

Styrols; gleichzeitig findet man eine starke Erniedrigung des Molekulargewichts. Da Zusätze von Diphenylpikrylhydrazyl die Reaktion völlig unterdrücken, dürfte diese radikalischer Natur sein. Aufgrund der gefundenen Abhängigkeit der relativen Polymerisationsgeschwindigkeit vom Molenbruch der Mischungen wird eine Energieübertragung von Styrol auf HCB angenommen. Diese Annahme läßt sich dadurch stützen, daß durch Zugabe von Quenchern (wie z. B. Anthracen) die Energieübertragung aufgehoben wird.

[*] Dr. K. Gorzny, Dipl.-Chem. K. Grübel und Dr. H. Drawe
Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage
517 Jülich, Postfach 365

Probleme bei der Blockierung von Thiolgruppen in Polypeptiden

Von G. Ebert (Vortr.) und Chr. Ebert[*]

Die Untersuchung von Keratinfasern erfordert oft eine Reduktion der -S-S-Brücken und die Blockierung der dabei erhaltenen SH-Gruppen. Hierfür werden z.B. Monojodacetat, Monojodacetamid, N-Äthylmaleinimid, Phenylquecksilberhydroxid und Methyljodid verwendet. Die meisten dieser Blockierungsmittel enthalten also hydrophile, ionische oder polare Gruppen und sind außerdem sehr viel größer als das substituierte H-Atom. Infolge der Wechselwirkung der eingeführten Gruppen untereinander und mit den Aminosäureseitenketten sowie durch sterische Effekte kann eine zusätzliche vom Blockierungsmittel abhängige Konformationsänderung der Proteinmoleküle eintreten.

Die kleine, unpolare CH₃-Gruppe (eingeführt mit CH₃I, wie von Harris vorgeschlagen) scheint ein Minimum an derartigen Störungen zu gewährleisten. Eine Nachprüfung ergab jedoch, daß ein nicht unerheblicher Teil der primär gebildeten SCH₃-Gruppen zum Dimethylsulfoniumsalz des Cysteins weitermethyliert wird, das unter (CH₃)₂S-Abspaltung zu peptidgebundenem Dehydroalanin führt. Dessen Doppelbindung reagiert zwar nur zu einem sehr geringen Teil mit benachbarten Lysin-ε-Aminogruppen zu Lysinoalanin, jedoch können auch durch geringe derartige Vernetzungen die Eigenschaften des Proteins wesentlich verändert werden.

Es wurde der Ordnungs-Unordnungsübergang von partiell reduzierten und mit CH₃I sowie JCH₂COO⁻ blockierten Keratinfasern differentialcalorimetrisch und durch Schrumpfungsmessungen untersucht. Dabei ergab sich ein sehr deutlicher Unterschied sowohl hinsichtlich der Temperaturlage, der aufgenommenen Wärmemenge und der Kooperativität des Vorgangs. Bei den Proteinfasern, in die bei der SH-Gruppenblockierung ionische Gruppen eingeführt wurden, sind diese Größen deutlich herabgesetzt; dies deutet auf eine erhebliche Änderung der Proteinkonformation im Sinne einer Verminderung des Ordnungsgrades hin.

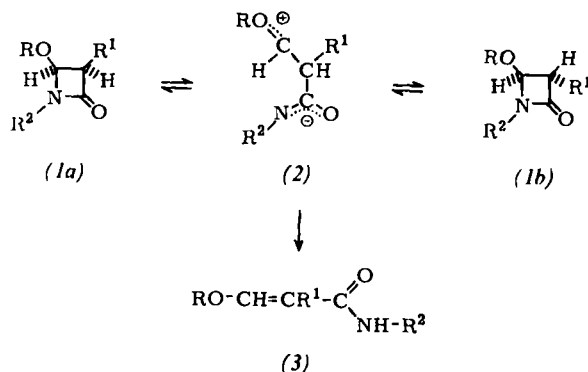
[*] Priv.-Doz. Dr. G. Ebert und Dipl.-Chem. Chr. Ebert
Institut für Polymere der Universität
355 Marburg, Marbacher Weg 15

Mechanismus der Bildung und Isomerisierung von β-Lactamen

Von F. Effenberger (Vortr.) und G. Prossel[*]

Kinetische und stereochemische Untersuchungen der Reaktion von Enoläthern mit Sulfonylisocyanaten führen zu einem vertieften Verständnis polarer 2+2-Cycloadditionen. Das Isocyanat addiert sich stereospezifisch an *cis*- und *trans*-Enoläther zu den β-Lactamen (1).

Die Isomerisierung (1a) ⇌ (1b) und die irreversible Bildung von (3) verlaufen über die polare Zwischenverbindung (2). Entscheidend für die Isomerisierungsgeschwindigkeit sind die Ringspannung in (1) und die Stabilisierung von (2).



Aus den relativen Stabilitäten der eingesetzten Enoläther und der gebildeten β-Lactame, den Reaktionsgeschwindigkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln sowie den Aktivierungsparametern sind Aussagen über den Übergangszustand dieser Cycloaddition möglich.

[*] Doz. Dr. F. Effenberger und Dr. G. Prossel
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart 1, Azenbergstraße 14/16

ESR-spektroskopische Untersuchung strahlenchemisch induzierter Elektronenübertragungsprozesse in wäßrigen Lösungen

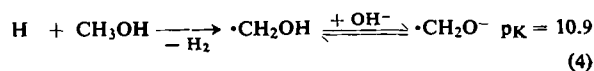
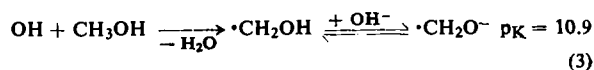
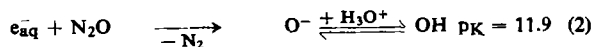
Von K. Eiben[*]

Die direkte Untersuchung von strahlenchemisch eingeleiteten Elektronenübertragungsreaktionen in wäßrigen Lösungen ist mit der in-situ-ESR-Technik möglich. Der fokussierte Strahl eines 2.8-MeV-Elektronenbeschleunigers ist dabei auf eine flache Quarzelle im ESR-Resonator gerichtet. Diese wird von einer Lösung durchströmt, in der durch die Bestrahlung eine stationäre Konzentration von Radikalen ($> 10^{-7}$ mol/l) erzeugt wird [1].

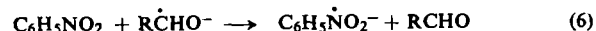
Die bei der Radiolyse des Wassers nach Gl. (1) intermediär



gebildeten hydratisierten Elektronen (e_{aq}^-) [2] und H-Atome konnten direkt nachgewiesen werden. Durch Sättigen des Wassers mit N₂O (ca. $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l) und Zusatz eines aliphatischen Alkohols (ca. 10^{-1} mol/l) werden die nach Gl. (1) erzeugten Primärradikale quantitativ in Hydroxyalkylradikale überführt [Gl. (2)–(4)].



Die ESR-Spektren dieser Sekundärradikale verschwinden, wenn geeignete Acceptoren für die Elektronenübertragung nach Gl. (5) und (6) in Konzentrationen von 10^{-3} bis 10^{-4} mol/l zur wäßrigen Lösung zugesetzt werden.



Die nach Gl. (5) und (6) entstehenden Anionenradikale mehrerer aliphatischer und aromatischer Nitroverbindungen sowie die nach Gl. (7) gebildeten Ketylradikale des Aceto- und Benzophenons konnten identifiziert werden.

