

MHz-NMR-Messungen untersucht. Die Auswertung der teilweise stark überlappten Bandensysteme mit einem Kurvensimulator gestattete die quantitative Bestimmung der Häufigkeiten der AAA-, BBB-, BBA- und ABA-Triaden in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Umsatz. Die experimentell bestimmten Triadenhäufigkeiten stimmen mit den aus den r-Parametern errechneten gut überein.

[*] Dr. K. F. Elgert, E. Seiler und Dr. H. Friebolin
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg/Br., Stefan-Meier-Straße 31

Hochauflösende Kernresonanz-Untersuchungen an Cellulosederivaten

Von Horst Friebolin (Vortr.), Gunda Keilich und Egon Siefert [*]

Es wurde geprüft, ob die Protonenresonanz-Methode (Meßfrequenz 220 MHz) zur Aufklärung der Struktur von Polysacchariden eingesetzt werden kann. Modellsubstanzen waren Acetyl- und Benzoylderivate der Cellulose, weil diese Verbindungen neben der besseren Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln (z.B. CDCl_3) auch eine Spreizung der ^1H -NMR-Signale der sieben Ringprotonen aufweisen.

Bei den Cellulosederivaten mit Molekulargewichten von mehreren Hunderttausend sind in den Spektren alle sieben Ringprotonen getrennt sichtbar; die für die Bestimmung der Konfiguration und Konformation wichtigen Kopplungskonstanten können aber wegen der Breite der Linien nicht bestimmt werden.

Die Spektren der Cellulosederivate mit Polymerisationsgraden zwischen etwa 50 und 100 weisen dagegen so scharfe Linien auf, daß über die Kopplungskonstanten sämtliche Ringprotonensignale zugeordnet werden konnten. Die Sesselkonformation der Monomer-Einheiten, Glucose, sowie deren β -glucosidische Verknüpfung wurden eindeutig bestätigt. Durch Vergleich mit den chemischen Verschiebungen der Protonen in den Positionen 1 und 4 der entsprechenden Glucose- und Cellobiosederivate folgt eindeutig die 1,4-Verknüpfung der Glucose-Einheiten; damit ist die bisher angenommene Struktur der Cellulose bestätigt.

Die ^1H -NMR-Signale der drei Acetylgruppen der Cellulose-triacetate ergeben im 220-MHz-Spektrum drei getrennte Linien, die den Acetylstoffwechsel in den Positionen 2,3 und 6 zugeordnet werden konnten.

[*] Dr. H. Friebolin, Dr. G. Keilich und Dipl.-Chem. E. Siefert
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

Struktur phenylalaninspezifischer Transfer-Ribonucleinsäure aus Bäckerhefe

Von Friedrich von der Haar [*]

Bei der Proteinbiosynthese haben die Transfer-Ribonucleinsäuren (tRNA) eine doppelte Funktion. Zum einen wird an eine spezifische tRNA nur die ihr zugehörige Aminosäure esterartig gebunden und damit aktiviert (Acceptorfunktion), zum anderen wird die so aktivierte Aminosäure mit der tRNA in den ribosomalen Apparat eingebracht und in die wachsende Proteinkette eingebaut (Transferfunktion). Während über den zweiten Schritt recht eingehende Vorstellungen existieren (Codon-Anticodon-Wechselwirkung), ist der Ablauf der spezifischen Aminoacylierung im einzelnen ungeklärt. Vor allem für die sehr hohe Spezifität der Reaktion, die mit einer Fehlerquote von weniger als 10^{-4} verlaufen muß, gibt es noch keine Erklärung. In diesem Zusammenhang ist wichtig, die räumliche Struktur der tRNA, die ein globuläres Molekül sein muß, aufzuklären [1].

Wir untersuchten deshalb die tRNA durch Oxidation mit Monoperoxyphthalsäure. Dieses Reagens oxidiert unter ge-

nau definierten Bedingungen spezifisch nicht basengepaarte Adenine zu Adenin-1-N-oxid, das sich analytisch leicht fassen läßt. Alle bisher sequenzierten tRNAs lassen sich durch optimale Basenpaarung im Watson-Crick'schen Sinne zu einer planaren kleblattartigen Struktur zurückfalten, wie sie erstmals Holley für die tRNA^{Ala} vorgeschlagen hat [2]. Innerhalb einer solchen Struktur sollten bei der tRNA^{Phe} Hefe neun Adenine oxidierbar sein. Wir fanden, daß nur vier dieser Basen oxidiert werden, die anderen fünf also durch Wasserstoffbrücken geschützt sein müssen. Drei der oxidierbaren Adenine befinden sich im Anticodonloop, das vierte am 3'-terminalen Ende der tRNA^{Phe} Hefe.

Dieses Ergebnis läßt sich zwanglos durch ein Zurückfalten des Dihydro-U-loops und des T-Ψ-C-loops zum 3'-terminalen Ende erklären. Dabei bilden sich durch räumliche Annäherung neue Interloop-Basenpaare, die zu einem kompakten Molekül führen, dessen Stabilität auf dem optimalen Stacking der Basenpaare beruht.

Untersuchungen von Litt mit dem guanosin-spezifischen Reagens Ketoxal [3] sowie biochemische [4] und physiko-chemische [5] Messungen stützen diese Vorstellungen, die sich auf alle anderen tRNAs übertragen lassen.

Inzwischen ist uns die Kristallisation der tRNA^{Phe} Hefe gelungen [6], und es eröffnet sich die Möglichkeit, die Struktur der tRNA durch Röntgenstrukturanalyse zu klären.

[*] Dr. F. von der Haar
Max-Planck-Institut
für Experimentelle Medizin, Abt. Chemie
34 Göttingen, Hermann-Rein-Straße 3

[1] H. G. Zachau, Angew. Chem. 81, 645 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 711 (1969).

[2] R. W. Holley, J. Apgar, G. A. Everett, J. T. Madison, M. Marquisee, S. H. Merril, J. R. Penswick u. A. Zamir, Science (Washington) 147, 1462 (1965).

[3] M. Litt, Biochemistry 8, 3249 (1969).

[4] E. Schlimme, F. v. d. Haar u. F. Cramer, Z. Naturforsch. 24b, 631 (1969).

[5] O. Kratky, I. Pilz, F. Cramer, F. v. d. Haar u. E. Schlimme, Mh. Chem. 100, 748 (1969).

[6] F. Cramer, F. v. d. Haar, W. Saenger u. E. Schlimme, Angew. Chem. 80, 969 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 895 (1968).

Der Einfluß von Elektron-Donor-Acceptor-Komplexen auf die kationische Polymerisation

Von Manfred L. Hallensleben [*]

Wir untersuchten die kationische Polymerisation von Styrol und α -Methylstyrol in Lösung in Gegenwart organischer Elektronenacceptoren, die mit dem Monomeren einen Elektron-Donor-Acceptor-Komplex bilden (Monomer-Acceptor, MA-, Komplex). In indifferenten Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff zerfällt bei niedrigen Acceptorkonzentrationen nach der Initiierung z.B. mit $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ der MA-Komplex, und es bildet sich ein neuer Elektron-Donor-Acceptor-Komplex mit dem negativ geladenen Gegenion (Anion-Acceptor-, AA-Komplex). Die Trennung des Ionenaufpaares durch diesen AA-Komplex erhöht die Polymerisationsgeschwindigkeit. Ihre Zunahme ist eine lineare Funktion der Acceptorstärke. Bei hohen Konzentrationen an Elektronenacceptor verursacht der MA-Komplex eine Verlangsamung oder gar Hemmung der Polymerisation.

In aromatischen Lösungsmitteln wie Benzol oder Toluol, die als Elektronendonoren mit dem Monomeren konkurrieren können, ist der Einfluß der Elektronenacceptoren auf die Polymerisation gering.

[*] Dr. M. L. Hallensleben
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg/Br., Stefan-Meier-Straße 31