

somit nicht vorhanden und wir müssen uns das Gel als ein korpuskuläres Gebilde mit völlig ungeordneten Bauelementen vorstellen. Die Texturuntersuchungen mit anderen Versuchsmethoden führen zum gleichen Schluß und es sei in diesem Zusammenhang an die Arbeiten von *Fricke* und Mitarb.³⁾ erinnert.

Abschließend muß hervorgehoben werden, daß die Textur der Adsorbentien ohne Zweifel die Eigenschaften derselben, wie Hitzebeständigkeit, spezifische Aktivität usw., beträchtlich beeinflußt. Die größere Temperaturbeständigkeit der Zersetzungprodukte des Böhmit-Gels gegenüber denen des Hydrargillits dürfte in dem sehr verschiedenen Aufbau dieser Festkörper ihre Ursache finden.

Endlich bleibt noch der thermodynamische Charakter der Zersetzung der drei untersuchten Hydrate zu besprechen. Die thermogravimetrischen Kurven (Bild 2, 4 und 6) stellen nicht die Gleichgewichte der Spaltungsreaktion dieser Hydroxyde dar, sondern charakterisieren lediglich die Umwandlungsmöglichkeiten des Systems. Obgleich der aus Hydrargillit entstehende Böhmit sowie der kristallisierte Böhmit, gemäß einem monovarianten Prozeß (bei konstanter Temperatur) zu weniger hydratisierten festen Produkten führen, ist die entsprechende Umwandlung des Böhmit-Gels bivariant. Der Einfluß der Ausgangsphase verliert sich jedoch für die immer bivariate Umwandlung der adsorbierenden Aluminiumoxyde in entwässertes Aluminiumoxyd. Es ist wahrscheinlich, daß dies durch die Bildung fester Phasen veränderlicher Zusammensetzung erklärt werden kann. Dieser Mechanismus ist schon häufig angenommen worden und vor kurzem haben *de Boer* und *Houben*²²⁾ hier einen interessanten Beitrag geliefert.

²²⁾ *de Boer* u. *Houben*: Communication au Colloque sur les Réactions dans l'Etat Solide, Göteborg, Schweden, Juni 1952.

Katalysatoren

Die aus Aluminiumoxyhydraten hergestellten Kontaktmassen sind fast völlig entwässerte Substanzen, die immerhin noch ein wenig (meist um 1%) konstitutionell gebundenes Wasser enthalten. Die gebräuchlichen Herstellungsmethoden gehen fast alle von Hydrargillit aus. Die gelatinöse Aluminiumoxyde oder -oxyhydrate werden viel weniger angewandt und über die Verwendung von kristallisierten Böhmit ist bis jetzt nichts bekannt.

Es ist anzunehmen, daß für die katalytische Aktivität die reguläre Anordnung der Strukturelemente, die für die Spaltprodukte des Hydrargillits beobachtet werden kann, eine gewisse Rolle spielt. Es sei erinnert, daß die in der Katalyse sehr wenig gebrauchten Gele diese Struktureigentümlichkeit nicht aufweisen, und daß sie bei den Entwässerungsprodukten des kristallisierten Böhmits (die allerdings auch wegen der relativ kleinen spezifischen Oberfläche ungeeignet sein dürften) während der thermischen Behandlung zerstört wird.

Anderseits ist nicht zu vergessen, daß die katalytische Aktivität mit der Feinstruktur des Oxyds zusammenhängen kann. Es ist wohl zu beachten, daß die von Hydrargillit hergestellten Katalysatoren Gemische von η - und α' -Aluminiumoxyd sind und daß die letztgenannte Phase für die Spaltprodukte des Böhmit-Gels nicht beobachtet wird. Es bliebe die katalytische Aktivität der verschiedenen kristallinen Modifikationen des Aluminiumoxyds zu untersuchen und insbesondere die Aktivität der α' -Phase, die zu diesem Zwecke rein dargestellt werden müßte.

Die Autoren möchten nicht versäumen, dem „Centre National de la Recherche Scientifique“ und der „Société d'Electrochimie, d'Electrométallurgie et des Acierés Electriques d'Ugine“ für die Unterstützung dieser Arbeit vielmals zu danken.

Eingeg. am 22. April 1953 [A 499]

Neue Desoxyzucker als Bausteine von Polysaccharid-Symplexen gramnegativer Bakterien – Tyvelose und Abequose

Von Prof. Dr. O. WESTPHAL, Dr. O. LÜDERITZ, Dr. I. FROMME und Dr. N. JOSEPH

Aus dem Dr. A. Wander-Forschungsinstitut, Säckingen/Baden

In den Lipopolysacchariden von *Salmonella typhi* O 901 und *Salmonella abortus* equi wurden als bisher nicht bekannte Zuckerbausteine Tyvelose und Abequose gefunden. Es sind stereoisomere Methylaldosen der Formel $C_6H_{12}O_4$. Ihre Konstitution wird diskutiert.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über bakterielle Reizstoffe haben wir eine Reihe von Lipopolysacchariden (Endotoxine) aus verschiedenen gramnegativen Bakterien extrahiert¹⁾, hochgereinigt und analysiert²⁾. Die wasserlöslichen, hochmolekularen³⁾ Substanzen bestehen aus einer phosphorylierten Polysaccharid- und einer lipoidalen Komponente²⁾. Ihre intravenöse Injektion führt beim Tier (Kaninchen) und Mensch bereits in Dosen von 0,001–0,01 µg/kg zu starken Reizwirkungen wie Fieber, Verschiebungen im weißen Blutbild, Mobilisierung endogener Wirkstoffe usw.⁴⁾, weshalb derartige Stoffe bekanntlich auch praktisch-therapeutische Bedeutung besitzen.

¹⁾ O. Westphal, O. Lüderitz u. F. Bister, Z. Naturforschg. 7b, 148 [1952].

²⁾ O. Westphal, O. Lüderitz, E. Eichenberger u. W. Keiderling, ebenda 7b, 536 [1952]; O. Lüderitz u. O. Westphal, ebenda 7b, 136, 548 [1952].

³⁾ G. Schramm, O. Westphal u. O. Lüderitz, ebenda 7b, 594 [1952].

⁴⁾ O. Westphal, diese Ztschr. 64, 314 [1952]; O. Westphal u. O. Lüderitz, Dtsch. Med. Wschr., Allergie-Bdg. 2, 17 [1953].

Bei der Analyse von Hydrolysaten einiger Lipopolysaccharide aus den Glattformen gramnegativer Bakterien (*Salmonella typhi* O 901, *S. abortus equi*, *S. enteritidis*, *S. paratyphi* B, *E. coli* 111 B 4 u. a.) haben wir papierchromatographisch neben Aminohexosen, Hexosen, Pentosen, und Methylpentosen bisher unbekannte Zucker gefunden^{4,5)}, welche sich durch hohe R_f -Werte auszeichnen („schnelle Komponenten“); (Bild 1, s. S. 556). Die $R_{f\text{h}}$ -Werte für diese Zucker* betragen für die „schnelle Komponente“ aus *S. typhi* O 901 1,29, für jene aus *S. abortus equi* 1,16, aus *S. enteritidis* 1,28, aus *S. paratyphi* B 1,16 und aus *Coli* 111 B 4 (nicht in Bild 1 aufgetragen) 1,15. Die neuen Zucker geben die für Aldosen typischen Reaktionen. In Hydrolysaten des O-spezifischen Polysaccharids von *S. typhi* O 901 hat kürzlich A. M. Staub⁶⁾ ebenfalls eine

⁵⁾ Vorgetr. von O. Lüderitz auf d. VI. Internat. Mikrobiologen-Kongreß, Rom, 7. IX. 1953.

⁶⁾ Die $R_{f\text{h}}$ -Werte beziehen sich auf 1-Rhamnose = 1,00 (Pyridin/Butanol/Wasser).

⁷⁾ G. Pon u. A. M. Staub, Bull. Soc. chim. biol. 34, 1132 [1952].

„schnelle Komponente“ papierchromatographisch nachgewiesen. Wir konnten nun zwei Vertreter dieser offenbar bisher nicht isolierten Bausteine bakterieller Polysaccharide präparativ rein darstellen und nach Überführung in kristallisierte Derivate analysieren.

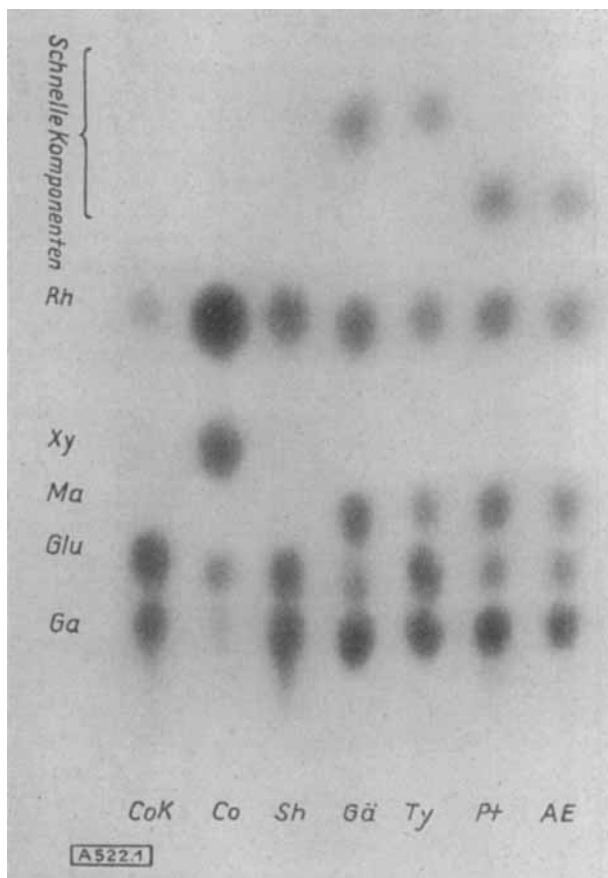


Bild 1

Papierchromatogramm der Zuckerbausteine von Lipopolysaccharid-Hydrolysaten einiger gramnegativer Bakterien. Lösungsmittel: Pyridin/Butanol/Wasser (2:3:1,5), Färbung mit Anilin/Phthaläsure. (Aminohexosen werden hierbei nicht sichtbar).

Zeichenerklärung: CoK = *E. coli*-Kauffmann O₁₈, Co = *E. coli*-Kröger O₈, Sh = *Shigella dysenteriae*, GÄ = *S. enteritidis*-Gärtner, Ty = *S. typhi* O 901, Pt = *S. paratyphi*-Kröger B, AE = *S. abortus equi*.

Die Hydrolysate der Lipopolysaccharide aus *S. typhi* O 901 und *S. abortus equi* wurden an der Cellulose-Säule mit Butanol/Äthanol/Wasser fraktioniert. Wir erhielten die papierchromatographisch reinen „schnellen Komponenten“ als farblose, nicht kristallisierende Öle. Die Zucker sind im Hochvakuum leicht destillierbar und in organischen Lösungsmitteln, wie Äthanol und Aceton, gut löslich. Gegen Säuren sind sie empfindlich. In den untersuchten Polysacchariden befinden sie sich in Mengen bis zu 15%; entsprechend enthalten die betreffenden Bakterien 0,1–0,3%, bezogen auf die Trockensubstanz.

Versuche, die ölichen Zucker durch Umsetzen mit verschiedenen Phenylhydrazinen in kristallisierte Derivate zu wandeln, waren erfolglos. In Zusammenarbeit mit H. Feier⁷) fanden wir, daß sich bestimmte aromatische Sulfonylhydrazide allgemein zur Herstellung kristallisierter Derivate vieler Zucker sehr gut eignen⁸). Es wurden planmäßig einige (bisher nicht beschriebene) Sulfonylhydrazide hergestellt und zu Vergleichszwecken mit passenden bekannten Zuckern, insbes. mit Desoxyzuckern wie z. B. Rhamnose und Digitoxose, umgesetzt. Für die Darstellung kristallisierter Sulfonylhydrazone der „schnellen

⁷) H. Feier, Diplomarbeit, Univers. Freiburg i. Br., 1953.
⁸) Publikation in Vorbereitung.

Komponenten“ aus *S. typhi* O 901 und *S. abortus equi* erwies sich deren Umsetzung mit p-Nitrobiphenyl-sulfonylhydrazid, O=[N+]([O-])c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)S(=O)(=O)Nc3ccccc3,

in Acetonitril als geeignet. Wir erhielten die schön kristallisierenden p-Nitrobiphenyl-sulfonylhydrazone in guter Ausbeute. Die Hydrazone wurden aus Acetonitril oder Methanol umkristallisiert und analysiert.

Die Elementaranalyse ergab, daß beide Zucker untereinander und mit Digitoxose isomere sind und auf die Formel C₈H₁₂O₄ passen. Wir bezeichnen sie als Tyvelose (aus *S. typhi* O 901) und Abequose (aus *S. abortus equi*). In Tabelle 1 sind die analytischen Daten der Hydrazone angegeben. Zum Vergleich haben wir die entsprechenden Werte für jeweils in gleicher Weise hergestelltes und umkristallisiertes Sulfonylhydrazone der Digitoxose hinzugefügt.

	Tyvelose	Digitoxose	Abequose	Digitoxose	Theorie für Bis-desoxy-hexose-sulfonylhydrazone C ₁₈ H ₂₂ O ₇ N ₈ S (423,2)
Umkristallisiert aus	Acetonitril		Methanol		
Schmp.	143–44°	154°*)	138–39°	139°*)	
C	50,68	50,59	50,82	50,80	51,04
H	5,07	4,97	5,22	5,27	5,00
N	10,26	10,21	9,88	9,91	9,92
S			7,28		7,56

Tabelle 1. p-Nitrobiphenyl-sulfonylhydrazone

*) Einige Sulfonylhydrazone von Aldosen zeigen verschiedene Schmelzpunkte je nachdem, woraus sie umkristallisiert werden. Stöchiometrische Verbindungen mit den Lösungsmitteln im Kristall bilden sich im allgemeinen nicht. So schmilzt das reine p-Nitrobiphenyl-sulfonylhydrazon der Digitoxose nach dem Umkristallisieren aus Acetonitril bei 154 °C, aus Methanol bei 139 °C; beide Formen sind beliebig ineinander umwandelbar.

Zur weiteren Charakterisierung wurden die in Tabelle 2 zusammengestellten analytischen Reaktionen sowohl mit Tyvelose wie mit Abequose vorgenommen.

Beide Zucker enthalten kein Methoxyl. Bei der Oxydation mit Hypojodit nach Willstätter-Schudel wurde für beide Zucker eine Aldehyd-Gruppe gefunden. Alle übrigen quantitativen Angaben (Tab. 2) sind auf diese Aldehyd-Gruppe (als 1) bezogen. Die Chromsäure-Oxydation nach Kuhn-Roth⁹) ergab 1 Äquivalent (C)-CH₃ für beide Zucker. Tyvelose und Abequose sind also Methylaldosen. Zur Bestimmung der Zahl freier Hydroxyl-Gruppen bedienten wir uns des Verfahrens der quantitativen Acetylierung nach C. W. Dewalt und R. A. Glenn¹⁰), nachdem wir zuvor an bekannten Zuckern sehr gute Resultate unter Verwendung von 3–5 mg-Einwaagen erhalten hatten. Sowohl Tyvelose wie Abequose enthalten danach je drei OH-Gruppen pro Aldehyd-Gruppe. Von den vier Sauerstoff-Atomen in der Moleköl entfallen demnach drei auf Hydroxyle und eines auf die Oxo-Gruppe.

	Bestimmung von	Tyvelose	Abequose
Methoxyl-Best.	—OCH ₃	0	0
Keller-Kilian-Rk. ¹¹)	2-Desoxyaldose	negativ	negativ
Spez. Drehung	[\alpha] _D ²⁰ (Wasser)	~ + 25°	~ - 15°
Willstätter-Schudel ..	-CHO	1	1
Chromsäure-Oxydat. ⁹)	(C)-CH ₃	1,00	0,92
Quantit. Acetylierung ¹⁰)	OH-Gruppen	3,15	3,06
Perjodat-Oxydation (20 min, 100 °C)	JO ₄ -Verbrauch Ameisensäure Acetaldehyd Formaldehyd	1,80 0,68 + —	2,05 0,50 + —

Tabelle 2. Analyse von Tyvelose und Abequose

⁹) F. Pregl u. H. Roth: Quant. organ. Mikroanalyse, 5. Aufl., Springer-Verlag, Wien 1947, S. 248.

¹⁰) C. W. Dewalt u. R. A. Glenn, Analytic. Chem. 24, 1789 [1952].

Gegenüber Perjodat sind beide Zucker überraschend beständig. In der Kälte reagieren sie nur sehr langsam. In der Wärme werden 2 Mole Perjodat verbraucht; dann kommt die Reaktion zum Stillstand. Danach lassen sich 0,5—0,7 Äquivalente Säure (Ameisensäure) titrieren. Acetaldehyd wurde qualitativ nachgewiesen. Formaldehyd entsteht nicht. Die Zucker enthalten demnach keine CH_2OH -Gruppe, es sei denn in der Nachbarschaft zu einem nicht hydroxylierten (und nicht oxydablen) Kohlenstoffatom.

Die Reduktionskraft nach *Hagedorn-Jensen* beträgt für beide Zucker gleichermaßen nur etwa 50 % der gleichen Gewichtsmenge von Glucose.

Tyvelose und Abequose sind demnach offenbar stereoisomer, indem sie sich bei allen Reaktionen gleich verhalten. Sie zeigen lediglich unterschiedliche Drehungswerte (siehe Tab. 2). Die neuen Zucker sind Methylaldopentosen, welche jedoch gegenüber den bisher bei Bakterien bekannten Methylpentosen (z. B. Rhamnose) an Stelle von fünf nur vier Sauerstoff-Atome enthalten und somit die gleiche Zusammensetzung wie Bisdesoxy-hexosen (Desoxy-methylpentosen) besitzen.

Von Desoxy-methylpentosen sind bekanntlich in der Natur bislang nur Vertreter der 2,6-Bisdesoxy-hexosen (z. B. Digitoxose) und ihre O-Methyl-Derivate bekannt. Alle 2-Desoxyaldosen ergeben eine positive *Keller-Kilian-Reaktion*¹¹⁾. Diese Reaktion ist bei Tyvelose und Abequose negativ. Eine Methylen-Gruppe in 4-Stellung ist durch das Auftreten von Acetaldehyd nach Perjodat-Behandlung ausgeschlossen; befände sich die Methylen-Gruppe in 5-Stellung (Äthyl-tetrose), so müßten theoretisch 3 Mole Perjodat verbraucht werden und 3 Mole titrierbare Säure entstehen. Es käme also lediglich eine Methylen-Gruppe

¹¹⁾ T. Reichstein, Helv. Chim. Acta 31, 888 [1948].

in 3-Stellung in Betracht (3-Desoxy-methylpentose). Gegen die Formulierung als Desoxymethylpentosen spricht indessen vorerst der Verlauf der Perjodatoxydation. Digitoxose (2,6-) ist vergleichsweise wesentlich reaktionsfähiger und verbraucht schon in der Kälte weit mehr als 2 Mole. Dieses Verhalten sollte man auch von einer 3,6-Bisdesoxyhexose erwarten. Prinzipiell im Einklang mit den bisher vorliegenden Ergebnissen stände die Formulierung der neuen Zucker als verzweigte Methylaldosen entsprechend der Formeln I. Derartige Zucker würden eine gewisse Analogie zu der in den letzten Jahren als Baustein des Streptomycins aufgefundenen Streptose (II)¹²⁾ aufweisen.

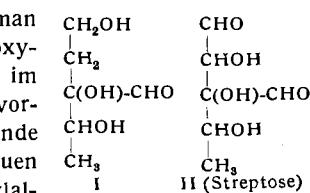
Mit der weiteren Strukturaufklärung der neuen Zucker sind wir beschäftigt¹³⁾.

Die bei den anderen gramnegativen Bakterien bislang aufgefundenen „schnellen Komponenten“ verhalten sich papierchromatographisch teilweise sehr ähnlich wie Tyvelose oder wie Abequose (vgl. Bild 1). Ob sie jeweils mit diesen identisch sind oder ob es neben den beiden Desoxyzuckern noch weitere von ihnen verschiedene gibt, kann erst entschieden werden, wenn die entsprechenden Substanzen der betreffenden Bakterienarten rein dargestellt und analysiert sind.

Eingeg. am 2. September 1953 [A 522]

¹²⁾ R. U. Lemieux u. M. L. Wolfrom, Adv. Carbohydr. Chem., 3, 364 [1948]; S. A. Waksman, Science [New York] 118, 259 [1953].

¹³⁾ Eine ausführliche Darstellung erscheint demnächst im Rahmen unserer Mitteilungen über bakterielle Reizstoffe in der Z. Naturforschung.



Analytisch-technische Untersuchungen

Analytische Bestimmung von Diacetylen und Monovinylacetylen

Von Dr. R. KRÜGER und Dr. THERESE GÖSSL

Untersuchungslaboratorium der Chemischen Werke Hüls, Marl

Diacetylen und Monovinylacetylen können im Gemisch mit anderen Acetylenen durch Feinfraktionierung, Gefrierpunktsbestimmung oder argentometrische Titration bestimmt werden; besonders eingehend wird ihre quantitative Analyse über das Dimethylglyoxim behandelt.

Diacetylen und Monovinylacetylen fallen bei verschiedenen technischen Verfahren teils als Hauptprodukt, teils als erwünschtes oder auch lästiges Nebenprodukt meist gemeinsam mit anderen Acetylenen oder auch mit olefinischen und paraffinischen Kohlenwasserstoffen an. Ihre analytische Bestimmung ist für Umsetzungen im Laboratorium wie im Großbetrieb von Bedeutung. Wir berichten über die von uns bearbeiteten Bestimmungsmöglichkeiten der C_4 -Acetylene. Die nach unseren Erfahrungen ausgezeichnete spektralanalytische und massenspektrometrische Erfassung des C_4 -Acetylen-Gehaltes soll jedoch als Sonderfall einer späteren Veröffentlichung vorbehalten bleiben.

Trennung durch Feinfraktionierung

Die Trennung der beiden Acetylene Mova (Monovinylacetylen) und Dia (Diacetylen) durch Feinfraktionierung ist zwar grundsätzlich möglich, da das Zweistoffgemisch weitgehend ideales Verhalten zeigt. Es sind aber eine Kolonne sehr hoher Bodenzahl und beträchtliche Zeit erforderlich (vgl. Bild 1). Für die Analyse von Betriebsprodukten kommt das Verfahren nicht in Frage.

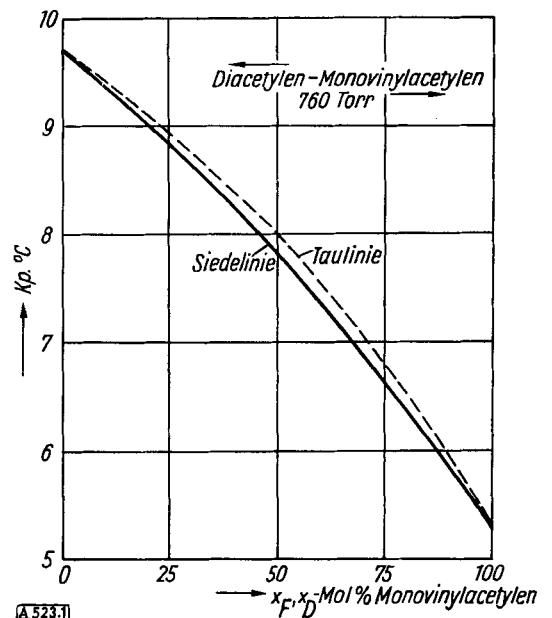


Bild 1. Siedekurven des Systems Monovinylacetylen und Diacetylen