

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  $\text{CH}_2\text{OH}$ -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<sup>11)</sup>. 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

<sup>11)</sup> 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 Methylal-dosen entsprechend der Formeln I. Derartige Zucker würden eine gewisse Analogie zu der in den letzten Jahren als Baustein des Streptomycins aufgefundenen Streptose (II)<sup>12)</sup> aufweisen.

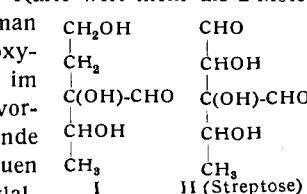
Mit der weiteren Strukturaufklärung der neuen Zucker sind wir beschäftigt<sup>13)</sup>.

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]

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

<sup>13)</sup> 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 Feinfractionierung, 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<sub>4</sub>-Acetylene. Die nach unseren Erfahrungen ausgezeichnete spektralanalytische und massenspektrometrische Erfassung des C<sub>4</sub>-Acetylen-Gehaltes soll jedoch als Sonderfall einer späteren Veröffentlichung vorbehalten bleiben.

### Trennung durch Feinfractionierung

Die Trennung der beiden Acetylene Mova (Monovinylacetylen) und Dia (Diacetylen) durch Feinfractionierung 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.

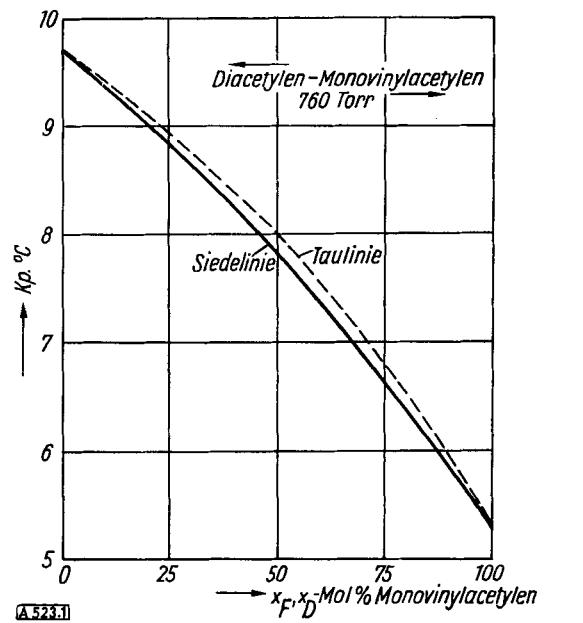


Bild 1. Siedekurven des Systems Monovinylacetylen und Diacetylen

## Bestimmung durch Gefrierpunkterniedrigung

Wir fanden, daß die Gefrierpunkterniedrigung des Dia bei Zusätzen von Mova und anderen Kohlenwasserstoffen wie Butadien, Allen, Propylen und Allylen bis zu einem Anteil von 40 Vol.% nur vom molaren Anteil dieses Zusatzes abhängt und daher durchaus für die Ermittlung des Diagehaltes herangezogen werden kann (Tab. 1 u. Bild 2).

Vol. % Dia	Vol. % Mova	Fp der Mischung
100,0	0,0	-36,5 °C
84,0	16,0	-43,5 °C
79,4	20,6	-47,0 °C
27,5	72,5	-52,5 °C
35,6	63,4	-58,5 °C
38,4	61,6	-63,0 °C
58,7	41,3	-68,3 °C

Tabelle 1

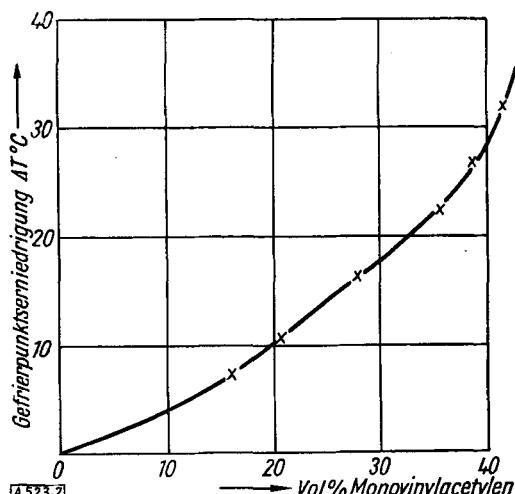


Bild 2. Gefrierpunkterniedrigung von Diacetylen bei Zusatz von Monovinyacetyleben

Diese mit einem mittleren Fehler von  $\pm 1,0\%$  behaftete Methode ist in vielen Fällen wertvoll, doch nicht ganz allgemein anwendbar.

## Titration mit Silbernitrat

In Gemischen mehrerer gasförmiger Acetylene mit anderen Gasen ermöglicht es die Absorption mit einer Quecksilbercyanid-Lösung bekanntlich alle Acetylene zu erfassen, die ein oder mehrere durch Metall ersetzbare Wasserstoff-Atome besitzen. Andererseits ist es möglich, den durch Metall ersetzbaren Wasserstoff der Acetylene maßanalytisch durch Titration der Acetylene mit ammonikalischer Silbernitrat-Lösung zu erfassen. Hierbei verbraucht Mova auf eine Molekel ein Äquivalent und Dia zwei Äquivalente Silbernitrat. Beide Verfahren, die gasvolumetrische Bestimmung der Gesamtacetylene und die maßanalytische Ermittlung des reaktionsfähigen Wasserstoffs, geben die Möglichkeit, den Gehalt an Mova bzw. Dia eines Gemisches dieser Acetylene auch in Gegenwart anderer Kohlenwasserstoffe, jedoch in Abwesenheit weiterer Acetylene zu errechnen.

## Spezifische Diacetylen-Bestimmung

Nieuwland und Mitarbeiter berichten über die Darstellung zahlreicher Acetale durch Anlagerung verschiedener Alkohole an Acetylen<sup>1, 2</sup>, Alkylen<sup>3</sup> und Vinylacetylen<sup>4</sup>) unter

<sup>1)</sup> J. A. Nieuwland, R. R. Vogt u. W. L. Foohey, J. Amer. Chem. Soc. 52, 1018 [1930].

<sup>2)</sup> H. D. Hinton u. J. A. Nieuwland, ebenda 52, 2892 [1930].

<sup>3)</sup> G. F. Hennion, D. B. Killian, Th. H. Vaughn u. J. A. Nieuwland, ebenda 56, 1130 [1934]. D. B. Killian, G. F. Hennion u. J. A. Nieuwland, ebenda 56, 1384 [1934].

<sup>4)</sup> D. B. Killian, G. F. Hennion, u. J. A. Nieuwland, ebenda, 56, 1786 [1934].

dem katalytischen Einfluß von Quecksilberoxyd und Borfluorid<sup>5</sup>). Sie erreichten Ausbeuten an Acetalen und Ketalen (Keton-Acetale) von 50–80%. Die dargestellten Verbindungen sind durch Einwirkung von Säuren leicht in die entspr. Aldehyde bzw. Ketone und Alkohol zu spalten.

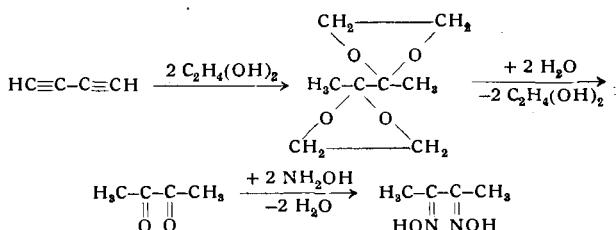
In unserem Laboratorium wurde bereits früher von einem von uns zusammen mit W. Thury und H. Schüller versucht, diese Reaktionen analytisch anzuwenden. Die wegen der Kriegsereignisse frühzeitig abgebrochenen Arbeiten zeigten, daß sich Methanol in Gegenwart von  $HgO$  und  $BF_3$  an Diacetylen unter Bildung von Methoxyl-Gruppen in 2- und 3-Stellung anlagert. Bei Behandlung des Ketals mit Hydroxylamin-chlorhydrat wurde Dimethylglyoxim erhalten, das als Nickel-dimethylglyoxim gefällt wurde<sup>6</sup>). Die Acidität des Hydroxylamin-chlorhydrats reicht zur vollständigen Hydrolyse des Ketals aus. Die mit Methanol je nach den Reaktionsbedingungen erhaltenen wechselnden und nicht genügend reproduzierbaren Ausbeuten schlossen die Anwendung in der Analyse zunächst aus.

Die von uns neuerdings wieder aufgenommenen Arbeiten mit Dia brachten durch Aktivierung des Katalysators mit Trichloressigsäure<sup>4</sup>) und durch Anlagerung des Äthylenglykols an Stelle von Methanol befriedigende Ausbeuten.

Ein bei der Fällung des Nickel-dimethylglyoxims oft beobachteter Einschluß von  $Hg(II)$ -salzen veranlaßte uns, diese nach dem Entstehen des Ketals und vor Bildung des Dimethylglyoxims in das unlösliche Quecksilber(I)-chlorid überzuführen und so zu entfernen. Erreicht wird dies durch Zufügen von Chloralhydrat, in dessen Gegenwart die  $Hg(II)$ -Verbindung im Augenblick der Zugabe von Hydroxylamin-chlorhydrat-Lösung reduziert wird.

Wir zögern dabei durch Senken der Reaktionstemperatur auf 0 °C die Bildung des Dimethylglyoxims bis nach der völligen Ausfällung des  $Hg_2Cl_2$  hinaus und verhindern so das Einschließen von Dimethylglyoxim in den  $Hg_2Cl_2$ -Niederschlag.

Schema des Reaktionsverlaufs:



Die entwickelte Analysenmethode hat sich bei zahlreichen Betriebsproben bewährt (vgl. Tabelle 2). Für die Umrechnung des ausgewogenen Ni-dimethylglyoxims auf Dia ist die Kenntnis des Molvolumens erforderlich. Diesen in der Literatur noch nicht aufgeführten Wert haben wir bei 25 °C gemessen und auf 0 °C reduziert. Das Molekularkörpervolumen des Diacetylens beträgt  $21,90 \pm 0,02$ . Die in der Tabelle aufgeführten Dia-Gehalte wurden jedoch mit dem Molvolumen eines idealen Gases (22,40) berechnet, wodurch zwei entgegengesetzte gerüngfüige Fehler kompensiert werden. Die Ergebnisse der Methode sind durchaus befriedigend.

Es sei schon hier auf die unten näher erläuterte Störung bei Anwesenheit von größeren Mengen  $C_2H_2$  hingewiesen. Acetylen bildet mit Glykol bei den gegebenen Reaktionsbedingungen Dioxan und Glykol-äthylenäther, die

<sup>5)</sup> Zusammenfassende Übersicht in „Neuere Methoden d. präp. organ. Chemie“, Verlag Chemie, Berlin 1944; D. Kästner, S. 419.

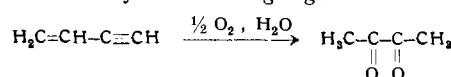
<sup>6)</sup> H. Schmalfuß u. H. Rethorn, Z. Unters. Lebensmittel, 70, 233 [1935].

Infolge ihres Lösungsvermögens für Ni-dimethylglyoxim die vollständige Fällung des Niederschlages verhindern. Die Störung wird wohl am einfachsten durch Anreicherung des Dia durch Adsorption an Kieselgel bei -80 °C und anschließende Desorption mit höchstens 10–15 ml Methanol vermieden.

Bei geringem Dia-Gehalt in dem zu analysierenden Gemisch ist die Anwendung der unten beschriebenen kolorimetrischen Methode zweckmäßig. Das Ni-dimethylglyoxim wird mit Chloroform extrahiert und mit Salzsäure zerlegt. Das freigemachte Nickel wird durch Brom-Zugabe in die 4-wertige Form übergeführt und schließlich mit der besonders empfindlichen Farbreaktion des Ni(IV) mit Dimethylglyoxim erfaßt<sup>7)</sup>. Die übrigen Acetylene, insbes. auch Mova, reagieren ebenso wie andere Kohlenwasserstoffe bei den Versuchsbedingungen nicht unter Bildung von Dimethylglyoxim, so daß die Reaktion spezifisch für Dia ist.

### Monovinylacetylen-Bestimmung

Auf der Suche nach einer geeigneten Methode wurde Mova nach Eberhardt<sup>8)</sup> mit Hilfe von Quecksilber(II)-salzen in schwefel-saurer Lösung aufoxidiert und unter Bildung von Diacetyl Wasser angelagert:



Dabei wird ein Teil der im Überschuß vorhandenen Quecksilber(II)-salze zur Quecksilber(I)-Verbindung reduziert. Aus der entstehenden Anlagerungsverbindung zwischen Diacetyl und Quecksilbersalz wird das Diketon durch konz. Salzsäure freigemacht und nun Hydroxylamin zur Bildung von Dimethylglyoxim zugegeben.

Die Ausbeute an Ni-dimethylglyoxim ist sehr stark von den Versuchsbedingungen bei der Überführung zum Diacetyl abhängig, wie Tabelle 3 zeigt.

<sup>7)</sup> Sandell: Colorimetric Determination of Traces of Metals; New York 1944, S. 339.  
<sup>8)</sup> E. Eberhardt, DRP. 615 637 [1935], I.G. Farbenind. A.-G.

Variation der Reaktionszeit  
bei 100 °C und 1 g HgO + 2 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 9 (ml H<sub>2</sub>O):

Zeit:	1/4 h	1/2 h	1 h	2 h
Ausbeute:	25 %	47 %	56 %	58 %

Variation der Schwefelsäure-Menge bei 1/2 h Reaktionszeit:  
ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 3 ml 4 ml 5 ml  
Ausbeute: 56,7 % 75,8 % 66,3 %

Variation von HgO bei 1 h Reaktionszeit und 4 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:  
g HgO: 0,5 g 1 g 2 g 3 g 4 g  
Ausbeute: 27,6 % 76 % 99 % 61,3 % 52 %

Variation der Wassermenge (bisher 10 ml)  
bei 1 h Reaktionszeit, 2 g HgO und 4 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:  
ml H<sub>2</sub>O: 5 ml 20 ml 30 ml  
Ausbeute: 37,1 % 68,4 % 46,2 %

Tabelle 3

Die optimalen Versuchsbedingungen lassen sich jedoch verhältnismäßig leicht einhalten, da die Probe gasförmig ist und daher bei der Zugabe die Konzentrationsverhältnisse nicht geändert werden. Wir erhielten auch hier durchaus befriedigende Ergebnisse. (Analysenbeispiele vgl. Tab. 2).

Wir ermittelten das Molekularvolumen des Monovinylacetylen: 21,97 ± 0,02. Aus den gleichen Gründen wie bei Dia wurden die Mova-Gehalte der Tabelle 2 jedoch mit dem Molvolumen eines idealen Gases errechnet.

Leider ist die Methode für Mova nicht spezifisch. Einmal stören größere Mengen C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, ein Mangel, der wie bei der Dia-Bestimmung durch Anreicherung des Mova leicht behoben werden kann. Störend wirken auch Diacetylen und Butadien, da letzteres zu etwa 70% und letzteres zu etwa 20% unter den Versuchsbedingungen ebenfalls in Diacetyl übergeführt wird. Butadien läßt sich vor der Analyse einfach durch Absorption in Maleinsäureanhydrid entfernen<sup>9)</sup>. Einen geringen Dia-Gehalt ermittelt man zweckmäßig gesondert und zieht ihn bei der Errechnung

<sup>9)</sup> Light Hydrocarbon Analysis, herausgeg. von O. W. Burke, Jr., C. E. Starr, Jr. u. F. D. Tuemmler, New York 1951, S. 163.

### Eichmischungen

N cm <sup>3</sup> Dia	Angewandt		Berechnet		Gefunden				
	N cm <sup>3</sup> Mova	N cm <sup>3</sup> Fremdgas	Vol. % Dia	Vol. % Mova	mg Ni-Dime- thyl-glyoxim	* mg Korrektur	Vol. % Dia	Vol. % Mova	Fehler %
41,3	—	—	100	—	263,0	7,8	101,8	—	+1,5
44,0	—	—	100	—	267,0	8,0	97,0	—	-3,0
45,9	—	—	100	—	285,0	8,0	99,1	—	-0,7
43,1	—	—	100	—	268,7	8,0	99,6	—	-0,4
20,5	—	—	100	—	123,0	7,8	99,0	—	-1,0
21,9	21,35	—	50,5	49,5	138,0	7,8	52,1	—	+1,6
20,8	22,6	—	47,9	52,1	121,5	7,8	46,3	—	-1,6
29,95	—	1140 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2,55	—	189,7	6,0	2,58	—	+0,03
28,5	—	1200,5 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2,32	—	172,7	6,0	2,26	—	-0,06
—	28,85	—	—	100	174,3	7,0	—	97,5	-2,5
—	24,9	—	—	100	152,7	7,0	—	99,5	-0,5
—	26,0	—	—	100	158,1	6,3	—	98,0	-2,0

### Betriebsproben

Angewandt:		Gasanalytisch gefunden:		Gravimetrisch gefunden:			
Probe	Ncm <sup>3</sup> Gas	Vol. % Dia	Vol. % Mova	mg Ni-Dime- thyl-glyoxim	+ mg Korrektur	Vol. % Dia	Vol. % Mova
Abgas A 1 .....	89,5 cm <sup>3</sup>	—	7,6	37,7	6,3	—	7,65
Abgas A 2 .....	238,8 cm <sup>3</sup>	—	3,5	41,2	7,0	—	3,15
Abgas L 1 .....	90,4 cm <sup>3</sup>	1,6	—	—	—	1,56*)	—
Dia-haltiges Methanol .....	327,2 mg	14,4**) )	—	125,2	7,8	14,1**) )	—
Abgas L III. Frakt. ....	40,9 cm <sup>3</sup>	49,8	—	123,0	7,8	49,5	—
Abgas L III. Frakt. ....	65,7 cm <sup>3</sup>	49,8	—	204,1	7,8	49,4	—
Rohacetylen (Vers. 5.2.) ..	1255 cm <sup>3</sup>	1,7	—	132,1	7,8	1,72	—

\*) kolorimetrisch

\*\*) Gew. %

Tabelle 2

