

methylsulfoxid (DMSO) umkristallisiert werden. Es zersetzt sich ab 280 °C unter Braunfärbung. Massenspektrometrisch und osmometrisch erhält man das berechnete Molekulargewicht.

Die NMR-Spektren (60 MHz) zeigen die vier Protonen als Singulett bei $\tau = 3,62$ (in DMF); 3,58 (in DMSO); 3,43 (in Hexamethylphosphorsäuretriamid); 3,13 (in Pyridin)^[**]. Beim Schütteln mit D₂O verschwindet das Signal sofort. Zugabe von Triäthylamin zu Lösungen von (1) führt zu starker Signalverbreiterung, die durch überschüssige Trifluoressigsäure rückgängig gemacht wird. Bei Zugabe von Triäthylamin und Wasser verschmelzen H₂O- und CH₂-Signal von (1) zu einem gemeinsamen Signal, das sich mit zunehmendem Wassergehalt nach höherem Feld verschiebt. Ähnliche Austauschphänomene, die auf die hohe CH-Acidität zurückzuführen sind, findet man bei der etwas schwächer CH-aciden Modellsubstanz (C₆H₅SO₂)₂CH₂.

Das IR-Spektrum von (1) in KBr deutet mit Banden bei 2830–2990 (CH), 1340 (SO₂ asymm.), 1200 und 1090 (gekoppelte Schwingungen), 860 (CS) und 680 cm⁻¹ auf eine symmetrische Verbindung. Die Störung im Bereich der SO₂-Valenzschwingungen wird durch Substitution der H-Atome beseitigt.

Das durch Erhitzen von (1) mit D₂O in [D₆]-DMSO zugängliche Tetraederdeuterio-Derivat (2) zeigt im IR-Spektrum (in KBr) Banden bei 2150–2270 (CD), 1350 (SO₂ asymm.),

1150 (SO₂ symm.), 1020 und 825 cm⁻¹. Behandelt man die Lösung von (1) in DMF und wenig Pyridin bei Raumtemperatur mit Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung, so erhält man nach 30 min beim Eingießen in Wasser die kristalline Tetrabrom-Verbindung (3), die aus Methanol umkristallisiert werden kann. (3) zersetzt sich ab 210 °C unter Braunfärbung. Im IR-Spektrum (in KBr) erscheinen nur vier Banden bei 1375 (SO₂ asymm.), 1155 (SO₂ symm.), 825 und 695 cm⁻¹.

Die auffälligste Eigenschaft des Disulfids (1) ist seine Empfindlichkeit gegen Basen bei volliger Stabilität gegen Säuren, selbst gegen heiße konzentrierte Schwefelsäure. Während Trimethylamin, Triäthylamin und Pyrrolidin unter Wasserausschluß auch in der Wärme keine Veränderung bewirken, tritt mit wäßrigen Aminen langsam, mit verdünnten Laugen momentan Ringöffnung ein. Mit Kalilauge entsteht Kaliummesylmethansulfonat (4), identisch mit einem aus Trimethylammonium-mesylmethansulfonat^[2] und Kalilauge gewonnenen Vergleichspräparat.

Eingegangen am 6. November 1968 [Z 901]

[*] Prof. Dr. G. Opitz und Dipl.-Chem. H. R. Mohl
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

[1] G. Opitz u. K. Fischer, Z. Naturforsch. 18b, 775 (1963).

[**] TMS als innerer Standard.

[2] G. Opitz u. D. Bücker, Tetrahedron Letters 1966, 5263.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Cytochemie

Die Gesellschaft für Biologische Chemie veranstaltete ihre Herbsttagung vom 2. bis 4. Oktober 1968 in Münster. In diesem Bericht sind die Referate einiger Vorträge zusammengestellt.

Strukturkomponenten der Zellwand von *E. coli*

Von V. Braun^[*]

Die Zellwand von *E. coli* enthält Lipoprotein- und Lipopolysaccharidschichten, die u.a. die für die Anheftung der Bakterienviren spezifischen Rezeptoren und die O-antigenen Gruppen tragen, sowie eine ausschließlich kovalent gebundene Makrostruktur (Murein, Peptidoglykan) von der Größe der Bakterienoberfläche. Diese Makrostruktur bestimmt hauptsächlich die Zellform. Der innenliegenden cytoplasmatischen Membran werden wesentliche Funktionen bei der Atmung, der oxidativen Phosphorylierung und dem aktiven Transport zugeschrieben.

Bei Versuchen, die Zellwand enzymatisch mit Hydrolasen (Proteinasen, Glykosidasen, Lipasen) abzubauen, ergibt die spezifischste Proteinase, Trypsin, den stärksten Effekt. Bei einem Verhältnis von Enzym:Zellwandprotein = 1:50 sinkt die optische Dichte einer Suspension von Bakterienzellwänden nach 2 min bei Raumtemperatur auf 45% des nach 20 min erreichten Endwerts. Andere Proteinasen, jeweils im gleichen Molverhältnis eingesetzt und beim jeweiligen pH-Optimum gemessen, reagieren viel langsamer: Pronase 0,8%, Chymotrypsin 6% und Papain 24%. Diese spezifische Wirkung des Trypsins lässt auf eine besonders trypsin-sensitive Peptidbindung schließen, die für den Zusammenhalt der Zellwand von Bedeutung ist. Wird die Mureinschicht nach Inkubation mit Natriumdodecylsulfat isoliert, so ist sie frei von kovalent gebundenem Protein. Nur Lysin tritt im Molver-

hältnis 1:10 zu den im Murein vorhandenen Bestandteilen als zusätzliche Aminosäure auf.

Schon nach 3 min Spaltung mit Trypsin kann ein Protein isoliert werden, dessen Lysin/Arginin-Verhältnis nicht 5:4, sondern 4:4 beträgt. Aus quantitativen Aminosäureanalysen lässt sich schließen, daß im Mittel an jedem zehnten Mureinbaustein (*N*-Acetyl-muraminyll-N-acetylglucosaminyll mit der Seitenkette D-Ala-meso-DAP-D-Glu-L-Ala)^[1] über eine Lysinbrücke ein Protein vom Molekulargewicht 7000 mit etwa 60 Aminosäuren kovalent gebunden ist.

Dieses Protein ist wahrscheinlich ein Lipoprotein, was sich aus folgenden Daten ergibt: Wird Murein mit dem kovalent gebundenen Protein mit Salzsäure hydrolysiert, so verbleibt ein unlöslicher Bestandteil, der sich durch seine Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, sein chromatographisches Verhalten auf Kieselgel und seine Anfärbarkeit als Lipid erweist. Mit Trypsin oder Pronase kann das Lipid zusammen mit dem Protein von der Mureinschicht abgelöst werden, aber erst nach saurer Hydrolyse ist es in Chloroform löslich und zeigt stets den gleichen R_f-Wert. Für das Makromolekül wird der Name Murein-Lipoprotein vorgeschlagen.

Die mit der Spaltung der Lysinbrücke zwischen Lipoprotein und Mureinschicht einhergehende schnelle Abnahme der optischen Dichte kann auch elektronenmikroskopisch (K. Rehn) sichtbar gemacht werden. In Ultra-Dünnschichten ist die Zellwand nach 20 min Trypsinbehandlung in zwei Schichten aufgespalten. Diese Untersuchung zeigt erstmals den Aufbau und die Verteilung eines offenbar einheitlichen Membranlipoproteins, dem eine wesentliche Funktion bei der Stabilisierung der Zellwand zukommt.

[*] Dr. V. Braun
Max-Planck-Institut für Biologie
74 Tübingen, Corrensstraße 38

[1] DAP = 2,6-Diaminopimelinsäure-Baustein. Vgl. auch W. Weidel, Angew. Chem. 76, 801 (1964).