Gruppe eines bakteriellen Oberflächenantigens enthielt und nach Immunisierung Versuchstiere vor Infektion mit dem entsprechenden Bakterienstamm schützte. Inzwischen wurden neuere Methoden entwickelt, die es gestatten, auch höhere Oligosaccharide bakteriellen Ursprungs unter Erhaltung ihrer serologischen Spezifität an Proteine zu kuppeln und in Vollantigene zu überführen.

Neben solchen halbsynthetischen Antigenen werden zur Bearbeitung immunologischer Probleme zunehmend vollsynthetische Polypeptidantigene eingesetzt, die meist durch Polymerisation von *N*-Carboxy- $\alpha$ -amino-säureanhydriden hergestellt werden. Diese einfach und übersichtlich aufgebauten synthetischen Antigene ermöglichen durch ihre große Variabilität ein systematisches Studium der chemischen und physi-

kalischen Parameter, die für die Immunogenität, d.h. die Fähigkeit einer Substanz, im höheren Organismus die Bildung von Antikörpern auszulösen, von Bedeutung sind. Durch Einbau von Mono- und Disacchariden in sehr schwach immunogene synthetische Polypeptide wurde beispielsweise untersucht, welchen Einfluß Zucker auf die Immunogenität dieser Modellantigene haben. Neuerdings konnte nachgewiesen werden, daß auch verzweigte Polymere, deren Peptidseitenketten an eine Polyvinylalkoholkette gebunden sind, nach Injektion Antikörperbildung auslösen, und selbst reine Vinylpolymere erwiesen sich unter bestimmten Bedingungen als immunogen.

Eine wichtige Rolle spielen synthetische Polymere und chemisch modifizierte natürliche Antigene ferner für den Nachweis und die Isolierung von Antikörpern. So konnte gezeigt werden, daß mit Fettsäuren veresterte Makromoleküle leicht durch Adsorption an der Oberfläche von Erythrocyten fixiert werden. Damit wurde der Anwendungsbereich des für den Nachweis von Antikörpern wichtigen Verfahrens der passiven Hämagglutination beträchtlich erweitert. Weiterhin sind Methoden von Bedeutung, die es gestatten, Polysaccharide mit radioaktivem Jod zu markieren, da mit Hilfe der markierten Derivate die Bindung an Antikörper direkt und sehr empfindlich gemessen werden kann.

[\*] Dr. E. Rude, Dr. K. Himmelsbach und Dipl.-Chem. C. Sorg  
Max-Planck-Institut für Immunbiologie  
78 Freiburg, Stübweg 51

## Untersuchungen zur Strukturaufklärung von Seidenfibroin

Von W. Schade<sup>[\*]</sup>

Während von zahlreichen globulären Proteinen die Aminosäuresequenzen und von einigen sogar die kompletten Raumstrukturen bekannt sind, kennt man von den Faserproteinen Wolle und Seide nicht einmal exakte Molekulargewichte. Die Schwierigkeiten bei der Strukturaufklärung von Faserproteinen ergeben sich daraus, daß sie wahrscheinlich aus mehreren unterschiedlichen Proteinketten aufgebaut sind, die sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht ohne weiteres voneinander trennen lassen.

Einen erheblichen Fortschritt in der Seidenforschung bedeutete die Erkenntnis, daß die schon früher röntgenographisch nachgewiesenen kristallinen und amorphen Anteile im Seidenfibroin sich in ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden und durch enzymatischen Abbau voneinander getrennt werden können. Die Aminosäuresequenzen der dabei erhaltenen Spaltprodukte sind zum größten Teil aufgeklärt.

Um nun aber Aussagen darüber machen zu können, wie die Teilpeptide der kristallinen und der amorphen Bereiche in den Fibroin-Molekülen angeordnet sind, müßte man die Sequenzen größerer Peptide oder der Fibroinmoleküle selbst bestimmen.

Zur Gewinnung größerer Teilpeptide eignet sich die milde saure oder alkalische Partialhydrolyse mit anschließender säulenchromatographischer Trennung der Spaltpeptide. Diese Methode hat gleichzeitig den Vorteil, daß die ursprüngliche Faserstruktur teilweise erhalten bleibt und mikroskopisch untersucht werden kann. Doch auch das intakte Fibroin ließ sich durch Disk-Elektrophorese in mehrere Komponenten trennen.

Damit wurde die mehrfach in der Literatur geäußerte Hypothese bestätigt, daß Fibroin aus mehreren unterschiedlichen Proteinketten besteht. Ferner sprechen die Untersuchungsergebnisse dafür, daß kristalline und amorphe Bereiche nicht abwechselnd in einer Kette, sondern in getrennten Ketten vorliegen.

[\*] Dr. W. Schade

Deutsches Wollforschungsinstitut an der  
Technischen Hochschule  
51 Aachen, Veltmanplatz 8