

sind Träger der immunologischen Species-Spezifität (Sero-typen). Die Struktur der Seitenketten wurde mit chemischen, immunchemischen und biochemischen Verfahren aufgeklärt, wobei Untersuchungen an Verlustmutanten (R-Formen) mit Enzymblocks (von Synthetasen oder Transferasen) in der Polysaccharid-Biosynthese sehr aufschlußreich waren. Die serologische und chemische Analyse von R-Formen ergab, daß alle Polysaccharide von *Salmonella*-S-Formen (Wildformen) ein gemeinsames Grundgerüst haben (basales Polysaccharid), in welchem kurze oligosaccharidische Ketten aus Glucose, Galaktose und Glucosamin an Polyheptosephosphat gebunden sind. An die terminale Glucosamin-Einheit (typisch für R_{II}-Mutanten) sind in S-Formen die sich wiederholenden Einheiten der langen O-spezifischen Seitenketten an kondensiert.

Eine chemische und genetische Klassifizierung der *Salmonellen* und anderer enterobakterieller Genera wird in Zukunft aufgrund der Struktur der sich wiederholenden Oligosaccharid-Einheiten und ihrer strukturellen Variation möglich sein. Bei der Einwirkung von Phagen können verschiedene Strukturen in andere übergehen (lysogene Konversionen). Auf diese Weise wird die serologische Klassifizierung (Kauffmann-White-Schema) durch eine biochemisch-genetische Klassifizierung ergänzt.

Viele *E. coli*-Keime bilden außer dem Zellwand-(Lipo)polysaccharid (O-Antigen) noch ein Kapsel-Antigen (K-Antigen), welches an der Zellwand dem O-Antigen aufgelagert ist. Viele, aber nicht alle K-Antigene erwiesen sich als uronsäure-haltige, sehr langkettige Polysaccharide. Das Bauprinzip einiger K-Antigene und die Struktur der determinanten Gruppe(n) wurden ermittelt. – Außer O- und K-Antigenen bilden mucoide *Coli*-Stämme noch eine Schleimsubstanz (M-Antigen; Colanic Acid von W. F. Goebel), welche ebenfalls ein saures Polysaccharid darstellt. Mit Hilfe des Phenol/Wasser-Verfahrens kann man aus den Bakterien alle Polysaccharide extrahieren und anschließend mit ¹⁴Cetylxon [5] in die gereinigten K- und M- (saure Polysaccharide) sowie O-Antigene (Lipopolysaccharide) trennen. Am Aufbau des K-, M- und O-spezifischen Polysaccharids des gleichen Keims können sehr verschiedene Zuckerbausteine beteiligt sein.

Eine enzymatische Methode zur kinetischen Untersuchung von Endohydrolasen : Aktivitätsbestimmung von α -Amylase

R. Werner und G. Keilich, Freiburg/Brsg.

Die Kinetik des Abbaus von Polysacchariden durch Endohydrolasen, die das Makromolekül innerhalb der Kette spalten, läßt sich nur dann exakt untersuchen, wenn man die Änderung des Molekulargewichts verfolgt. Die Bestimmung des Molekulargewichts (Zahlenmittel) ist mit Hilfe einer Exohydrolase, die monomere Kettenglieder von einem Ende des Polymeren her abspaltet, möglich, da ihre Reaktionsgeschwindigkeit von der Zahl der Endgruppen abhängt. Da durch die Endohydrolase neue Endgruppen gebildet werden, nimmt die Geschwindigkeit der Exohydrolase-Reaktion zu; ihre Änderung ist also ein quantitatives Maß für die Aktivität der Endohydrolase.

Diese neue Methode zur Aktivitätsbestimmung von Endohydrolasen wird am Beispiel der α -Amylase erläutert. Als Exohydrolase wird eine Polysaccharid-phosphorylase verwendet, deren Reaktionsgeschwindigkeit sich durch Bestimmung des gebildeten Glucose-1-phosphats mit Hilfe von Phosphoglucomutase und Glucose-6-phosphat-Dehydrogenase im optisch-enzymatischen Test leicht messen läßt. Die Aktivität der α -Amylase wird dabei direkt in international definierten Einheiten – μ Mol gespaltene glucosidische Bindungen pro Minute – angegeben. Die Methode läßt sich grundsätzlich bei allen Endohydrolasen anwenden, für deren Substrat spezifische Exohydrolasen bekannt sind.

[5] Cetyl-trimethylammoniumbromid.

Über die Molekulargewichte nativer Dextrane

K. Ebert, München

Für die Molekulargewichte nativer Dextrane hatte man, gestützt auf Untersuchungen mit der Ultrazentrifuge und mit der Lichtstreuung, außerordentlich hohe Werte von etwa 5×10^8 angenommen. Nach molekularkinetischen Abschätzungen aufgrund der molekularen Wirksamkeit des Enzyms hätten sich so große Moleküle erst nach längeren Reaktionszeiten bilden dürfen.

Es wurde eine Methode entwickelt, die es gestattet, das Zahlenmittel der Molekulargewichte (M_n) von nativen Dextranen zu bestimmen: die endständige Saccharosegruppe wird enzymatisch abgespalten und die resultierende aldehydische Endgruppe wird mit tritiumhaltigem Lithiumborhydrid reduziert; die spezifische Radioaktivität kann dann mit M_n in Beziehung gesetzt werden. Dabei ergeben sich M_n -Werte um 2×10^5 für Dextrane, die bei niedrigen Substratkonzentrationen erhalten wurden. Diese Werte stimmen mit den Ergebnissen der Fraktionierung an einer Baker-Williams-Kolonne überein. Die eingangs erwähnten hohen Werte werden Assoziiaten zugeschrieben.

Kinetische Untersuchungen zur Biosynthese der Cellulose

M. Marx-Figini, Mainz

An den Samenhaaren verschieden lang gereifter Baumwollkapseln wurden die Menge synthetisierter Cellulose und deren Polymerisationsgrad in Abhängigkeit von der Reifezeit ermittelt und miteinander in Beziehung gesetzt.

Die Messungen zeigten, daß die Biosynthese der Cellulose deutlich zwei aufeinanderfolgende Phasen aufweist. In der ersten Phase verläuft die Synthese langsam und liefert nur wenig Cellulose. Die Hauptmenge der Cellulose entsteht während der zweiten Phase, die spontan einsetzt und in der die Synthese erheblich schneller verläuft. Die Zuordnung der zwei Reaktionsphasen zur Bildung der als Primär- und Sekundärwand bezeichneten Zellwandschichten wird durch die ermittelten Polymerisationsgrade sowie durch das Quellungsverhalten der Samenhaare, das Längenwachstum und die Menge gebildeter Nichtcelluloseanteile in den verschiedenen Reifestadien gesichert.

Der Polymerisationsgrad nimmt beim Übergang von der ersten zur zweiten Reaktionsphase sprunghaft um nahezu eine Größenordnung zu und bleibt dann während der gesamten Sekundärwandsynthese konstant. Er ist unabhängig von Umsatz und Reaktionsgeschwindigkeit und so gut wie völlig einheitlich. Es muß daher der Schluß gezogen werden, daß bei der Biosynthese der Cellulose in höheren Pflanzen die Herstellung eines konstanten Polymerisationsgrades durch Matrizen gesteuert wird.

Modellvorstellungen zur Cellulosesynthese und zum Aufbau der pflanzlichen Zellwand

G. V. Schulz, Mainz

Durch die von M. Marx-Figini mitgeteilten Untersuchungen (siehe vorangehendes Referat) wurde wahrscheinlich gemacht, daß die Biosynthese der Cellulose durch Matrizen gesteuert wird. Wir haben versucht, aufgrund der Eigenschaften der Cellulose und morphologischer Beobachtungen Vorstellungen über die Struktur des synthetisierenden Systems zu entwickeln. Zunächst ergibt sich aus dem Molekulargewicht, daß die Matrize etwa $5 \times 14000 \text{ \AA} = 7 \mu$ lang sein muß.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Zellwänden (Frey-Wyssling, Mühlenthaler, Preston) zeigen, daß die Sekundärwand aus Fibrillen unbestimmter Länge mit Durchmessern von 50 bis 150 Å besteht. Diese sind parallel in Lagen angeordnet, die sich unter bestimmten Winkeln kreuzen. Diese Struktur schließt aus, daß das an der Matrize synthetisierte

Cellulosemolekül unmittelbar in das Plasma entlassen wird. In diesem Fall würden sich die langen glucosidischen Ketten zu Einmolekülkristallen zusammenfalten (*Bittiger* und *Husemann*), die nachträglich kaum mehr zu Fibrillen verbunden und zu dem hochgeordneten Gewebe der Sekundärwand verarbeitet werden könnten. Ferner legten eine einfache Rechnung sowie Abbaubersuche an Cellulosen (*Rånby*) die Vermutung nahe, daß die alte kristallographische Micelle von *Hengstenberg* und *Mark* (ca. $50 \times 100 \times 600 \text{ \AA}^3$) ein gefaltetes Einzelmolekül ist, und daß die Fibrillen lineare Aneinanderreihungen gefalteter Moleküle sind.

In Anlehnung an elektronenmikroskopische Beobachtungen von *Mühlethaler* und *Ledbetter* wird für die Cellulosesynthese ein Mechanismus vorgeschlagen, der die drei Teilprozesse 1) Synthese, 2) Bildung der Fibrillen (Spinnprozeß) und 3) Abbauung der Fibrillen in gekreuzten Schichten (Webprozeß) zusammenfaßt:

Die Matrize befindet sich (gestreckt oder schraubenförmig) in einem röhren- oder schlauchförmigen Gebilde. Die Verkettung der Glucose-Einheiten beginnt von einem Ende her derart, daß das entstehende und sich fortlaufend zusammenfaltende Kettenmolekül nach seiner Vollendung als „Faltungspaket“ das andere Ende des Rohres erreicht. Dort schieben sich die Faltungsschläufen in diejenigen des dort vorhandenen Fibrillenendes, so daß eine feste Verknüpfung durch Wasserstoffbrücken entsteht. Die Lagen paralleler Fibrillen werden dadurch erzeugt, daß ein System derartiger Syntheseröhren, geführt von der Plasmapräzung, an der Zellwand entlanggleitet.

Faktionierung hochmolekularer Stoffe an Silicagelen mit definierter Hohlraumstruktur

H. W. Kohlschütter, Darmstadt

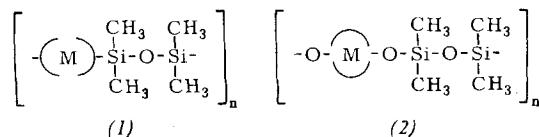
Im Rahmen systematischer Untersuchungen über die Gerüstsubstanz, das Hohlräumsystem, die Oberfläche und die natürliche Kornbildung von Silicagel wurden an Silicagelsäulen hochmolekulare, in Chloroform gelöste Polystyrolpräparate fraktioniert und Polystyrol/Paraffin-Gemische getrennt. Diese Trennungen beruhen auf einer Verteilung der gelösten Stoffe zwischen der beweglichen Phase des Lösungsmittels, die um die Silicagelkörner fließt, und der quasi-stationären Phase des Lösungsmittels, die sich in den groben Poren der Silicagelkörner befindet. Der Zusammenhang zwischen der Verteilung der gelösten Stoffe und dem Trenneffekt der Säule kann an Hand einer einfachen Gleichung diskutiert werden. Die Chromatogramme wurden durch Molekulargewichtsbestimmungen ausgewertet. Den Komponenten mit dem höchsten Molekulargewicht entsprach das kleinste, den Komponenten mit dem niedrigsten Molekulargewicht das größte Retentionsvolumen. Die Trennwirkung der Säulen nahm zu, wenn Silicagelpräparate mit einem größeren spezifischen Porenvolumen eingesetzt wurden.

Mit denselben Silicagelpräparaten wurden in wäßrigen Lösungen anorganische Kolloide und Salze getrennt. Es wurden analoge Beziehungen zwischen Teilchengewicht und Retentionsvolumen, sowie zwischen speischem Porenvolumen des Silicagels und der Trennwirkung der Silicagelsäule gefunden.

Polychelat-Siloxane

A. Hofer †, *H. Kuckertz* und *M. Sander*, Frankfurt/Main

Polymethylsiloxane der Typen (1) und (2), die Metallchelatgruppen enthalten, wurden auf verschiedenen Wegen synthetisiert. Der Typ (1) wurde vornehmlich mit $\text{M} = \text{Be}$ oder Al



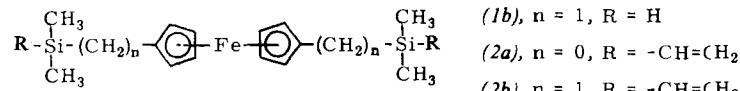
und mit β -Diketonen (Acetylacetone) als Chelatbildnern aufgebaut. Die berylliumhaltigen Verbindungen erreichen eine Viscositätszahl von 0,4, sind bei Raumtemperatur fest und haben zwischen 60 und 200°C einen breiten Plastizitätsbereich. Oberhalb 170°C tritt Zersetzung ein, wobei als Pyrolysegas hauptsächlich Methan auftritt. Der Typ (2) konnte nur mit Titanelaten (8-Hydroxychinolin) erhalten werden. Diese Polymeren sind bis 100°C meist spröde. Oberhalb 200°C treten Umlagerungsreaktionen von $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ -Bindungen zu $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ - und $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ -Bindungen auf.

Über Herstellung und Polyadditionsreaktionen von Ferrocen-Derivaten mit zwei $\text{H}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen

G. Greber und *M. L. Hallensleben*, Freiburg/Brsg.

Durch Reduktion von 1.1'-Bis-(dimethyläthoxysilyl)-ferrocen und 1.1'-Bis-(dimethyl-n-butoxysilylmethyl)-ferrocen mit LiAlH_4 werden in sehr guten Ausbeuten 1.1'-Bis-(dimethylhydrosilyl)-ferrocen (1a) und 1.1'-Bis-(dimethylhydrosilylmethyl)-ferrocen (1b) erhalten.

(1a), $n = 0$, $\text{R} = \text{H}$



Diese addieren sich in Gegenwart von H_2PtCl_6 als Katalysator an Acetylen unter Bildung von 1.1'-Bis-(dimethylvinylsilyl)-ferrocen (2a) bzw. 1.1'-Bis-(dimethylvinylsilylmethyl)-ferrocen (2b).

Die Polyaddition von (1a) mit (2a) und (1b) mit (2b) sowie von (1a) oder (1b) mit anderen siliciumorganischen Verbindungen, die zwei Alkenyl-Si-Endgruppen enthalten, oder auch von (2a) oder (2b) mit anderen siliciumorganischen Verbindungen, die zwei $\text{H}-\text{Si}$ -Endgruppen tragen, ergibt thermostabile Polymere, die Ferrocenylenreste in der Hauptkette enthalten. Je nach dem Verhältnis der beiden Reaktionspartner tragen die Endprodukte zwei $\text{H}-\text{Si}$ - oder zwei Alkenyl-Si-Endgruppen. – Polyaddukte aus (1a) und (2a) zeigen nach 6 Std. bei 300°C nur etwa 0,1 % Gewichtsverlust, während der Gewichtsverlust bei Polyaddukten aus (1b) und (2b) unter gleichen Bedingungen etwa 5 % beträgt. Ein Polyaddukt aus (2a) und 1.4-Bis-(dimethylhydrosilyl)-benzol verliert nach 6 Std. bei 300°C , 2 Std. bei 350°C und weiteren 2 Std. bei 400°C nur 1,5 % seines Gewichtes. Diese Werte gelten für Normaldruck in Gegenwart von Luftsauerstoff.

Polymere Reaktionsprodukte aus Cyaniden mit aktiver Methylengruppe und Formaldehyd

W. Funke, Stuttgart

Bei der Kondensation von Benzylcyanid mit Formaldehyd in Methanol bei Gegenwart von Natriummethoxyd als Katalysator entstehen, je nach den Mengenverhältnissen der Reaktionspartner und den Reaktionsbedingungen, flüssige oder kristalline polymere Produkte relativ niedrigen Molekulargewichtes. Bei Verwendung von Xylyldicyanid erhält man unlösliche Polymere.

Durch Versuche mit niedermolekularen Modellsubstanzen auf der Basis von Benzylycyanid wurde nachgewiesen, daß die Kondensationsreaktion unter den gewählten Bedingungen zunächst α -Cyanstyrol ergibt und daß es wesentlich von den Mengenverhältnissen der Reaktionspartner und der Reaktionstemperatur abhängt, ob daraus mit Benzylycyanid in einer Michael-Addition 2,4-Diphenylglutarsäuredinitril entsteht, oder ob eine anionische Polymerisation stattfindet, bei der dann infolge frühzeitigen Kettenabbruchs niedermolekulares Poly- α -cyanstyrol gebildet wird. Die erhaltenen Polymeren besitzen Methoxy- und teilweise Hydroxymethyl-Endgruppen. Außerdem wird ein Teil der endständigen Nitrilgruppen in Imidoestergruppen umgewandelt.