

Sviridov, A.F.; Arifchodžaev, Ch.A.; Čížov, O.S.; Kočetkov, N.K.

(N.D. Zelinskij-Institut für organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskva)

Struktur der extrazellulären Polysaccharide mit Benztraubensäure-Resten

Deutsche Vollübersetzung aus:

Bioorganičeskaja chimija. Moskva, 6 (1980), Nr 2, S. 165 -186.

Russ.: Строение внеклеточных полисахаридов, содержащих
остатки пировиноградной кислоты
Stroenie vnekletočnych polisacharidov, soderžaščich ostatki
pirovinogradnoj kisloty

The review deals with the polysaccharides containing ketal-bound residues of pyruvic acid. Within its scope are their occurrence, properties, structure and the methods of structure elucidation.

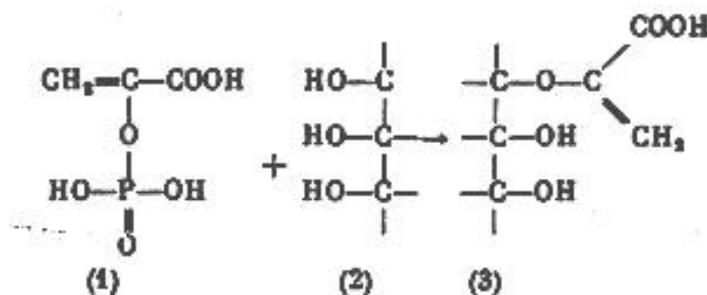
Einleitung

In den letzten Jahren wurde eine große Gruppe saurer Exopolysaccharide intensiv untersucht, zu denen auch die durch Acetalbindung verbundene Benztraubensäure gehört. Reste dieser Säure verleihen den Polysacchariden mehrere Eigenschaften, weshalb einige davon in Industrie und Medizin zur Anwendung kamen (z.B. Agar, Polysaccharid aus *X. campestris*, K-Antigene *Klebsiella* u.a.). In diesem Zusammenhang ist es interessant, den Literaturangaben über Polysaccharide mit Benztraubensäure-Resten nachzugehen, insbesondere im Hinblick auf die Strukturchemie dieser sauren Biopolymere. Im vorliegenden Überblick wurde die Literatur bis einschließlich Januar 1979 herangezogen.

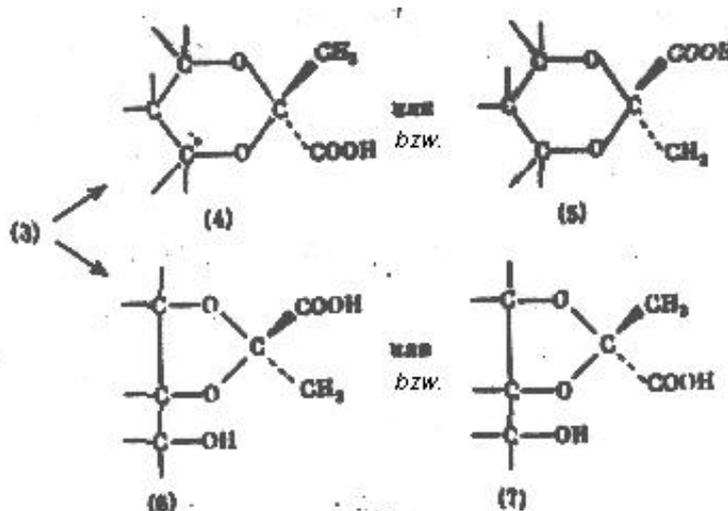
1. Bestimmung der Stellung der Benztraubensäure-Reste in den Polysacchariden

1.1. Substitutionstypen der Benztraubensäure-Monosaccharide in den Polysacchariden

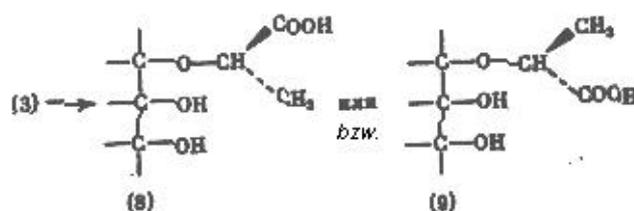
Die Benztraubensäure wurde als Bestandteil eines großen Kreises mikrobischer und pflanzlicher Polysaccharide festgestellt. In der Biosynthese dieser Polysaccharide ist das erste Stadium offensichtlich die Reaktion der Hydroxylgruppe des Zuckers (2) mit Phosphoenolpyruvat (1), die zum Vinylether (3) führt [1]:



Der Vinylether kann desweiteren mit einer der benachbarten Hydroxylgruppen reagieren und bildet dabei fünf- bzw. sechsgliedrige zyklische Benztraubensäure-Acetale (4 - 7):



Es muß hinzugefügt werden, daß den Polysacchariden dieser Gruppe die unlängst entdeckten [2 - 7] Polysaccharide mit der durch einfache Etherbindung verbundenen Milchsäure sehr nahe stehen [1]. Ausgangsverbindung in ihrer Biosynthese ist ebenfalls der Vinylether (3) [1]:



Gegenwärtig werden mit Polysacchariden folgende Monosaccharid-Reste identifiziert, die mit der Pyruvyliden-Gruppierung zusammenhängen (Tab. 1). Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, ist die 4,6-Substitution am weitestverbreiteten. Als Monosaccharide, die Benztraubensäure-Reste in dieser Stellung mit sich führen, treten am häufigsten die *D*-Galaktose, *D*-Glucose und *D*-Mannose auf, die gewöhnlich mit α - bzw. β -(1 \rightarrow 3)- oder (1 \rightarrow 4)-Bindungen mit der *D*-Glucuronsäure oder seltener mit einem anderen Zucker verbunden sind. Diese durch Benztraubensäure-Reste in den Stellungen 4,6 substituierten Monosaccharide nehmen in den Polymeren häufig Terminalstellung ein, können sich jedoch auch in der Hauptkette befinden. Im letztgenannten Fall sind die Pyruvatacetale der Monosaccharide in der Polymerkette regelmäßig durch (1 \rightarrow 3)-Bindungen verbunden. Monosaccharide mit Benztraubensäure-Resten in anderen Stellungen (z.B. den Stellungen 2,3 und 3,4) kommen wesentlich seltener vor.

Substitutionstypen der Monosaccharide der Benztraubensäure in Polysacchariden

lfd. Nr	Monosaccharid	Lage der Benztraubensäure	Konfiguration des Kohlenstoff-Acetalatoms	Konfiguration der Glykosidbindung des Monosaccharids	Quelle	Literatur
1	<i>D</i> -Galaktose	4,6	S R R R	β	<i>E. coli</i> K 12 (S 53)	[8, 9]
				α	Klebsiella K 11	[10 - 12]
				α	Klebsiella K 21	[13, 14]
				β	<i>R. trifolii</i> TA-1	[15]
				α	<i>C. insidiosum</i>	[16]
				β	Agar und andere Polysaccharid-Algen	[17]
				β	Achromobacter Sp.	[18]
				β	Pneumococcus Typ IV	[19, 20]
				β	<i>S. typhimurium</i> 390 MRO-M 2	[21]
				β	Klebsiella K 13	[22]
2	<i>D</i> -Glucose	4,6	S S S S	β	<i>R. meliloti</i> , <i>A. timefaciens</i>	[23, 24]
				β	<i>E. coli</i> 29 M	[25, 26]
				β	<i>E. coli</i> 36 M	[27, 28]
				β	Klebsiella K 36	[29]
				β	Klebsiella K 7	[13, 30, 31]
				β	Klebsiella K 56	[32]
				β	<i>R. trifolii</i> TA-1	[15]
				β	Pneumococcus, Typ XXVII	[33]
3	N-Acetyl- <i>D</i> -glucosamid	4,6	S	β		
				β		
4	<i>D</i> -Glucuronsäure	2,3	S	β	Klebsiella K 1	[34, 35]
				β		
5	<i>D</i> -Mannose	4,6	S S S	β	<i>X. campestris</i>	[36, 37]
				β	Klebsiella K 5	[13, 38]
				β	Klebsiella K 6	[39, 40]
6	<i>L</i> -Rhamnose	3,4	S	β	Klebsiella K 32	[41]
				β	Klebsiella K 70	[42]
				β	Klebsiella K 72	[43]

1.2. Bestimmung der Stellung der Benztraubensäure-Reste in Polysacchariden

Das Studium der Polysaccharide mit Benztraubensäure-Resten stellt den Wissenschaftler vor einige Probleme unterschiedlichen Schwierigkeitsgrades: Feststellung der Pyruvylidengruppen und ihre quantitative Bestimmung; Identifizierung bzw. Bestimmung der Struktur des Monosaccharidrestes, der den Benztraubensäure-Rest mit sich führt; Lokalisierung der Pyruvylidengruppierung auf dem Monosaccharidrest und schließlich die Bestimmung der absoluten Konfiguration des Kohlenstoff-Acetalatoms im Benztraubensäure-Rest. Jedes dieser Probleme wird durch spezifische Verfahren gelöst.

1.2.1. Säurehydrolyse der Pyruvatacetale

Zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Benztraubensäure wird am häufigsten die Säure-Hydrolyse mit darauffolgender quantitativer Bestimmung der Benztraubensäure mittels Pyruvatkinase [44] oder als ihr 2,4-Dinitrophenylhydrazon [45] benutzt. Zur qualitativen Bestimmung der Benztraubensäure mittels Papierchromatographie kommen in großem Umfang auch Reagenten auf Oxoverbindungen wie *n*-Anisidin zur Anwendung [46].

In den meisten Fällen läßt sich der Benztraubensäurerest leicht und vollständig durch kurzes Erhitzen (2 - 3 h) bei 100° C in = 0,01 - 0,1 N Mineralsäure-Lösung abspalten. Am labilsten sind die 1,2-*trans*-Pyruvatacetale (2,3-*D*-GlcU, 3,4-*L*-Rha, 2,3-*D*-Gal). Die 4,6-Pyruvatacetale sind normalerweise bei der Säurehydrolyse stabiler. Es sind einige Fälle von ungewöhnlicher Stabilität der 4,6-Pyruvatacetale des Zuckers gegenüber Methanolyse bzw. Hydrolyse im Beisein von Mineralsäuren bekannt. So wurde z.B. das Vorkommen der Benztraubensäure in Polysacchariden erstmalig durch Abscheiden der 4,6-Acetale der *D*-Galaktose und Agarobiose bei der Methanolyse von Agar aufgezeigt [47]. Bei partieller Hydrolyse unter relativ sauren Bedingungen (0,5 n. H₂SO₄, 100° C, 1 h) des Polysaccharids aus *Klebsiella* K 11 [12, 48] bilden sich 4,6-O-(1'-Carboxyethyliden)-*D*-galaktose und einige Oligosaccharide, zu denen auch der Benztraubensäurerest gehört. Analog dazu wurden bei der Polysaccharid-Hydrolyse aus *C. insidiosum* die 4,6-Acetale der *D*-Galaktose und einige Oligosaccharide abgeschieden [16]. Zahlreiche Oligosaccharide mit Benztraubensäureresten wurden auch bei der Polysaccharid-Hydrolyse aus *R. meliloti* [23], *E. coli* 36 M [27], *E. coli* K 12 [9] und anderen Mikroorganismen gewonnen. Da aber die Hydrolyse der pyruvathaltigen Polysaccharide unter nicht vergleichbaren Bedingungen durchgeführt und die relative Stabilität der Pyruvatacetale in Abhängigkeit von der Struktur des Monosaccharids, seiner Stellung und seinem Verbindungstyp in der Polysaccharidkette nicht untersucht wurden, muß man bis auf weiteres an diese Ergebnisse strenge Maßstäbe anlegen.

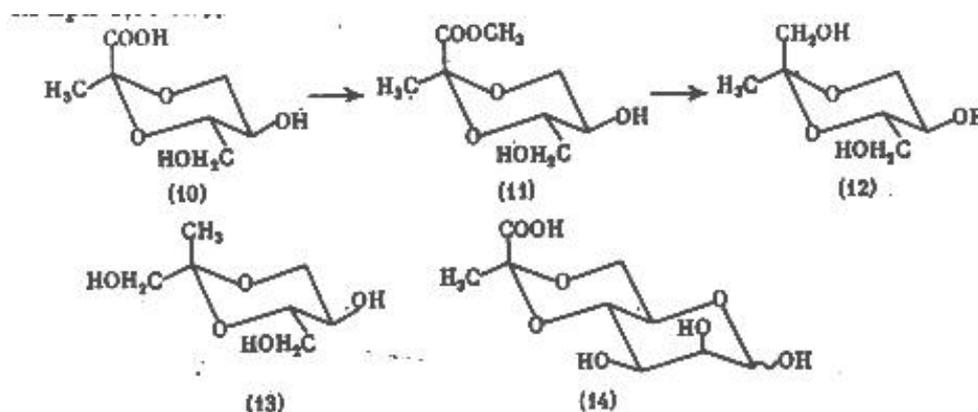
1.2.2. Die NMR-Spektroskopie bei der Identifizierung und Bestimmung der absoluten Konfiguration der Zucker-Pyruvatacetale

Ein geeignetes Verfahren zur Identifizierung und quantitativen Bestimmung der Benztraubensäure in Polysacchariden ist die ¹H-NMR-Spektroskopie. Kommt ein Singulett aus der Methyl-Gruppe im Bereich 1,4 - 1,6 ppm (δ) vor, dann dient dies als zuverlässiger Hinweis auf das Vorhandensein eines Benztraubensäurerests in den Polysacchariden [49]. Die Signale der in diesen Polysacchariden auftretenden Methyl-Gruppen der *L*-Rhamnose bzw. *L*-Fucose liegen im höheren Feld (~1,3 ppm) und treten als Dublett mit $J \approx 7 \text{ Hz}$ auf, die Signale der Methyl-Gruppe der O- bzw. N-acetylierten Monosaccharide liegen im tieferen Feld (~2 ppm). Somit liegt das Signal der Methyl-Gruppe der Benztraubensäure nicht im Überschneidungsbereich und kann leicht identifiziert

werden. Durch einen Vergleich seiner Integralintensität mit der Integralintensität der Signale anderer Gruppen kann man die Menge der Benztraubensäurereste auf der "repeating unit" bestimmen [29, 33, 35].

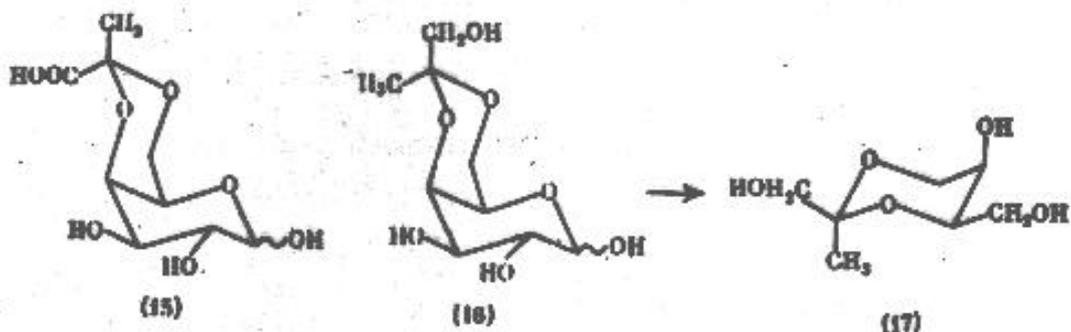
Die Lage des Signals der Benztraubensäure-Methylgruppe im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Polysaccharide verändert sich nur gering je nach Art und Stellung des diesen Rest mit sich führenden Monosaccharids sowie der Konfiguration der Glycosid-Bindung [9, 12, 14, 16, 22, 27, 34, 38, 43, 49 - 52].

Mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wurde versucht, die Acetal-Konfiguration in der 4,6-O-(1'-Carboxyethyliden)-*D*-galaktose aus Agar und dem Polysaccharid *C. insidiosum* [53] und dem entsprechenden Derivat der *D*-Mannose aus dem mit *X. campestris* produzierten Polysaccharid [54] zu bestimmen. Beim Abbau dieses letztgenannten Polysaccharids nach Smith und darauffolgender Hydrolyse bildet sich 1,3-O-(1'-Carboxyethyliden)-*L*-erythrit (10). Durch Behandlung mit Diazomethan wurde diese Verbindung in den Ether (11) umgewandelt und darauf in 1,3-O-Hydroxypropyliden-*L*-erythrit (12) reduziert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieses letzten Derivats (12) trat das Signal der Methylgruppe bei 1,8 ppm (σ) auf, wohingegen die Resonanz der Methylgruppe im Stereoisomer (13), dessen Struktur bereits früher mit Sicherheit festgestellt worden war, bei 1,95 ppm auftrat.



Somit zeigt die Abscheidung der Verbindung (10) aus dem Polysaccharid *X. campestris*, daß die 4,6-O-(1'-Carboxyethyliden)-*D*-mannose (14) in ihrer stabilsten Konformation, eine äquatoriale C-Methylgruppe bezüglich des 1,3-Dioxan-Ringes [(*S*)-Konfiguration des Kohlenstoff-Acetalatoms] enthält [55].

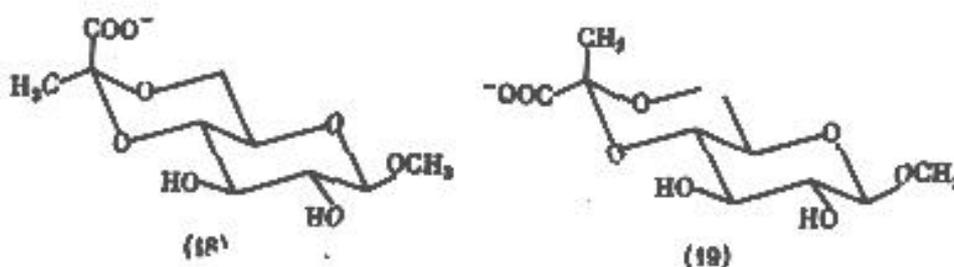
Die 4,6-O-(1'-Carboxyethyliden)-*D*-galaktose (15) aus Agar und dem Polysaccharid aus *C. insidiosum* (16) enthält ebenfalls eine äquatoriale C-Methylgruppe, aber das Kohlenstoff-Acetalatom besitzt entgegengesetzte (*R*)-Konfiguration [53], was mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie der Verbindung (17) und des aus dem Derivat (15) gewonnenen entsprechenden Isomer nachgewiesen wurde.



Somit ermöglicht die Kombination aus ^1H -NMR-Spektroskopie und chemischen Verfahren die Identifizierung und quantitative Bestimmung des Pyruvats in Polysacchariden und auch die Bestimmung der absoluten Konfiguration der Acetalbindung der Benztraubensäure, zumindest für die terminalen 4,6-substituierten Reste der *D*-Glucose, *D*-Galaktose und der *D*-Mannose.

Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie ist bislang noch nicht in großem Umfang zur Bestimmung der Struktur von pyruvathaltigen Polysacchariden eingesetzt worden. Bis heute wurden in der Literatur nur die Spektren der Polysaccharide aus *Pneumococcus* Typ XXVII [33], *Klebsiella* K 5 und K 36 [55] und teilweise für die Polysaccharide aus *Klebsiella* K 32 [41] und K 70 [42] diskutiert. In diesen Arbeiten wurde darauf hingewiesen, daß das Signal der Methylgruppe des Acetals der Benztraubensäure im Bereich von 25 ppm liegt, wohingegen das Signal des $\text{C}_{(6)}$ -Atoms der *L*-Rhamnose bei 18 ppm, der *N*-Acetyl-Gruppe bei 23,4 ppm und der *O*-Acetyl-Gruppe bei 20,8 ppm auftritt.

Unlängst wurde festgestellt, daß die Lage des Signals der Methylgruppe in den Pyruvatacetalen der Polysaccharide von ihrer Orientierung abhängt [56, 57].



Das Signal der in der Verbindung (18) (*S*-Konfiguration) eine Äquatorialstellung einnehmenden Methylgruppe tritt bei 25,5 ppm (1,55 ppm, ^1H) auf, bei der Axialstellung (19) (*R*-Konfiguration) bei 17,5 ppm (1,6 ppm, ^1H). Im Polysaccharid *Pneumococcus* Typ XXVII erscheint das Signal aus der C-Methylgruppe bei 25,79 ppm. Folglich nimmt sie eine Äquatorialstellung ein (*S*-Konfiguration) [56]. Eine analoge Lage der C- CH_3 -Gruppe im Pyruvinsäure-Rest wurde für Polysaccharide

aus Klebsiella K 5, K 6, K 21, K 35, K 36 und K 56, *X. campestris*, *R. trifolii* und *R. meliloti* festgestellt [57]. Obwohl sich das Signal der axialen Methylgruppe in den Derivaten der Benztraubensäure auch im Resonanzbereich der CH₃-Gruppen der 6-Desoxyhexosen findet, kann man es leicht nach der im Spektrum des nativen Polysaccharids vorhandenen Resonanz des Wasserstoffs der Carboxylgruppe im Bereich von 170 ppm und nach dem Verschwinden beider Signale im Spektrum nach Entfernen der Benztraubensäurereste bestimmen.

Außerdem kann man manchmal durch Analyse der ¹³C-NMR-Spektren der pyruvathaltigen Polysaccharide und der Produkte ihrer schonenden Hydrolyse (mit Abspaltung der Benztraubensäure-Reste) auch die Acetalstellung der Benztraubensäure zuverlässig identifizieren. So bildet sich z.B. beim Abbau des Polysaccharids aus Pneumococcus Typ XXVII nach Smith mit gutem Ausbeuten das Oligosaccharid (20) [56]:

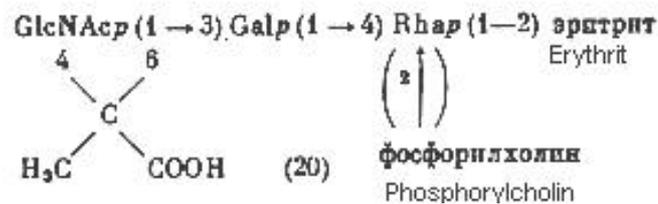


Tabelle 2

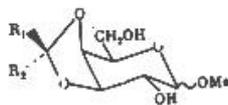
Veränderungen in den chemischen Verschiebungen im ¹³C-NMR-Spektrum der Kohlenstoffatome des β-D-Glucosamin-Restes der Oligosaccharide (20) und (21)

Verbindung	Kohlenstoffatom im Rest D-GlcNAc p			
	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
Me-4,6-benziliden-β-D-Glc p	72,9	80,3	65,9	68,3
Me-β-D-Glc p	76,9	70,7	76,8	61,9
Δ	+4,0	-9,6	+10,9	-6,4
(20)	72,2	77,5	65,4	66,9
(21)	74,9	71,0	76,8	61,7
Δ	+2,7	-6,5	+11,4	-5,2

Im ¹³C-NMR-Spektrum dieses Oligosaccharids (20) und seines Derivats (21), das keinen Benztraubensäurerest enthält, lassen sich die Signale aller Ringkohlenstoffatome leicht identifizieren, wodurch man zuverlässig die Art der Substitution des Monosaccharids durch die Benztraubensäure feststellen kann (Tab. 2). Bei den Derivaten der 3,4-Pyruvatacetale der Monosaccharide ist der Unterschied in der Lage der Resonanz der CH₃-Gruppe nicht so merklich [58] (Tab. 3).

Tabelle 3

Chemische Verschiebung einiger Kohlenstoffatome in 3,4-substituierten Acetalen der D-Galaktopyranose



Verbindung	R ₁	R ₂	Konfiguration des Kohlenstoff-Acetalatoms	¹ H C-CH ₃	¹³ C C-CH ₃
(1)	Me	CH ₂ OAc	<i>R</i>	1,50	23,5
(2)	CH ₂ OAc	Me	<i>S</i>	1,35	22,2
(3)	Me	CH ₂ OH	<i>R</i>	1,88	23,5
(4)	CH ₂ OH	Me	<i>S</i>	1,73	21,8

Somit kann man durch spektroskopische Verfahren (¹H und ¹³C) die Benztraubensäure-Reste in Polysacchariden zuverlässig identifizieren und quantitativ bestimmen. In Einzelfällen [53, 54], besonders bei Anwendung der ¹³C-NMR-Spektroskopie gelingt es, auch die Acetal-Konfiguration der Benztraubensäure festzustellen [56, 57].

1.2.3. Bestimmung der Art des Monosaccharids und seines Bindungstyps des Benztraubensäure-Rests

Die Lage des Pyruvylidenrests im Monosaccharid wird mit gewöhnlichen Verfahren der Polysaccharid-Chemie bestimmt: Perjodatoxydation, Methylierung u.a. Wir untersuchen die Lösung dieses Problems am Beispiel einiger Polysaccharide. Beim Polysaccharid aus *Streptococcus pneumoniae* Typ XXVII [33] wurde die später aufgezeigte [34] Struktur eines sich wiederholenden Bindeglieds angenommen. Unter den Hydrolyseprodukten des methylierten Polysaccharids wurden keinerlei O-Methylether des Glucosamins festgestellt, d.h. dieses Monosaccharid ist vollständig substituiert worden, und folglich ist gerade mit ihm der Benztraubensäurerest verbunden. Der Polysaccharidabbau nach Smith führt mit 90%iger Ausbeute zum Oligosaccharid (20). Durch Kombination der verschiedenen Verfahren der Strukturanalyse (Perjodatoxydation, Methylierung, Hydrolyse) konnte man die Struktur dieses Oligosaccharids zuverlässig feststellen und die Lage des Benztraubensäurerests im Glucosamin bestimmen [33]. Letztendlich wurde die Struktur dieses substituierten Monosaccharids, einschließlich der Konfiguration des Kohlenstoff-Acetalatoms, mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie festgestellt [56].

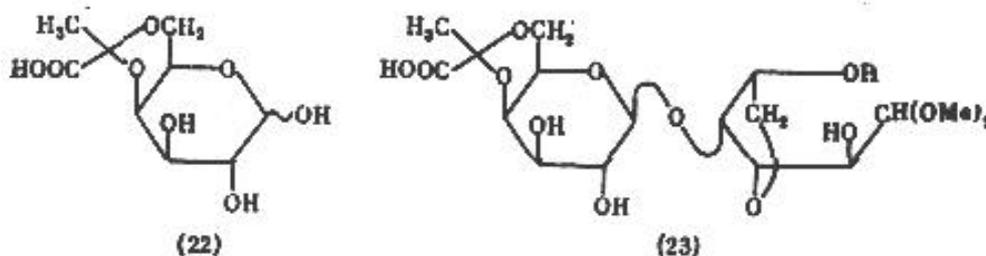
Die Struktur der von *Achromobacter* sp. produzierten Exopolysaccharide [18] wurde hauptsächlich durch Methylierung bestimmt. Im Methanolsat des methylierten Polysaccharids wurden 2,4,6,-Tri-O-methyl-*D*-glucose und 2-O-Methyl-*D*-galaktose annähernd in gleicher Relation festgestellt. Daneben nimmt in dem Polysaccharid, wo die Benztraubensäurereste partiell durch Hydrolyse entfernt sind, die Menge an 2,4,5,-Tri-O-methyl-*D*-galaktose zu. Mit diesen Angaben lassen sich die Art des Monosaccharid-Rests (Galp) und die 4,6-Stellung des Benztraubensäure-Rests eindeutig bestimmen. Die Struktur der anderen pyruvathaltigen Polysaccharide wurde auf analoge Weise ermittelt.

2. Struktur der Polysaccharide mit Benztraubensäure-Resten

Da die Acetalbindung des Benztraubensäurerests nur in einem alkalischen Medium stabil ist und die Abspaltung der Polysaccharide häufig eine Säurebehandlung einschließt (z.B. mit Kationenaustauschern), ist die Identifizierung des die Benztraubensäure mit sich führenden Monosaccharids, die Bestimmung der Bindungsstelle und der Art des Monosaccharidrests sowie seiner Lage in der Kette ein recht schwieriges Problem. Die Labilität der Pyruvatacetale bei Abspaltung der Polysaccharide kann wahrscheinlich die Widersprüche in den Strukturen erklären, auf die man sich in der Literatur bei der Beschreibung des einen oder anderen Polysaccharids stößt, insbesondere bei den früheren Arbeiten. Pyruvathaltige Polysaccharide werden bei vielen Mikroorganismen und niederen Pflanzen, Seetang, Bakterien der Art *Pneumococcus*, *Xanthomonas*, *Corynebacterium*, *Klebsiella* u.a. festgestellt. Mit verbesserten Techniken zur Isolierung der labilen Verbindungen wird die Liste der Arten pyruvylidenhaltige Polysaccharide produzierender Mikroorganismen ständig länger.

2.1. Polysaccharide des roten Seetangs

Historisch gesehen waren die Polysaccharide des roten Seetangs die ersten, in denen Monosaccharide mit einer über die Acetalbindung gebundenen Benztraubensäure festgestellt wurden [47]. Bei der Agar-Methanolyse wurden die Verbindungen (22) und eine kristalline Säure der Zusammensetzung $C_{14}H_{21}O_9(OCH_3)_2COOH$ identifiziert. Letztere ist Dimethylacetal der 4-O-(4',6'-1''-Carboxyethyliden-)- β -*D*-galaktopyranosyl-3,6-anhydro-*L*-galaktose (23):



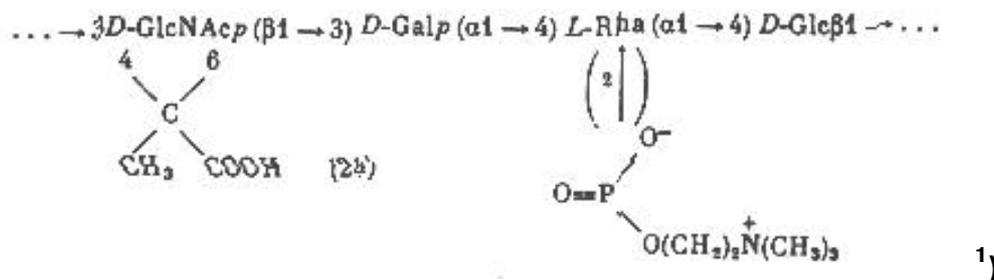
Später wurden derartige Derivate in λ -Karragenan [58, 59], in anderen Agrophysten [60, 61] und Algen [46, 62, 63] festgestellt. Der relative Benztraubensäuregehalt in diesen Polysacchariden ist gering (~1 %). Deshalb läßt sich die Bindung zwischen der Anzahl der Carboxyethylidengalaktose-Glieder und den Eigenschaften der Polysaccharide nicht erklären, obwohl es denkbar ist, daß ein Einfluß der Benztraubensäurereste auf die Gel-Bindungsfähigkeit möglich ist [47].

2.2. Polysaccharide der Pneumococcen (Art Pneumococcus)

Unter einer großen Anzahl relativ gut untersuchter Kapselpolysaccharide der Pneumococcen waren nur zwei festzustellen, zu denen Benztraubensäurereste gehören, und zwar die Polysaccharide der Serotypen IV und XXVII.

Das Kapselpolysaccharid Typ IV enthält *D*-Galaktose, *D*-Galaktosamin, *D*-Mannosamin, *L*-Fucosamin und Benztraubensäure in der Mol-Relation 3:3:2:3:3 [19, 64 - 67]. Die Benztraubensäurereste sind ausschließlich mit der *D*-Galaktose in den Stellungen 2 und 3 verbunden, wodurch sich wahrscheinlich auch die leichte Befähigung dieses Restes zur Hydrolyse erklären läßt [20]. Der *D*-Galaktose-Rest mit der Benztraubensäure als Substituent kann Terminalstellung einnehmen oder in die Hauptkette eintreten (1→4-Bindung) [19]. Die vollständige Struktur dieses Polysaccharids wurde nicht festgestellt.

Zum Kapselpolysaccharid Typ XXVII gehört *D*-Glucose, *L*-Rhamnose, *D*-Galaktose und *D*-Glucosamin, sowie die O-Acetyl-Gruppe, Phosphorylcholin [68, 69] und Benztraubensäure [66]. Die Strukturanalyse dieses Polysaccharids führte zu folgendem Aufbau eines sich wiederholenden Gliedes [33]:



Die Stellung der O-Acetylgruppe in diesem Polysaccharid wurde bislang noch nicht bestimmt.

¹⁾ Hier ist ein Fehler in der Struktur von (24). Nach [33] ist: ... *L*-Rha ($\beta 1 \rightarrow 4$)*D*-Glc $\beta 1 \rightarrow$... (Anm.d.Übers.)

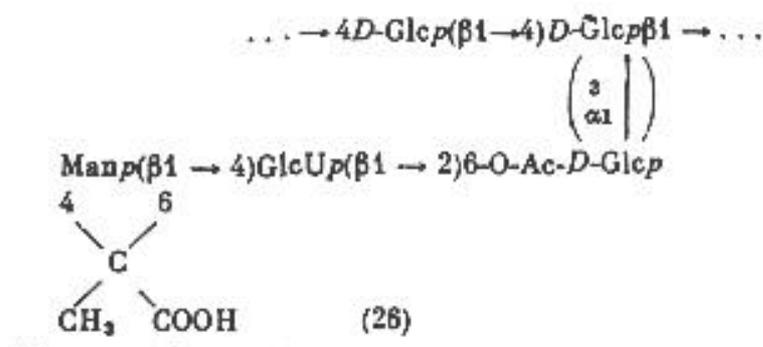
Tabelle 4

Monosaccharid-Zusammensetzung der extrazellulären Polysaccharide einiger Xanthomonas-Arten [78 - 80]

lfd. Nr	Mikroorganismus	Benztraubensäure-Gehalt, %	Kohlenhydrate			
			D-Glc	D-Man	D-GlcU	andere
1	<i>X. hederæ</i>	6,8 - 7,4	+	+	+	-
2	<i>X. phaseoli</i>	6,3 - 7,4	+	+	+	-
3	<i>X. campestris</i>	3,0 - 4,2	+	+	+	-
4	<i>X. carotæ</i>	6,3	+	+	+	-
5	<i>X. malvacearum</i>	7,1	+	+	+	-
6	<i>X. papavericola</i>	5,2	+	+	+	+
7	<i>X. translucens</i>	1,2 - 4,3	+	+	+	+
8	<i>X. vesicatoria</i>	1,1	+	+	+	D-Gal

Am besten untersucht ist das von *X. campestris* produzierte Polysaccharid. Ursprünglich konnte wegen der unzureichenden Untersuchungsmethode diesem Polysaccharid nicht die richtige Struktur zugeordnet werden [81, 82]. Das Polysaccharid enthält *D*-Glucose, *D*-Mannose, *D*-Glucuronsäure, die durch Acetalbindung verbundene Benztraubensäure und die *O*-Acetyl-Gruppe [83]. Bei Perjodatoxydation, darauffolgender NaBH_4 -Reduktion und schonender Säurehydrolyse bildet sich 1,3-*O*-(1'-Carboxyethyliden)-*L*-erythrit [83, 84]. Deswegen wurde der falsche Schluß gezogen, der Benztraubensäurerest sei im Polymer durch eine 4,6-Bindung mit der *D*-Glucose verbunden. Denn man kann dasselbe substituierte Erythrit auch aus dem entsprechenden Derivat der *D*-Mannose gewinnen. Durch Gegensynthese und mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wurde nachgewiesen [54], daß die Methylgruppe im 1,3-Dioxanzzyklus des 1,3-*O*-(1'-Carboxyethyliden)-*L*-erythrits und folglich auch im nativen Monosaccharid Äquatorialstellung einnimmt. Es wurde auch aufgezeigt, daß die Acetylgruppe an den *O*-6-Rest der *D*-Mannose gebunden ist [85].

Entgegengesetzte Angaben in den früheren Arbeiten [74, 78 - 85] wurden später korrigiert, was zu folgender Struktur eines sich wiederholenden Glieds des extrazellulären Polysaccharids aus *X. campestris* führte [36, 37]:



Ein in der Zusammensetzung analoges Polysaccharid wurde auch aus *X. oryzae* [86] und *X. stewarti* [87] gewonnen.

Frühere Versuche, die oben genannten physikalisch-chemischen Eigenschaften der Polysaccharide aus *Xanthomonas* mit ihrer Struktur in Verbindung zu bringen, blieben erfolglos [88, 89]. Später [90] wurde jedoch nachgewiesen, daß für das Verhalten der Polysaccharide in Lösung in erster Linie die Denaturierungs- und Renaturierungs-Vorgänge verantwortlich sind. Nach Elektronenmikroskopie-Daten stellt das Polysaccharid eine doppelte oder dreifache Helix dar oder es ist zu einem Ring zusammengerollt. Die Assoziationsart zwischen den Ketten und die Stelle der Seitenkette aus den drei Monosaccharidresten in diesen Vorgängen konnten bislang noch nicht aufgeklärt werden [90]. Es muß auch darauf hingewiesen werden, daß die Bakterien der Art *Xanthomonas* zu den phytopathogenen Mikroorganismen gehören. Starke Schleimablagerungen in den Poren von Pflanzen verhindern gerade, daß durch sie Flüssigkeit eindringt [91].

2.5. Polysaccharide von Bakterien der Art *Rhizobium*

Bakterien der Art *Rhizobium* spielen bei der Fixierung von Luftstickstoff eine wichtige Rolle, indem sie die Wurzeln von Hülsengewächsen infizieren und Knöllchen bilden, aus denen der gebundene Stickstoff in die Pflanze transportiert wird [92 - 94]. Es gibt Beweise dafür, daß die spezifische Wechselwirkung zwischen den *Rhizobium*-Arten und ihren Wirten durch die Kapselpolysaccharide der Bakterien bestimmt wird [95, 96]. Auch wurde nachgewiesen, daß die serologische Spezifik der Mikroorganismen dieser Art, die zu ihrer Identifizierung benutzt wird, von der Struktur ihrer Polysaccharide abhängt [65, 66].

In der Zusammensetzung der von diesen Bakterien produzierten extrazellulären Polysaccharide wurden auch *D*-Glucose, *D*-Mannose, 4-*O*-Methyl-*D*-Galaktose, *D*-Galakturon- und *D*-Glucuronsäure und andere Monosaccharide festgestellt [97, 97a, 98], sowie Benztraubensäurereste und *O*-Acetylgruppen [66, 99] (siehe Tab. 5).

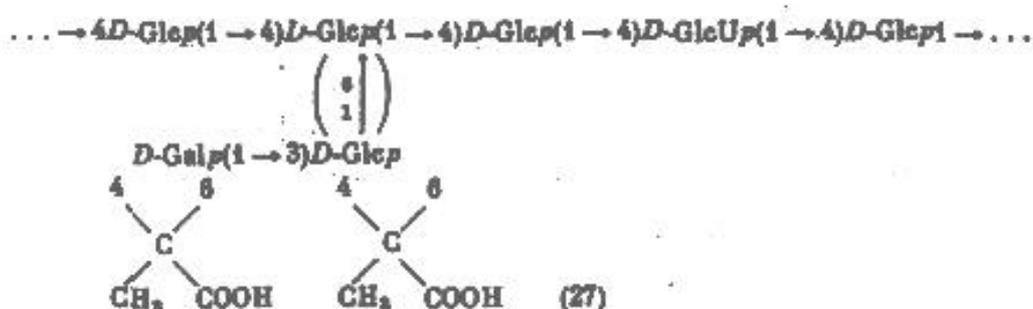
Tabelle 5

Benztraubensäuregehalt in den extrazellulären Polysacchariden von Bakterien der Art *Rhizobium* [66, 99]

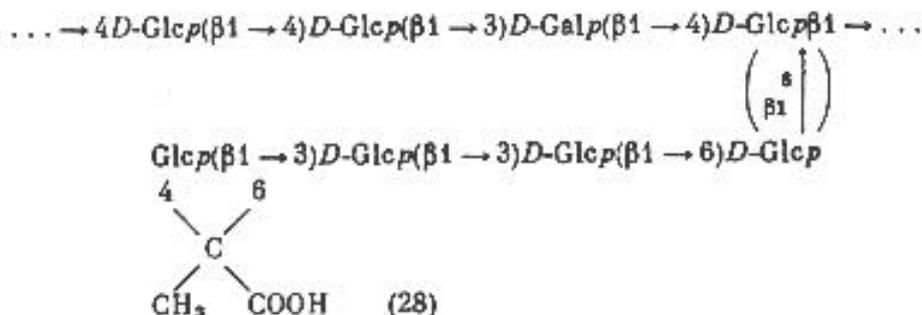
Mikroorganismus	Benztraubensäure, %
<i>R. meliloti</i>	4,7 - 6,6
<i>R. trifolii</i>	8,8 - 15,0
<i>R. radicolum</i>	7,8
<i>R. leguminosarum</i>	13,1 - 15,1
<i>R. phaseoli</i>	11,1 - 14,1

Benztraubensäurereste wurden auch in Polysacchariden anderer Rhizobium-Arten festgestellt [100 - 104].

Bislang wurde die Struktur von zwei extrazellulären Polysacchariden von Rhizobium ermittelt. Polysaccharide, die *R. leguminosarum*, *R. phaseoli* und *R. trifolii* produzieren, enthalten *D*-Glucose, *D*-Galaktose, *D*-Glucuron- und Benztrauben-Säure und O-Acetylgruppen in einer Relation von etwa 5:2:1:2:3 [104]. Durch Methylierung wurde nachgewiesen, daß diese Polysaccharide zwei Benztraubensäurereste im sich wiederholenden Glied enthalten, welche mit verschiedenen Monosacchariden verbunden sind [104]. Dies wurde später beispielhaft an einem von *R. trifolii* TA-1 produzierten Polysaccharid bestätigt [15]:



Die extrazellulären Polysaccharide von *R. meliloti* und der ähnlichen Art *Agrobacter tumefaciens* enthält *D*-Glucose, *D*-Galaktose, Benztrauben-Säure und O-Acetylgruppen in der Relation 6:1:1:1,5. Für sie wurde folgende Struktur festgestellt [23, 24]:



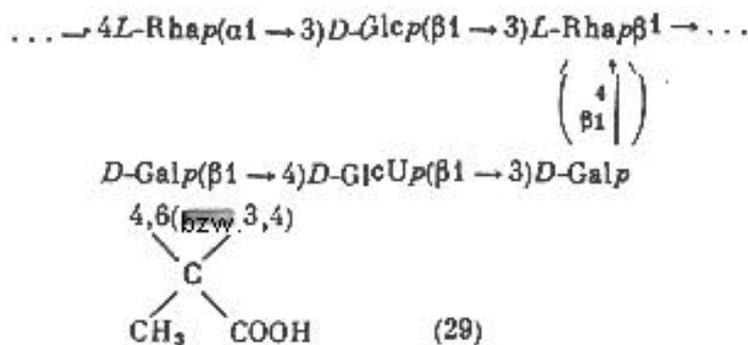
Wie aus den dargestellten Strukturen hervorgeht, besitzen beide Polysaccharide (27, 28) einige gemeinsame Elemente: viele (1→4)-gebundene Reste von *D*-Glucose, einen 4,6-substituierten Rest der *D*-Glucose, einen *D*-Glucose-Rest, der durch Benztraubensäure substituiert ist usw. Gleichzeitig gibt es aber auch gravierende Unterschiede, die auch eine Differenz in ihrer serologischen Aktivität

bedingen [65, 66]. Beseitigt man die Benztraubensäurereste in den Rhizobium-Polysacchariden, so führt dies zu einer Unterdrückung der serologischen Reaktion mit einem homologen Antiserum [65, 66, 101, 102], während gleichzeitig Anzahl und Intensität der Kreuzreaktionen mit dem Antiserum auf verschiedene Pneumococccenarten zunehmen. Festgestellt wurde auch, daß Exopolysaccharide von Rhizobium nach Beseitigung der O-Acetylgruppen und der Benztraubensäurereste und nach Reduktion der Uronsäure als Substrate von β -D-Glykanhydrolasen dienen können [105].

2.6. Kolan-Säuren (M-Antigene)

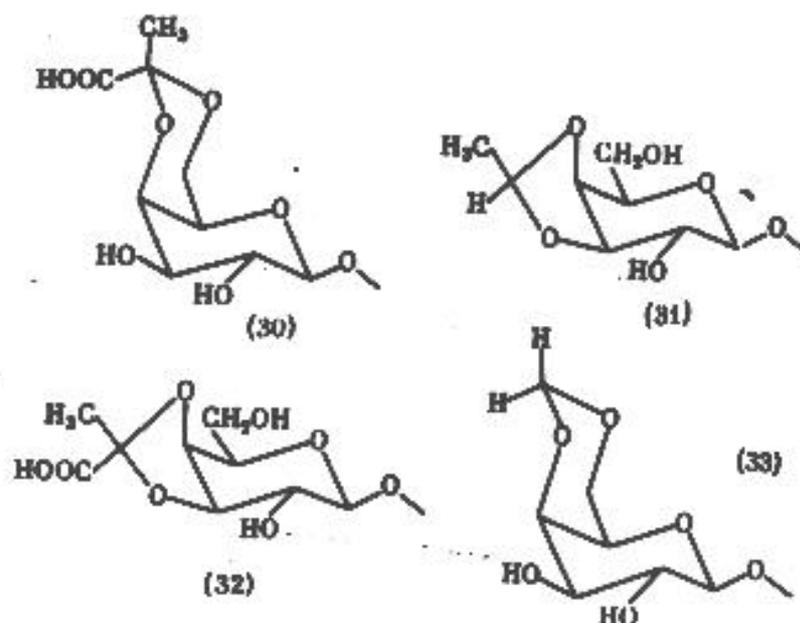
Unter bestimmten Bedingungen [106 - 109] produzieren bei der Züchtung viele Stämme von Escherichia, Salmonella und Aerobacter ein saures Polysaccharid, das die Bezeichnung M-Antigen oder Kolansäure erhielt [110, 111]. Die qualitative und quantitative Analyse der Polysaccharide aus verschiedenen Quellen zeigte, daß all diese in ihrer Monosaccharidzusammensetzung identisch sind und L-Fucose, D-Galaktose, D-Glucose und D-Glucuronsäure in der Relation 2:2:1:1 enthalten [112]. Daneben enthalten die M-Antigene Benztraubensäurereste, O-Acetyl- und andere Gruppen. Bei Mehrfach- oder Autohydrolyse der Polysaccharide aus verschiedenen Quellen bilden sich gleichartige Oligosaccharide: β -Glucosylfucose, 3-O-Glucuronosylgalaktose u.a. [113]. Frühere Arbeiten zur Bestimmung der Struktur des M-Antigens sind in der Arbeit von Lüderitz u.a. aufgezählt [114].

Bei weiteren Untersuchungen [8, 9] zeigte sich, daß der Benztraubensäurerest mit der terminalen D-Galaktose durch 4,6-O-Alkyldenbindung verbunden ist, wobei die Methylgruppe in dieser Verbindung Äquatorialstellung einnimmt [9]. Die endgültige Struktur der M-Antigene aus verschiedenen Quellen von Lindberg und seinen Mitarbeitern bestimmt [21, 115, 116]. Es wurde aufgezeigt, daß der Polysaccharidstruktur ein sich wiederholendes Hexasaccharidglied zugrundeliegt (29):



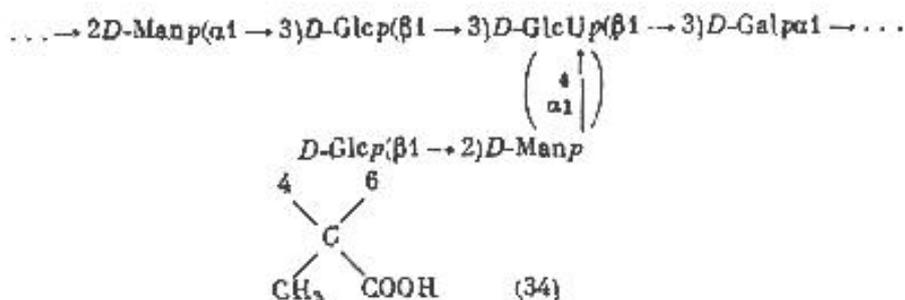
Der Unterschied in der Struktur der M-Antigene aus verschiedenen Quellen besteht darin, wie der Terminalrest der β -D-Galaktose substituiert wird. In

Polysacchariden von *E. coli* K-12 (S53) wird die *D*-Galaktose durch den Benztraubensäurerest in der Stellung 4,6 (30) substituiert [8, 9], im Polysaccharid von *S. typhimurium* 395 MRO-M-1 durch die Ethylidengruppe in der Stellung 3,4 (31) [21, 115], in *S. typhimurium* 395 MRO-M-2 durch die Ethylidengruppe (32) und in *E. coli* S20 durch Methylen in der Stellung 4,6 (33) [116]:

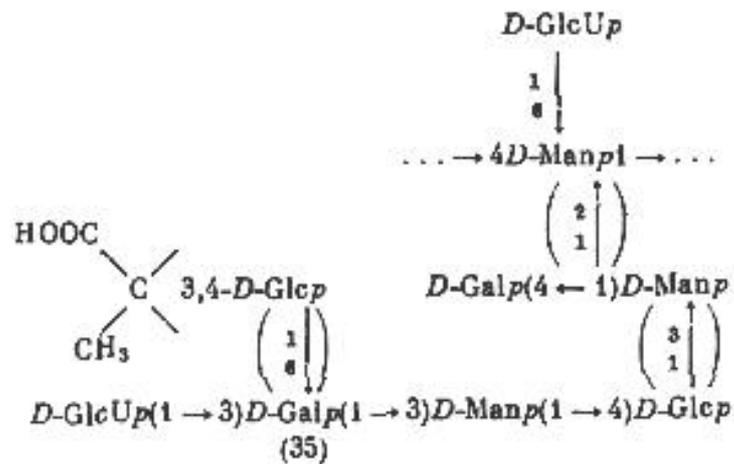


2.7. Kapselpolysaccharide von *Escherichia coli*

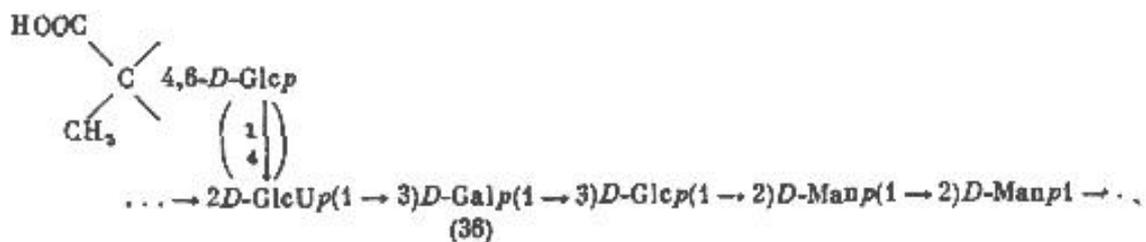
Benztraubensäurereste wurden im Kapselpolysaccharid von *E. coli* 09; K29(A): H⁻ nachgewiesen [25, 26, 117]. Für dieses Polysaccharid, das *D*-Glucose, *D*-Galaktose, *D*-Glucuron- und Benztraubensäure in der Mol-Relation 2:2:1:1 enthält, wurde folgende Struktur des sich wiederholenden Gliedes vorgeschlagen [25, 26]:



Beim Schleimpolysaccharid aus *E. coli* 29 M wurde anhand der Daten der Methylierung, der Mehrfach-Säurehydrolyse und dem Abbau nach Smith eine andere Struktur für das sich wiederholende Glied vorgeschlagen [118]:

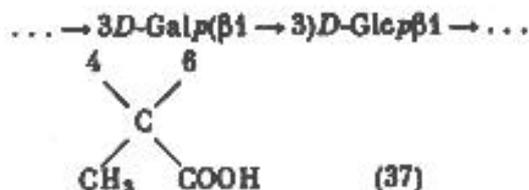


Im Kapselpolysaccharid von *E. coli* 72 M ist der Benztraubensäurerest durch 4,6-Acetalbindung an die *D*-Galaktose angegliedert [27], und im Polysaccharid *E. coli* 36 M an die *D*-Glucose [27, 28]. Für das letztgenannte Polysaccharid wurde folgende Struktur des sich wiederholenden Glieds vorgeschlagen [28]:



2.8. Polysaccharide von Bakterien der Arten *Achromobacter* und *Pseudomonas*

Benztraubensäure wurde in extrazellulären Polysacchariden festgestellt, die von *Achromobacter*-Arten produziert werden. Die Polysaccharide dieser Bakteriengruppen enthalten nur *D*-Glucose und *D*-Galaktose in annähernd gleicher Menge sowie Benztraubensäure (15 - 17%) und O-Acetylgruppen. Für diese Polysaccharide wurde folgende Struktur des sich wiederholenden Glieds vorgeschlagen [18]:



Pyruvathaltige Exopolysaccharide werden auch von *Pseudomonas* PB 1 [119] und *Beijerinckia mobilis* (fam. Azotobacteriaceae) [120] produziert. Man nimmt an, daß der Benztraubensäurerest bei Letzterem mit der *D*-Glycero-*D*-Mannoheptulose verbunden ist.

2.9. K-Antigene von Bakterien der Art Klebsiella

Bakterien der Art Klebsiella sind eine der am ausführlichsten untersuchten Gruppen von Makroorganismen. Sie werden in etwa 80 Serotypen unterteilt, die sich durch die Struktur der Kapselpolysaccharide unterscheiden [121 - 123]. Der Struktur dieser Polysaccharide liegt ein sich wiederholendes Glied aus 3 - 6 Monosaccharidresten zugrunde, in denen *D*-Glucuron- oder seltener *D*-Galakturonsäure, *D*-Glucose, *D*-Galaktose, *D*-Mannose, *L*-Rhamnose und *L*-Fucose nachgewiesen wurden [123, 124]. Daneben enthalten die K-Antigene von Klebsiella häufig auch Reste von Ameisen-, Essig- und Benztrauben-Säure. Im Polysaccharid des Serotyps K 38 wurde 3-Desoxy-*L*-glyceropentulosonsäure nachgewiesen [125]. Die Kapselpolysaccharide von Klebsiella besitzen viele gemeinsame Strukturelemente und unterteilen sich nach ihrer Monosaccharidzusammensetzung in mehrere Gruppen (siehe Tab. 6).

Tabelle 6

Monosaccharidzusammensetzung einiger K-Antigen-Gruppen von Klebsiella [123, 124]

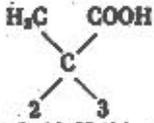
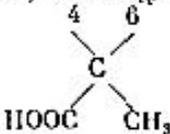
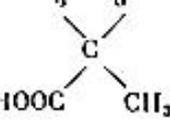
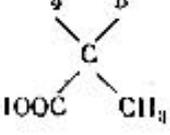
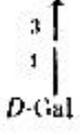
Monosaccharide	Serotyp-Gruppen
GlcU, Gal, Glc	8*, 15, 25, 27*, 51
GlcU, Gal, Man	20, 21*, 29*, 42*, 43, 66
GlcU, Glc, Fuc	1, 54*
GlcU, Gal, Glc, Man	4, 5*, 7*, 10, 11*, 13*, 26*, 28, 30*, 31*, 33*, 35*, 39, 46*, 50, 59, 62
GlcU, Gal, Glc, Rha	12*, 18, 19, 23, 36*, 41, 45*, 55*
GlcU, Gal, Glc, Fuc	16, 58*
GlcU, Glc, Man, Rha	64*
GlcU, Glc, Man, Fuc	6*
GlcU, Gal, Glc, Man, Rha	14*
GalU, Gal, Man	3*, 49, 57*, 75

* Enthält Benztraubensäure.

Wie aus Tab. 6 hervorgeht, wird Benztraubensäure in den Kapselpolysacchariden der Serotypen 3, 5 - 8, 11 - 14, 21, 26, 27, 29 - 33, 35, 36, 42, 45, 46, 54, 55, 57, 58 und 64 gefunden [123, 124], d.h. in über $\frac{1}{3}$ der K-Antigene von Klebsiella. Die Kapselemente von Klebsiellae mit gemeinsamen Strukturelementen sind äußerst geeignet für vergleichende Untersuchungen, z.B. durch $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie [50 - 52], durch Substratspezifizierung der Fermente, deren Synthese mit latenten Bakteriophagen zusammenhängt [10, 11, 126 - 128], ebenso zur Untersuchung des Zusammenhangs von Strukturreaktionen und serologischen Kreuzreaktionen unter verschiedenen K-Antigenen von Klebsiella und der Oberflächenantigene anderer Bakterien [13, 65, 129 - 131], möglicherweise auch zur Untersuchung der Polysaccharid-Konformation.

Tabelle 7

Struktur der K-Antigene von Bakterien der Art Klebsiella mit Benztraubensäureresten

Serotyp	Struktur des sich wiederholenden Polysaccharid-Glieds	Literatur
1	 <p>... → 4) <i>D-GlcU</i> (β1 → 4) <i>L-Fuc</i> (α1 → 3) <i>D-Glc</i> (β1 → ...</p>	[34, 35]
2 (Synonym: <i>Aerobacter aerogenes</i> , Typ 2)	<p>... → 3) <i>D-Glc</i> (β1 → 4) <i>D-Man</i> (β1 → 4) <i>D-Glc</i> (α1 → ...</p> <p>(α 3 ↑) (enthält Reste von Ameisen- und Essigsäure sowie Pyruvylidengruppierungen)</p> <p><i>D-GlcU</i></p>	[50, 132]
3	<i>D-Gal</i> , <i>D-Man</i> , <i>D-GalU</i> → <i>D-Man</i> , > C(CH ₃)(COOH)	[133]
5	<p>... → 3) <i>D-Man</i> (β1 → 4) <i>D-GlcU</i> (β1 → 4)-2-OAc-<i>D-Glc</i> (β1 → ...</p> 	[13, 38]
6	<p>... → 3) <i>D-Man</i> (β1 → 4) <i>D-GlcU</i> (α1 → 3) <i>L-Fuc</i> (α1 → 3) <i>D-Glc</i> (β1 ...</p> 	[39, 40]
7	<p>... → 3) <i>D-Glc</i> (1 → 3) <i>D-GlcU</i> (β1 → 2) <i>D-Man</i> (1 → ...</p>  	[13, 30, 31]

Serotyp	Struktur des sich wiederholenden Polysaccharid-Glieds	Literatur
8	$\begin{array}{c} D\text{-GlcU} \\ \left(\begin{array}{c} 1 \\ \downarrow \\ \alpha \end{array} \right) \\ \dots \rightarrow 3) D\text{-Gal} (\beta 1 \rightarrow 3) D\text{-Gal} (\alpha 1 \rightarrow 3) D\text{-Glc} (\beta 1 \rightarrow \dots \\ \text{(Stellung des Pyruvylidenrests nicht bestimmt)} \end{array}$	[134, 135]
11	$\begin{array}{c} \dots \rightarrow 3) D\text{-Glc} (\beta 1 \rightarrow 3) D\text{-GlcU} (\beta 1 \rightarrow 3) D\text{-Gal} (\alpha 1 \rightarrow \dots \\ \left(\begin{array}{c} 4 \\ \uparrow \\ \alpha \end{array} \right) \\ D\text{-Gal} \\ \begin{array}{c} 4 \quad 6 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{HOOC} \quad \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	[10 - 12]
13	$\begin{array}{c} \dots \rightarrow 3) D\text{-Glc} (\beta 1 \rightarrow 4) D\text{-Man} (\beta 1 \rightarrow 4) D\text{-Glc} (\alpha 1 \rightarrow \dots \\ \left(\begin{array}{c} 3 \\ \uparrow \\ \alpha \end{array} \right) \\ D\text{-Gal} (\beta 1 \rightarrow 4) D\text{-GlcU} \\ \begin{array}{c} 3 \quad 4 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{HOOC} \quad \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	[22]
21	$\begin{array}{c} \dots \rightarrow 3) D\text{-GlcU} (\alpha 1 \rightarrow 3) D\text{-Man} (\alpha 1 \rightarrow 2) D\text{-Man} (\alpha 1 \rightarrow 3) D\text{-Gal} (\beta 1 \rightarrow \dots \\ \left(\begin{array}{c} 4 \\ \uparrow \\ \alpha \end{array} \right) \\ D\text{-Gal} \\ \begin{array}{c} 4 \quad 6 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{HOOC} \quad \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	[13, 14]
32	$\begin{array}{c} \dots \rightarrow 3) D\text{-Gal} (\alpha 1 \rightarrow 2) L\text{-Rha} (\alpha 1 \rightarrow 3) L\text{-Rha} (\beta 1 \rightarrow 4) L\text{-Rha} (\alpha 1 \rightarrow \dots \\ \begin{array}{c} 3 \quad 4 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{HOOC} \quad \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	[41]
36	$\begin{array}{c} \dots \rightarrow 3) D\text{-Gal} (\beta 1 \rightarrow 3) L\text{-Rha} (\alpha 1 \rightarrow 3) L\text{-Rha} (\alpha 1 \rightarrow 2) L\text{-Rha} (\alpha 1 \rightarrow \dots \\ \left(\begin{array}{c} 2 \\ \uparrow \\ \beta \end{array} \right) \\ D\text{-GlcU} \\ \left(\begin{array}{c} 4 \\ \uparrow \\ \beta \end{array} \right) \\ D\text{-Glc} \\ \begin{array}{c} 4 \quad 6 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{HOOC} \quad \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	[29]

Serotyp	Struktur des sich wiederholenden Polysaccharid-Glieds	Literatur
54 (Synonym: <i>Aerobacter aerogenes</i> A3 (S1))	$\dots \rightarrow 6) D\text{-Glc} (\beta 1 \rightarrow 4) D\text{-GlcU} (\alpha 1 \rightarrow 3) L\text{-Fuc} (\alpha 1 \rightarrow \dots$  $(\begin{matrix} 4 \\ \uparrow \\ 1 \end{matrix} \beta)$ (Stellung des Pyruvylidenrests nicht bestimmt) <i>D-Glc</i>	[136, 137]
56	$\dots \rightarrow 3) D\text{-Glc} (\beta 1 \rightarrow 3) D\text{-Gal} (\beta 1 \rightarrow 3) D\text{-Gal} (\alpha 1 \rightarrow 3) D\text{-Gal} (\beta 1 \dots$  $(\begin{matrix} 2 \\ \uparrow \\ 1 \end{matrix} \alpha)$ <i>L-Rha</i>	[32]
57	$\dots \rightarrow 3) D\text{-Gal} (\beta 1 \rightarrow 3) D\text{-GalU} (\alpha 1 \rightarrow 2) D\text{-Man} (\alpha 1 \rightarrow \dots$  $(\begin{matrix} 4 \\ \uparrow \\ 1 \end{matrix} \alpha)$ <i>D-Man</i> (Stellung des Pyruvylidenrests nicht bestimmt)	[123]
64	<i>D-GlcU</i> → <i>D-Man</i> , <i>D-Glc</i> , <i>L-Rha</i> , Benztraubensäure	[34, 131]
70	$\dots \rightarrow 4) D\text{-GlcU} (\beta 1 \rightarrow 4) L\text{-Rha} (\alpha 1 \rightarrow 2) L\text{-Rha} (\alpha 1 \rightarrow 2) D\text{-Glc} (\alpha 1 \rightarrow 3) D\text{-Gal} (\beta 1 \rightarrow 2) L\text{-Rha} (\alpha 1 \rightarrow \dots$  (50%)	[42]
72	$\dots \rightarrow 3) D\text{-Glc} (\beta 1 \rightarrow 3) L\text{-Rha} (\alpha 1 \rightarrow 2) L\text{-Rha} (\alpha 1 \rightarrow 3) L\text{-Rha} (\alpha 1 \rightarrow \dots$ 	[43]

Die Struktur der Kapsel-Polysaccharide von *Klebsiella* ist, wie die oben aufgeführten Gruppen zeigen, nicht in gleichem Maße und bei weitem nicht abschließend untersucht. In Tab. 7 sind die Strukturen der K-Antigene von *Klebsiella* mit Benztraubensäureresten angegeben.

Die Auswertung der Tabellen 6 und 7 zeigt, daß die Benztraubensäurereste in den K-Antigenen von *Klebsiella* mit verschiedenen Monosacchariden über beliebige Hydroxylgruppen verbunden sein können. Bei den meisten untersuchten Polysacchariden gehört der mit dem Benztraubensäurerest verbundene Zucker zur Hauptkette des Polymers und präsentiert sich als Hexose (*D-Glc*, *D-Man*) bei den Serotypen 5 [13, 38], 6 [39, 40], 7 [13, 30, 31] und 56 [32], als *L-Rhamnose* (3,4-Substitution) bei den Serotypen 32 [41], 70 [42] und 72 [43]. Außerdem wurden mehrere Polysaccharide gefunden, bei denen sich die neutrale Hexose mit dem Benztraubensäurerest in der Seitenverzweigung

befindet. Dies sind die Polysaccharide der Serotypen 11 [10 - 12], 13 [22], 21 [13, 14] und 36 [29]. In der letztgenannten Polysaccharid-Gruppe ist der Benztraubensäurerest immer durch 4,6-Acetalbindung mit der *D*-Galaktose gekoppelt, verbunden durch α - oder ($\beta 1 \rightarrow 4$)-Bindung mit der *D*-Glucuronsäure. Daneben gibt es auch andere Substitutionstypen der Monosaccharide durch die Benztraubensäurereste. In einigen K-Antigenen von Klebsiella ist - wie aus Tab. 7 hervorgeht - die Stellung des Pyruvats unbestimmt.

Die oben untersuchten Beispiele zeigen, daß pyruvylidenhaltige Polysaccharide in der Natur weit verbreitet sind und ein wichtiges Produkt der Lebensfähigkeit von Mikroorganismen darstellen. Der Einfluß der Benztraubensäurereste auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Polysaccharide ist jedoch noch kaum untersucht. Festgestellt wurde, welche wichtige Rolle diese Polysaccharide in der Selektionsadsorption von Kationen aus dem Erdboden spielen [94].

Der biologische Zweck des Einschlusses von Pyruvylidenresten in Polysaccharide ist bis heute auch noch nicht ganz klar. Es wurde vermutet, daß die Benztraubensäurereste (dies gilt auch für Essigsäure) möglicherweise die Funktion haben, die Biosynthese der Kohlenwasserstoffketten im lipiden Intermediat zu bremsen, das an der Biosynthese der Polysaccharide beteiligt ist [8]. Bekanntlich sind die Pyruvatacetale immunodeterminante Gruppen; entfernt man sie, führt dies zu einem vollständigen Verlust der serologischen Aktivität bezüglich homologer Antiseren [33, 65, 66, 138], wobei teilweise die Anzahl der Kreuzreaktionen mit den Antiseren gegenüber verschiedenartigen Pneumococcen zunimmt [15, 19, 65, 66]. Andererseits ist völlig einleuchtend, daß das Fehlen allein des Pyruvatacetals für eine Kreuzreaktion nicht ausreicht. Polysaccharide aus Klebsiella K 5, K 7 und K 56 z.B. enthalten Pyruvatacetale in den Stellungen 4,6 *D*-Glc *p* oder *D*-Man. Dabei ergeben alle drei Polysaccharide Kreuzreaktionen [123] mit dem Antiserum gegenüber dem Polysaccharid aus *S. pneumoniae* Typ XXVII, das ein 4,6-Pyruvatacetal des N-Acetylglucosamins enthält [33]. Und umgekehrt ergeben Polysaccharide aus Klebsiella K 11, K 21 und K 72 mit einem Pyruvat in den Stellungen 4,6 *D*-Gal und 3,4 *L*-Rha keine Kreuzreaktionen mit demselben Antiserum. Großen Einfluß auf die serologische Spezifität hat wahrscheinlich auch die Konfiguration des Wasserstoff-Acetalatoms [56]. Es muß noch darauf hingewiesen werden, daß dem Verständnis der Wechselwirkung zwischen der Struktur und der serologischen Spezifität pyruvylidenhaltiger Polysaccharide entgegensteht, daß detaillierte Angaben über die Struktur ihrer Antigen-Determinanten fehlen.

Somit zeigt die Auswertung der Literaturangaben, daß bei der Untersuchung pyruvylidenhaltiger Polysaccharide durch Anwendung moderner Isolierungs- und Reinigungsverfahren und neuer Verfahren der Strukturanalyse bestimmte Erfolge erzielt wurden, insbesondere wurden erste zuverlässige Angaben über die Struktur dieser Biopolymere und die Wechselwirkung zwischen ihrer Struktur und ihrer biologischen Funktion gewonnen. Angesichts der unstrittigen theoretischen und praktischen Bedeutung dieser sauren Polysaccharide nimmt das Interesse an ihnen ständig zu und in absehbarer Zeit darf erwartet werden, daß die Untersuchungen auf diesem Gebiet gewaltig zunehmen.

Literatur

1. Lindberg, Bengt; Lindqvist, Bengt; Lönngren, Jörgen; Nimmich, Wolfgang: 4-O-[(S)-1-carboxyethyl]-D-glucuronic acid: A component of the Klebsiella type 37 capsular polysaccharide. In: Carbohydrate research. Amsterdam, 49 (1976), S. 411 - 417.
2. Kochetkov, Nikolay K.; Dmitriev, Boris A.; Backinowsky, Leon V.: New sugars from antigenic lipopolysaccharides of bacteria: Identification and synthesis of 3-O-[(R)-1-carboxyethyl]-L-rhamnose, an acid component of Shigella dysenteria type 5 lipopolysaccharide. In: Carbohydrate research. Amsterdam, 51 (1976), S. 229 - 237.
3. Kochetkov, Nikolay K.; Dmitriev, Boris A.; Lvov, Vjacheslav L.: 4-O-[(R)-1-carboxyethyl]-D-glucose: A new acid sugar from Shigella dysenteria type 3 lipopolysaccharide. In: Carbohydrate research. Amsterdam, 54 (1977), S. 253 - 259.
4. Kenne, Lennart; Lindberg, Bengt; Lindqvist, Bengt; Lönngren, Jörgen; Arie, B.; Brown, Robert; Stewart, James E.: 4-O-[(S)-1-carboxyethyl]-D-glucose: A component of the extrazellular polysaccharide material from Aerococcus viridans var. homari. In: Carbohydrate research. Amsterdam, 51 (1976), S. 287 - 290.
5. Кочетков Н.К.; Чижов О.С.; Свиридов А.Ф.; Арифходжаев Х.А.: 4-О-(1'-карбоксиил)-манноза из внеклеточного полисахарида Mycobacterium lacticolum. - Биоорганическая химия. Москва, 2 (1976), № 8, стр. 1140 - 1141.
 Kočetkov, N.K.; Čižov, O.S.; Sviridov, A.F.; Arifchodžajev, Ch.A.: 4-O-(1'-karboksietil)-mannoza iz vnekletočnogo polisacharida Mycobacterium lacticolum. In: Bioorganičeskaja chimija. Moskva, 2 (1976), Nr 2, str. 1140 - 1141.
 Engl.: 4-O-(1'-carboxyethyl)mannose from the extrazellular polysaccharide Mycobacterium lacticolum. In: Bioorganic chemistry. New York, 2 (1976), S. 824 - 825.
6. Kochetkov, Nikolai K.; Sviridov, Alexander F.; Arifkhodzhaev, Khodzhiakbar A.; Chizhov, Oleg S.; Shashkov, Alexander S.: The structure of the extrazellular polysaccharide from Mycobacterium lacticolum strain 121. In: Carbohydrate research. Amsterdam, 71 (1979), S. 193 - 203.
7. Свиридов А.Ф.; Арифходжаев Х.А.; Шашков А.С.; Ботвинко И.В.; Чижов О.С.; Кочетков Н.К.: Полисахариды микобактерий. 4. Структура внеклеточного полисахарида, продуцируемого Mycobacterium album B-88. - Биоорганическая химия. Москва, 5 (1979), № 4, стр. 568 - 577.
 Sviridov, A.F.; Arifchodžajev, Ch.A.; Šaškov, A.S.; Botvinko, I.V.; Čižov, O.S.; Kočetkov, N.K.: Polisacharidy mikobakterij. 4. Struktura vnekletočnogo polisacharida, produciruemogo Mycobacterium album B-88. In: Bioorganičeskaja chimija. Moskva, 5 (1979), Nr 4, str. 568 - 577.
 Engl.: Polysaccharides of mycobacteria. 4. Structure of an extrazellular polysaccharide produced by Mycobacterium album B-88. In: Bioorganic chemistry. New York, 5 (1976), S. 422 - 429.
8. Sutherland, I.W.: Structural studies in colanic acid, the common exopolysaccharide found in the Enterobacteriaceae, by partial acid hydrolysis. Oligosaccharides from colanic acid. In: Biochemical journal. London, 115 (1969), S. 935 - 945.
9. Lawson, C.J.; McCleary, C.W.; Nakada, Henry I.; Rees, D.A.; Sutherland, I.W.; Wilkinson, J.F.: Structural analysis of colanic acid from Escherichia coli by using methylation and base-catalysed fragmentation. Comparison with polysaccharides from other bacterial sources. In: Biochemical journal. London, 115 (1969), S. 947 - 957.
10. Bessler, Wolfgang; Freund-Mölbart, Elisabeth; Knüfermann, Hubert; Rudolph, Claus; Thurow, Horst; Stirm, Stephan: A bacteriophage-induced depolymerase active on Klebsiella K11 capsular polysaccharide. In: Virology. New York, 56 (1973), S. 134 - 151.

11. Stirm, S.; Bessler, W.; Fehmel, F.; Freund-Mölbart, E.; Thurow, H.; Kochanowski, H.; Stürig, H.; Thoma, H.: Über eine Bakteriophagen-induzierte Colansäure-Depolymerase. In: Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde, Infektionskrankheiten und Hygiene. Abt. 1: Originale A. Stuttgart, 226 (1974), S. 26 - 35.
12. Thurow, Hort; Choy, Yuen-Min; Frank, Norbert; Niemann, Heiner; Stirm, Stephan: The structure of Klebsiella serotype 11 capsular polysaccharide. In: Carbohydrate research. Amsterdam, 41 (1975), S. 241 - 255.
13. Heidelberger, Michael; Dutton, Guy G.S.: Cross reactions of additional extrazellulär polysaccharides of Klebsiella. In: Journal of immunology. Baltimore, Md., 111 (1973), Nr 3, S. 857 - 859.
14. Choy, Y.M.; Dutton, G.G.A.: The structure of the capsular polysaccharide form Klebsiella K-type 21. In: Canadian journal of chemistry. Ottawa, 51 (1973), S. 198 - 207.
15. Chaudhari, A.S.; Bishop, C.T.; Dudman, W.F.: Structural studies on the specific capsular polysaccharide from Rhizobium trifolii, TA-1. In: Carbohydrate research. Amsterdam, 28 (1973), S. 221 - 231.
16. Gorin, P.A.J.; Spencer, J.F.T.: Isolation of 4,6-O-(1'-carboxyethylidene)-D-galactose from the exocellular polysaccharide of Corynebacterium insidiosum. In: Canadian journal of chemistry. Ottawa, 42 (1964), S. 1230 - 1232.
17. Вудсайд Е.; Квапинский Е.: Полисахариды микроорганизмов. В книге: Молекулярная микробиология. Перевод с английского А.Г. Сабельникова и Л.Н. Шеленковой. Под ред. Б.Н. Ильяшенко. Москва: Мир, 1977, стр. 145 – 200.
Vudsajd, E.; Kwapinskij, E.: Polisacharidy mikroorganizmov. In: Molekulajrnaja mikrobiologija. Perevod s anglijskogo A.G. Sabel'nikova i L.N. Šelenkovej. Pod red. B.N. Il'jašenko. Moskva: Mir, 1977, str. 145 - 200.
- Engl.: Woodside, E.E.; Kwapinski, J.B.G.: Microbial polysaccharides. In: Molecular microbiology. Ed. by Jerzy B.G. Kwapinski, Jerzy B.G. Wiley. New York, N.J.: 1974, S. 128 - 184.
18. Zevenhuizen, L.P.T.M.; Ebbink, Anneke G.: Exocellular pyruvate-containing galactoglucan of Achromobacter spp. In: Archives of microbiology. Berlin, 96 (1974), S. 75 - 82.
19. Higginbotham, John D.; Heidelberger, Michael: Oxidation of the capsular polysaccharide of pneumococcal type IV by periodate. In: Carbohydrate research. Amsterdam, 27 (1973), S. 297 - 302.
20. Lew, Jow Y.; Heidelberger, Michael: Linkage of pyruvyl groups in the specific capsular polysaccharide of Pneumococcus type IV. In: Carbohydrate research. Amsterdam, 52 (1976), S. 255 - 258.
21. Garegg, Per J.; Lindberg, Bengt; Onn, Thorsten; Holme, Tord: Structural studies on the M-antigen produced by Salmonella typhimurium 395MRO-M. In: Acta chemica Scandinavica. Copenhagen, 23 (1969), S. 2194 - 2196.
22. Niemann, Heiner; Frank, Norbert; Stirm, Stephan: Klebsiella serotype-13 capsular polysaccharide: Primary structure and depolymerization by a bacteriophage-borne glycanase. In: Carbohydrate research. Amsterdam, 59 (1977), S. 165 - 177.
23. Björndal, Hakan; Erbing, Christina; Lindberg, Bengt; Fahraeus, Gösta; Ljunggren, Hans: Studies on an extrazellulär polysaccharide from Rhizobium meliloti. In: Acta chemica Scandinavica. Copenhagen, 25 (1971), S. 1281 - 1286.

24. Jansson, Per-Erik; Kenne, Lennart; Lindberg, Bengt; Ljunggren, Hans; Lönngrén, Jörgen; Rudén, Ulla; Svensson, Sigfrid: Demonstration of an octasaccharide repeating unit in the extracellular polysaccharide of *Rhizobium meliloti* by sequential degradation. In: *Journal of the American chemical society*. Washington, D.C., 99 (1977), S. 3812 - 3815.
25. Fehmel, Frank; Feige, Ulrich; Niemann, Heiner; Stirn, Stephan: *Escherichia coli* capsule bacteriophages. VII. Bacteriophage 29-host capsular polysaccharide interactions. In: *Journal of virology*. Baltimore, Md., 16 (1975), Nr 3, S. 591 - 601.
26. Choy, Yuen-Min; Fehmel, Frank; Frank, Norbert; Stirn, Stephan: *Escherichia coli* capsule bacteriophages. VI. Primary structure of the bacteriophage 29 receptor, the *E. coli* serotype 29 capsular polysaccharide. In: *Journal of virology*. Baltimore, Md., 16 (1975), Nr 3, S. 581 - 590.
27. Kamei, Akira; Nakazawa, Kiyoshi; Takeuchi, Noriko; Akashi, Shuzo; Kagabe, Koshiro: Isolation and characterization of a pyruvic acid-carrying sugar from extracellular polysaccharide of *Escherichia coli* 36M. In: *Journal of biochemistry*. Tokyo, 82 (1977), Nr 2, S. 599 - 602.
28. Kamei, Akira; Takeuchi, Noriko; Akashi, Shuzo; Kagabe, Koshiro: Structure of extracellular polysaccharides of *Escherichia coli* strains 36M, 72M, and 29M isolated from coligranuloma of chick intestine. In: *Journal of biochemistry*. Tokyo, 83 (1978), Nr 4, S. 1009 - 1017.
29. Dutton, Guy G.S.; Mackie, Keith L.: Structural investigation of *Klebsiella* serotype K36 polysaccharide. In: *Carbohydrate research*. Amsterdam, 55 (1977), S. 49 - 63.
30. Dutton, Guy G.S.; Stephen, Alistair M; Churms, Shirley C.: Structural investigation of *Klebsiella* serotype K7 polysaccharide. In: *Carbohydrate research*. Amsterdam, 38 (1974), S. 255 - 237.
31. Björndal, Hakan; Hellerqvist, Carl Gustav; Lindberg, Bengt; Svensson, Sigfrid: Gas-liquid chromatography and mass spectrography in methylation analysis of polysaccharides. In: *Angewandte Chemie*. International edition in English. Weinheim, 9 (1970), Nr 8, S. 610 - 619.
32. Choy, Juen-Min; Dutton, Guy G.S.: Structure of the capsular polysaccharide of *Klebsiella* K-type 56. In: *Canadian journal of chemistry*. Ottawa, 51 (1973), S. 3021 - 3026.
33. Bennett, Larry G.; Bishop, Claude T.: Structure of the type XXVII *Streptococcus pneumoniae* (pneumococcal) capsular polysaccharide. In: *Canadian journal of chemistry*. Ottawa, 55 (1977), S. 8 - 16.
34. Barker, S.A.; Brimacombe, J.S.; Eriksen, J.L.; Stacey, M.: Capsular polysaccharide of *Klebsiella pneumoniae* type A (strain 1265). In: *Nature*. London, 197 (1963), 2.3., S. 899 - 900.
35. Erbing, Christina; Kenne, Lennart; Lindberg, Bengt; Lönngrén, Jörgen; Sutherland, Ian W.: Structural studies of the capsular polysaccharide from *Klebsiella* type 1. In: *Carbohydrate research*. Amsterdam, 50 (1976), S. 115 - 120.
36. Jansson, Per-Erik; Kenne, Lennart; Lindberg, Bengt: Structure of the extracellular polysaccharide from *Xanthomonas campestris*. In: *Carbohydrate research*. Amsterdam, 45 (1975), S. 275 - 282.
37. Melton, Laurence D.; Mindt, Lothar; Rees, David A.; Sanderson, George R.: Covalent structure of the extracellular polysaccharide from *Xanthomonas campestris*: Evidence from partial hydrolysis studies. In: *Carbohydrate research*. Amsterdam, 46 (1976), S. 245 - 257.
38. Dutton, G.G.S.; Yang, M.T.: 4-6-O-(1-Carboxyethylidene)-D-mannose as a structural unit in capsular polysaccharide of *Klebsiella* K-type 5. In: *Canadian journal of chemistry*. Ottawa, 50 (1972), S. 2382 - 2384.

Dutton, G.G.S.; Yang, M.T.: The structure of the capsular polysaccharide of Klebsiella K-type 5. In: Canadian journal of chemistry. Ottawa, 51 (1973), S. 1826 - 1832 .

39. Gormus, B.J.; Wheat, R.W.: Polysaccharides of type 6 Klebsiella. In: Journal of bacteriology. Baltimore, Md., 108 (1971), Nr 3, S. 1304 - 1309.

40. Elsässer-Beile, Ursula; Friebolin, Horst; Stirm, Stephan: Primary structure of Klebsiella serotype 6 capsular polysaccharide. In: Carbohydrate research. Amsterdam, 65 (1978), S. 245 - 249.

41. Bebault, Gwendolyn M.; Dutton, Guy G.S.; Funnell, Norman A.; Mackie, Keith L.: Structural investigation of Klebsiella serotype K32 polysaccharide. In: Carbohydrate research. Amsterdam, 63 (1978), S. 183 - 192.

42. Dutton, Guy G.S.; Mackie, Keith L.: Structural investigation of Klebsiella serotype K70 polysaccharide. In: Carbohydrate research. Amsterdam, 62 (1978), S. 321 - 335.

43. Choy, Yuen-Min; Dutton, Guy G.S.: The structure of the capsular polysaccharide of Klebsiella K-type 72; occurrence of 3,4-O-(1-carboxyethylidene)-L-rhamnose. In: Canadian journal of chemistry. Ottawa, 52 (1974), S. 684 - 687.

44. Hadjivassiliou, Anthony G.; Rieder, Sidney V.: The enzymatic assay of pyruvic and lactic acids. A definitive procedure. In: Clinica chimica acta. Amsterdam, 19 (1968), S. 357 - 361.

45. Wheat, R.W.; Dorsch, Carole; Godoy, G.: Occurrence of pyruvic acid in the capsular polysaccharide of Klebsiella rhinoscleromatis. In: Journal of bacteriology. Baltimore, Md., 89 (1965), Nr 2, S. 539.

46. Duckworth, M.; Yaphe, W.: Definitive assay for pyruvic acid in agar and other algal polysaccharides. In: Chemistry and industry. London, (1970), 6.6., S. 747 - 748.

47. Hirase, Susumu: Studies on the chemical constitution of agar-agar. XIX. Pyruvic acid as a constituent of agar-agar (part 1). Identification and estimation of pyruvic acid in the hydrolysate of agar. In: Bulletin of the Chemical society of Japan. Tokyo, 30 (1957), Nr 1, S. 68 - 79.

48. Edwards, P.R.; Ewing, W.H.: Identification of enterobacteriaceae. Minneapolis: Burgess, 1966.

49. Choy, Y.M.; Dutton, G.G.S.; Stephen, A.M.; Yang, M.T.: P.M.R. spectroscopic analysis of bacterial polysaccharides containing pyruvic acids. In: Analytical letters. New York, 5 (1972), Nr 10, S. 675 - 681.

50. Gahan, Linda C.; Sandford, P.A.; Conrad, H.E.: The structure of the serotype 2 capsular polysaccharide of Aerobacter aerogenes. In: Biochemistry. American chemical society. Washington, D.C., 6 (1967), Nr 9, S. 2755 - 2767.

51. Bebault, G.M.; Choy, Y.M.; Dutton, G.G.S.; Funnell, N.; Stephen, A.M.; Yang, M.T.: Proton magnetic resonance spectroscopy of Klebsiella capsular polysaccharides. In: Journal of bacteriology. Baltimore, Md., 113 (1973), Nr 3, S. 1345 - 1347.

52. Lindberg, Bengt; Lönngren, Jörgen; Thompson, James L.; Nimmich, Wolfgang: Structural studies of the Klebsiella type 9 capsular polysaccharide. In: Carbohydrate research. Amsterdam, 25 (1972), S. 49 - 57.

53. Gorin, P.A.J.; Ishikawa, T.: Configuration of pyruvic acid ketals, 4,6-O-linked to D-galactose units, in bacterial and algal polysaccharides. In: Canadian journal of chemistry. Ottawa, 45 (1967), S. 521 - 532.

54. Gorin, P.A.J.; Ishikawa, T.; Spencer, J.F.T.; Sloneker, J.H.: Configuration of pyruvic acid ketals, 4,6-O-linked to D-galactose units, in *Xanthomonas campestris* polysaccharide. In: Canadian journal of chemistry. Ottawa, 45 (1967), S. 2005 - 2008.
55. Berry, Joffre M.; Dutton, Guy G.S.; Hall, Lawrence D.; Mackie, Keith L.: Structural studies of *Klebsiella capsular* polysaccharides by using natural-abundance carbon-13 n.m.r. spectroscopy. In: Carbohydrate research. Amsterdam, 53 (1977), S. C8 - C10.
56. Bennett, Larry G.; Bishop, Claude T.: The pyruvate ketal as a stereospecific immunodeterminant in the type XXVII *Streptococcus pneumoniae* (pneumococcal) capsular polysaccharide. In: Immunochemistry. New York, 14 (1977), S. 693 - 696.
57. Garegg, Per J.; Lindberg, Bengt; Kvarnström, Ingemar: Preparation and n.m.r. studies of pyruvic acid and related acetals of pyranosides: Configuration at the acetal carbon atoms. In: Carbohydrate research. Amsterdam, 77 (1979), S. 71 - 78.
58. Hirase, Susumu; Watanabe, Kyoko: The presence of pyruvate residues in λ -Carrageenan and a similar polysaccharide. In: Bulletin of the Institute for chemical research. Kyoto, 50 (1972), Nr 4, S. 332 - 336.
59. Hirase, Susumu; Araki, Choji; Watanabe, Kyoko: Component sugars of the polysaccharide of the red seaweed *Grateloupia Elliptica*. In: Bulletin of the Chemical society of Japan. Tokyo, 40 (1967), Nr 6, S. 1445 - 1448.
60. Nuhn, J.R.; Parolis, H.; Russell, I.: Sulphated polysaccharides of the Solieriaceae family. Part II. The acid components of the polysaccharide from the red alga *Anatheca dentata*. In: Carbohydrate research. Amsterdam, 29 (1973), S. 281 - 289.
61. Izumi, K.: Chemical heterogeneity of the agar from *Gelidium amansii*. In: Carbohydrate research. Amsterdam, 17 (1971), S. 227 - 230.
62. Duckworth, M.; Yaphe, W.: The structure of agar. Part I. Fractionation of a complex mixture of polysaccharides. In: Carbohydrate research. Amsterdam, 16 (1971), S. 189 - 197.
The structure of agar. Part II. The use of a bacterial agarase to elucidate structural features of the charged polysaccharides in agar. In: Carbohydrate research. Amsterdam, 16 (1971), S. 435 - 445.
63. Young, K.; Duckworth, M.; Yaphe, W.: The structure of agar. Part III. Pyruvic acid, a common feature of agars from different agarophytes. In: Carbohydrate research. Amsterdam, 16 (1971), S. 446 - 448.
64. Higginbotham, J.D.; Heidelberger, M.: The specific capsular polysaccharide of *Pneumococcus* type IV. In: Carbohydrate research. Amsterdam, 23 (1972), S. 165 - 173.
65. Heidelberger, Michael; Dudman, William F.; Nimmich, Wolfgang: Immunochemical relationships of certain capsular polysaccharides of *Klebsiella pneumoniae* and *Rhizobia*. In: Journal of immunology. Baltimore, Md., 114 (1970), Nr 6, S. 1321 - 1328.
66. Dudman, W.F.; Heidelberger, M.: Immunochemistry of newly found substituents of polysaccharides of *Rhizobium* species. In: Science. Washington, D.C., 164 (1969), 23.5., S. 954 - 955.
67. Larm, Olle; Lindberg, Bengt: The pneumococcal polysaccharides: A re-examination. In: Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry. New York, 33 (1976), S. 295 - 322.
68. Shabarova, Zoe A.; Buchanan, J.G.; Baddiley, J.: The composition of pneumococcus type-specific substances containing phosphorus. In: *Biochimica et biophysica acta*. Amsterdam, 57 (1962), S. 146 - 148.

69. Brown, Rachel: Chemical and immunological studies of the Pneumococcus. V. The soluble specific substances of types I - XXXII. In: Journal of immunology. Baltimore, Md., 37 (1939), S. 445 - 455.
70. Gorin, P.A.J.; Spencer, J.F.T.: Extrazellular acidic polysaccharides from *C. insidiosum* and other *Corynebacterium* spp. In: Canadian journal of chemistry. Ottawa, 39 (1961), S. 2274 - 2281.
71. Diaz-Maurino, Teresa; Perkins, H.R.: The presence of acidic polysaccharides and muramic acid phosphate in the walls of *Corynebacterium poinsettiae* and *Corynebacterium betae*. In: Journal of general microbiology. Cambridge, 80 (1974), S. 533 - 539.
- 72., Nagahama, Tomonori; Fujimoto, Shigeo; Kanie, Matsuo: Isolation of slime producing coryneform bacteria and their bacteriological characteristics. In: Agricultural and biological chemistry. Tokyo, 41 (1977), S. 9 - 16.
73. Glicksman, M.: Gum technology in the food industry. New York: Academic press, 1969.
74. Jeanes, Allene; Pittsley, J.E.; Senti, F.R.: Polysaccharide B-1459: A new hydrocolloid polyelectrolyte produced from glucose by bacterial fermentation. In: Journal of applied polymer science. New York, 5 (1961), Nr 17, S. 519 - 526.
75. Kovacs, Peter: Xanthan gum. A new and unique colloidal stabilizer for the British food industry. In: Food trade review. London, 43 (1973), November, S. 17 - 22.
76. Dea, Iain C.M.; Morris, Edwin R.; Rees, David A.; Welsh, E.Jane; Barnes, Howard A.; Price, Jeffrey: Associations of like and unlike polysaccharides: Mechanism and specificity in galactomannans, interacting bacterial polysaccharides, and related systems. In: Carbohydrate research. Amsterdam, 57 (1977), S. 249 - 272.
77. Darke, Arthur; Morris, Edwin R.; Rees, D.A.; Welsh, E.Jane: Spectroscopic characterisation of order-disorder transitions for extrazellular polysaccharides of *Arthrobacter* species. In: Carbohydrate research. Amsterdam, 66 (1978), S. 133 - 144.
78. Orentas, Danute G.; Sloneker, J.H.; Jeanes, Allene: Pyruvic acid content and constituent sugars of exocellular polysaccharides from different species of the genus *Xanthomonas*. In: Canadian journal of microbiology. Ottawa, 9 (1963), S. 427 - 430.
79. Lilly, V.C.; Wilson, H.A.; Leach, J.G.: Bacterial polysaccharides. II. Laboratory-scale production of polysaccharides by species of *Xanthomonas*. In: Applied microbiology. Baltimore, Md., 6 (1958), S. 105 - 108.
80. Lesley, S.M.; Hochster, R.M.: The extrazellular polysaccharide of *Xanthomonas phaseoli*. In: Canadian journal of biochemistry and physiology. Ottawa, 37 (1959), Nr 4, S. 513 - 529.
81. Sloneker, J.H.; Orentas, Danute G.; Jeanes, Allene: Exocellular bacterial polysaccharide from *Xanthomonas campestris* NRRL B-1459. Part III. Structure. In: Canadian journal of chemistry. Ottawa, 42 (1964), S. 1261 - 1269.
82. Siddiqui, I.R.: An extrazellular polysaccharide from *Xanthomonas campestris*. In: Carbohydrate research. Amsterdam, 4 (1967), S. 284 - 291.
83. Sloneker, J.H.; Jeanes, Allene: Exocellular bacterial polysaccharide from *Xanthomonas campestris* NRRL B-1459. Part I. Constitution. In: Canadian journal of chemistry. Ottawa, 40 (1962), S. 2066 - 2071.
84. Sloneker, J.H.; Orentas, Danute G.: Pyruvic acid, a unique component of an exocellular bacterial polysaccharide. In: Nature. London, 194 (1962), Nr 4827, 5.5., S. 478 - 479.

85. Sloneker, J.H.; Orentas, Danute G.: Exocellular bacterial polysaccharide from *Xanthomonas campestris* NRRL B-1459. Part II. Linkage of the pyruvic acid. In: Canadian journal of chemistry. Ottawa, 40 (1962), S. 2188 - 2189.
86. Misaki, A.; Kirkwood, S.; Scaletti, J.V.; Smith, F.: Structure of the extrazellular polysaccharide produced by *Xanthomonas oryzae*. In: Canadian journal of chemistry. Ottawa, 40 (1962), S. 2204 - 2213.
87. Gorin, P.A.J.; Spencer, J.F.T.: Structural relationships of extrazellular polysaccharides from phytopathogenic *Xanthomonas* spp. Part I. Structure of the extrazellular polysaccharide from *Xanthomonas stewartii*. In: Canadian journal of chemistry. Ottawa, 39 (1961), S. 2282 - 2289.
88. Rees, D.A.: Shapely polysaccharides. The eighth Colworth medal lecture. In: Biochemical journal. London, 126 (1972), S. 257 - 273.
89. Holzwarth, G.: Conformation of the extrazellular polysaccharide of *Xanthomonas campestris*. In: Biochemistry. American chemical society. Washington, D.C., 15 (1976), Nr 19, S. 4333 - 4339.
90. Holzwarth, G.; Prestridge, E.B.: Multistranded helix in Xanthan polysaccharide. In: Science. Washington, D.C., 197 (1977), 19.8., S. 757 - 759.
91. Sutton, John C.; Williams, Paul H.: Comparison of extrazellular polysaccharide of *Xanthomonas campestris* from culture and from infected cabbage leaves. In: Canadian journal of botany. Ottawa, 48 (1970), S. 645 - 651.
92. Hepper, Christine M.: Composition of extrazellular polysaccharides of *Rhizobium trifolii*. In: Antonie van Leeuwenhoek: journal of microbiology and serology. Amsterdam, 38 (1972), S. 437 - 445.
93. Graham, P.H.: Extrazellular polysaccharides of the genus *Rhizobium*. In: Antonie van Leeuwenhoek: journal of microbiology and serology. Amsterdam, 31 (1965), S. 349 - 354.
94. Clapp, C.E.; Davis, R.J.: Properties of extrazellular polysaccharides from *Rhizobium*. In: Soil biology and biochemistry. New York, 2 (1970), S. 109 - 117.
95. Ljunggren, H.; Fahraeus, G.: Effect of *Rhizobium* polysaccharide on the formation of polygalacturonase in lucerne and clover. In: Nature. London, 184 (1959), Nr 4698, 14.11., S. 1578 - 1579.
96. Ljunggren, H.; Fahraeus, G.: The role of polygalacturonase in root-hair invasion by nodule bacteria. In: Journal of general microbiology. Cambridge, 26 (1961), S. 521 - 528.
97. Leizaola, Miren de: Etudes des polyosides produits par des souches de *Rhizobium*. Oligosides produits lors de l'hydrolyse acide menagee du polyoside de *Rhizobium japonicum*. In: Comptes rendus hebdomaire. Paris, 246 (1958), S. 1761 - 1764.
- 97a. Leizaola-Tripier, Miren de: Etudes des polyosides produits par des souches de *Rhizobium*. Structure de deux trisaccharides produits lors de l'hydrolyse acide menagee du polyoside de *Rhizobium japonicum*. In: Comptes rendus hebdomaire. Paris, 250 (1960), S. 407 - 409.
98. Leizaola, Miren de; Dedonder, Raymond: Etudes de quelques polyosides par des souches de *Rhizobium*. In: Comptes rendus hebdomaire. Paris, 240 (1955), S. 1825 - 1827.
99. Zevenhuizen, L.P.T.M.: Chemical composition of exopolysaccharides of *Rhizobium* and *Agrobacterium*. In: Journal of general microbiology. Cambridge, 68 (1971), S. 239 - 243.

100. Somme, Randi: Chemical analysis of extracellular acid polysaccharides from seven *Rhizobium* strains. In: Carbohydrate research. Amsterdam, 33 (1974), S. 89 - 96.
- 100a. Somme, Randi: Fragmentation analysis of extracellular acid polysaccharides from seven *Rhizobium* strains. Part I. D-Glucuronic acid-containing oligosaccharides. In: Carbohydrate research. Amsterdam, 43 (1975), S. 145 - 149.
101. Dudman, William F.: The extracellular polysaccharides of *Rhizobium japonicum*: compositional studies. In: Carbohydrate research. Amsterdam, 46 (1976), S. 97 - 110.
102. Dudman, W.F.: Immune diffusion analysis of the extracellular soluble antigens of two strains of *Rhizobium meliloti*. In: Journal of bacteriology. Baltimore, Md., 88 (1964), Nr 3, S. 782 - 794.
103. Amarger, Noelle; Obaton, M.; Blachere, R.: Polysaccharides extracellulaires de *Rhizobium meliloti*. In: Canadian journal of microbiology. Ottawa, 13 (1967), S. 99 - 105.
104. Zevenhuizen, L.P.T.M: Methylation analysis of acid exopolysaccharides of *Rhizobium* and *Agrobacterium*. In: Carbohydrate research. Amsterdam, 26 (1973), S. 409 - 419.
105. Anderson, Marilyn A.; Stone, Bruce A.: Enzymic degradation of chemically modified extracellular polysaccharides from *Rhizobia*. In: Carbohydrate research. Amsterdam, 61 (1978), S. 479 - 492.
106. Anderson, E.S.: Slime-wall formation in the *Salmonellae*. In: Nature. London, 190 (1961), Nr 4772, 15.4., S. 284 - 285.
107. Kang, Soosang; Markovitz, Alvin: Depression of synthesis of capsular polysaccharide and alcyle phosphotase by parafluorenylalanine (PFP) in *E. coli* 1. In: Federation proceedings. Federation of American societies for experimental biology. Washington, D.C., 25 (1966), S. 338 (Abstract 838).
108. Andersen, E.S.; Rogers, A.H.: Slime polysaccharides of the *Enterobacteriaceae*. In: Nature. London, 198 (1963), Nr 4881, 18.5., S. 714 - 715.
109. Markovitz, Alvin; Lieberman, Michael M.; Rosenbaum, Nancy: Derepression of phosphomannose isomerase by regulator gene mutations involved in capsular polysaccharide synthesis in *Escherichia coli* K-12. In: Journal of bacteriology. Baltimore, Md., 94 (1967), Nr 5, S. 1497 - 1501.
110. Goebel, Walther F.: Colanic acid. In: Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. Washington, D.C., 49 (1963), S. 464 - 471.
111. Sapelli, Rose V.; Goebel, Walther F.: The capsular polysaccharide of a mucoic variant of *E. coli* K12. In: Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. Washington, D.C., 52 (1964), S. 265 - 271.
112. Grant, W.D.; Sutherland, I.W.; Wilkinson, J.F.: Exopolysaccharide colanic acid and its occurrence in the *Enterobacteriaceae*. In: Journal of bacteriology. Baltimore, Md., 100 (1969), Nr 3, S. 11187 - 11193.
113. Roden, Lennart; Markovitz, Alvin: Isolation of 3-O- β -D-glucuronosyl-D-galactose from capsular polysaccharide of *Escherichia coli* K12. In: Biochimica et biophysica acta. Amsterdam, 127 (1966), S. 252 - 254.
114. Lüderitz, O.; Jann, K.; Wheat, R.: Somatic and capsular antigens of gram-negative bacteria. In: Comprehensive Biochemistry. Part A. Amsterdam, A 26 (1968), S. 105 - 228, hier: S. 208 - 210: 12. The mucus antigen (M-antigen).

115. Garegg, Per J.; Lindberg, Bengt; Onn, Thorsten: Structural studies on the M-antigen produced by *Salmonella typhimurium* 395MRO-M. In: *Acta chemica Scandinavica*. Copenhagen, 23 (1969), S. 2194 - 2196.
116. Garegg, Per J.; Lindberg, Bengt; Onn, Thorsten; Sutherland, I.W.: Comparative structural studies on the M-antigen from *Salmonella typhimurium*, *Escherichia coli* and *Aerobacter cloacae*. In: *Acta chemica Scandinavica*. Copenhagen, 25 (1971), S. 2103 - 2108.
117. Nhan, Le-Ba; Jann, Barbara; Jann, Klaus: Immunochemistry of K antigens of *Escherichia coli*. The K29 antigen of *E. coli* 09:K29(A): H⁻. In: *European journal of biochemistry*. Berlin, 21 (1971), S. 226 - 234.
118. Kamei, Akira; Takeuchi, Noriko; Akashi, Shuzo; Kagabe, Koshiro: Structure of extrazellulär polysaccharides of *Escherichia coli* strains 36M, 72 M and 29M isolated from coligranuloma of chick intestine. II. Polysaccharide from *E. coli* 29M. In: *Chemical and pharmaceutical bulletin*. Tokyo, 26 (1978), S. 3395 - 3403.
119. Williams, Alan G.; Wimpenny, Julian W.T.: Exopolysaccharide formation in non-proliferating suspensions of *Pseudomonas* PB1. In: *Biochemical society transactions*. London, 3 (1975), S. 983 - 985.
120. Cooke, Avril A.; Percival, Elizabeth: Structural investigations of the extrazellulär polysaccharides elaborated by *Beijerinckia mobilis*. In: *Carbohydrate research*. Amsterdam, 43 (1975), S. 117 - 132.
121. Nimmich, W.: Über die spezifischen Polysaccharide (K-Antigene) der *Klebsiella*-Typen K73 - K80. In: *Acta biologica et medica germanica*. Berlin, 26 (1971), S. 397 - 403.
122. Nimmich, Wolfgang: Zur Isolierung und qualitativen Bausteinanalyse der K-Antigene von *Klebsiellen*. In: *Zeitschrift für medizinische Mikrobiologie und Immunologie*. Berlin, 154 (1968), S. 117 - 131.
123. Heidelberger, Michael; Nimmich, Wolfgang: Immunochemical relationships between bacteria belonging to two separate families: *Pneumococci* and *Klebsiella*. In: *Immunochemistry*. New York, 13 (1976), S. 67 - 80.
124. Gormus, B.J.; Wheat, Robert W.; Porter, John F.: Occurrence of pyruvic acid in capsular polysaccharides from various *Klebsiella* species. In: *Journal of bacteriology*. Baltimore, Md., 107 (1971), Nr 1, S. 150 - 154.
125. Lindberg, Bengt; Samuelsson, Kurt; Nimmich, Wolfgang: The *Klebsiella* type 38 capsular polysaccharide. Identification of 3-deoxy-L-glycero-pentulosonic acid and structural studies. In: *Carbohydrate research*. Amsterdam, 30 (1973), S. 63 - 70.
126. Stirm, Stephan; Bessler, Wolfgang; Fehmel, Frank; Freund-Mölbelt, Elisabeth: Bacteriophage particles with endo-glycosidase activity. In: *Journal of virology*. Baltimore, Md., 8 (1971), Nr 3, S. 343 - 346.
127. Thurow, Horst; Niemann, Heiner; Rudolph, Claus; Stirm, Stephan: Host capsule depolymerase activity of bacteriophage particles active on *Klebsiella* K20 and K24 strains. In: *Virology*. New York, 58 (1974), S. 306 - 309.
128. Thurow, Horst; Niemann, Heiner; Stirm, Stephan: Bacteriophage-borne enzymes in carbohydrate chemistry. Part I. On the glycanase activity associated with particles of *Klebsiella* bacteriophage No. 11. In: *Carbohydrate research*. Amsterdam, 41 (1975), S. 257 - 271.

129. Eriksen, Jorunn; Henriksen, S.D.: Immunochemical studies on some serological cross-reactions in the Klebsiella group. 6. Chemical analysis of the capsular polysaccharide of Klebsiella type 3 (C) and of two cross-reacting strains. In: Acta pathologica et microbiologica scandinavica. Kopenhagen, 54 (1962), S. 387 - 390.

Henriksen, S.D.; Eriksen, Jorunn: Immunochemical studies on some serological cross-reactions in the Klebsiella group. 7. Serological reactions of some strains of type 3 (C) and some cross-reacting strains. In: Acta pathologica et microbiologica scandinavica. Kopenhagen, 54 (1962), S. 391 - 397.

129a. Eriksen, Jorunn; Henriksen, S.D.: Immunochemical studies on some serological cross-reactions in the Klebsiella group. 8. Some attempts to analyse the antigenic specificity of Klebsiella type 1 polysaccharide. In: Acta pathologica et microbiologica scandinavica. Kopenhagen, 55 (1962), S. 65 - 67.

129b. Eriksen, Jorunn; Henriksen, S.D.: Immunochemical studies on some serological cross-reactions in the Klebsiella group. 9. Cross reaction between Klebsiella types 11, 21 and a closely related strain. In: Acta pathologica et microbiologica scandinavica. Kopenhagen, 58 (1963), S. 245 - 250.

130. Henriksen, S.D.: Studies on the Klebsiella group (Kauffmann). IV. Cross-reactions of Klebsiella types 8, 11, 21, 26 and 35, and the M-antigen of Escherichia coli. In: Acta pathologica et microbiologica scandinavica. Kopenhagen, 34 (1954), S. 271 - 275.

130a. Eriksen, Jorunn.: Immunochemical studies on some serological cross-reactions in the Klebsiella group. 13. Serological investigation of the cross-reaction of Klebsiella type 3(C), Klebsiella aerogenes strain B.1076/48 and "Enterobacter" strain 349. In: Acta pathologica et microbiologica scandinavica. Kopenhagen, 64 (1965), S. 527 - 533.

131. Heidelberger, Michael; Nimmich, Wolfgang: Additional immunochemical relationships of capsular polysaccharides of Klebsiella and Pneumococci. In: Journal of immunology. Baltimore, Md., 109 (1972), Nr 6, S. 1337 - 1344.

132. Sutherland, I.W.: The exopolysaccharides of Klebsiella serotype 2 strains as substrates for phage-induced polysaccharide depolymerases. In: Journal of general microbiology. Cambridge, 70 (1971), S. 331 - 338.

133. Eriksen, Jorunn.: Immunochemical studies on some serological cross-reactions in the Klebsiella group. 10. Structure of the capsular polysaccharide of Klebsiella type 3(C). In: Acta pathologica et microbiologica scandinavica. Kopenhagen, 64 (1965), S. 347 - 361.

134. Lindahl, Ulf: Structure of the heparin-protein linkage region. Isolation and characterization of the disaccharide 3-O- β -D-glucuronosyl-D-galactose and the trisaccharide 3-O- β -D-galactopyranosyl-4-O- β -D-galactopyranosyl-D-xylose. In: Arkiv för kemi. Stockholm, 26 (1967), Nr 9, S. 101 - 110.

135. Sutherland, I.W.: Structure of Klebsiella aerogenes type 8 polysaccharide. In: Biochemistry. American chemical society. Washington, D.C., 9 (1970), Nr 10, S. 2180 - 2185.

136. Sanford, P.A.; Conrad, H.E.: The structure of the Aerobacter aerogenes A3(SI). I. A reexamination using improved procedures for methylation analysis. In: Biochemistry. American chemical society. Washington, D.C., 5 (1966), Nr 5, S. 1508 - 1517.

137. Conrad, H.E.; Bamberg, J.R.; Epley, J.D.; Kindt, T.J.: The structure of the Aerobacter aerogenes A3(SI). II. Sequence analysis and hydrolysis studies. In: Biochemistry. American chemical society. Washington, D.C., 5 (1966), Nr 9, S. 2808 - 2817.

138. Оводов Ю.С.; Васьковский В.Е.: Некоторые аспекты биологической роли и активности полисахаридов. - Успехи современной биологии. Москва, 66 (1968), вып. 1(4), стр. 51 - 65.
Ovodov, Ju.S.; Vas'kovskij, V.E.: Nekotorye aspekty biologičeskoj roli i aktivnosti polisacharidov. In: Uspechi sovremennoj biologii. Moskva, 66 (1968), Nr 1(4), S. 51 - 65.

<Einige Aspekte der biologischen Funktion und der Aktivität von Polysacchariden; russ.>

Redaktionseingang: 24.4.1979

Nach Überarbeitung: 26.7.1979

Stuttgart, den 17. April 1996

übersetzt von

(Ottmar Pertschi)
Dipl.-Übersetzer