

*Nicht im Handel*

# Die mikrochemische Bestimmung der Acetylgruppen in organischen Verbindungen

Habilitationsschrift

eingereicht an der

naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät  
der Ruprecht-Karl-Universität in Heidelberg

Von

**Dr.-Ing. Ernst Wiesenberger**

Heidelberg



**Springer-Verlag Wien GmbH**

1942

ISBN 978-3-662-27473-6 ISBN 978-3-662-28960-0 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-662-28960-0

Sonderabdruck aus  
„Mikrochemie“ vereinigt mit „Mikrochimica Acta“  
Band XXX, Heft 3

Sonderabdruck aus Band XXX, Heft 3 der  
**MIKROCHEMIE** verbunden mit **MIKROCHIMICA ACTA**

Schriftleitung:

A. A. Benedetti-Pichler, W. F. Ehret, J. W. Matthews, F. Hecht  
Springer-Verlag Wien GmbH

Alle Rechte vorbehalten

---

Aus dem Institut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Mikrolaboratorium. Chem. Institut der Universität Heidelberg.

**Die mikrochemische Bestimmung der Acetylgruppen  
in organischen Verbindungen.**

Von

**E. Wiesenberger.\***

Mit 1 Abbildung.

*(Eingelangt am 25. März 1942.)*

Zur Feststellung von Hydroxylgruppen in organischen Verbindungen ist die Einführung von Acetylgruppen und ihre darauffolgende quantitative Erfassung eine gebräuchliche und wichtige Bestimmungsmethode. Besonders auf dem Gebiete der Kohlehydratverbindungen kommt ihr eine wesentliche Bedeutung zu, so daß hier dem Vorhandensein einer möglichst einwandfreien Acetylbestimmungsmethode erhöhtes Interesse entgegengebracht wird.

Die bereits bei den makrochemischen Methoden gesammelten Erfahrungen rechtfertigen die Behauptung, daß die Acetylgruppenbestimmung zu den schwierigsten organischen Gruppenanalysen gehört. Die Mannigfaltigkeit der Acetylverbindungen sowie ihrer Verseifungsprodukte setzten der Ausarbeitung einer allgemein anwendbaren Bestimmungsmethode stets die hauptsächlichsten Schwierigkeiten entgegen.

Der Übergang zu den mikroanalytischen Methoden war daher kein leichter, da zu den bestehenden Schwierigkeiten noch die größere Empfindlichkeit gegen störende Einflüsse hinzukam.

Die bisher veröffentlichten Methoden geben Zeugnis davon, auf welche Weise man die auftretenden Schwierigkeiten zu überwinden versuchte, und man kann wohl sagen, daß eine neu bekannt gemachte Methode durch das Auftreten von neuen Störungen in der Hand eines anderen den Anlaß zu einer abermaligen Bearbeitung des Problems gab.

Diesem Streben nach Verbesserung und Vereinfachung der Methodik entsprangen seit 1924 eine Reihe diesbezüglicher Arbeiten.

---

\* Herrn Prof. Dr. K. Freudenberg danke ich für Anregungen und Ratschläge.

Die ersten Verfahren veröffentlichten *F. Kögl* und *J. Postowski*<sup>1</sup> sowie *K. Freudenberg* und *E. Weber*.<sup>2</sup> Nach einigen Jahren erschien dann die Methode von *F. Pregl* und *A. Soltys*,<sup>3</sup> wofür die ersten Versuche noch in Innsbruck von *F. Pregl* gemeinsam mit *H. Lieb* durchgeführt wurden. Obwohl das Verfahren keine großen apparativen Schwierigkeiten bietet, so habe ich mit ihm bei zahlreichen Versuchen unter peinlichster Einhaltung aller Arbeitsbedingungen keine guten Erfahrungen machen können. In der Bewertung dieser Methode muß ich mich den Ausführungen von *A. Friedrich* und *S. Rapoport*<sup>4</sup> anschließen. Diese Autoren versuchten durch Vereinfachung der Apparatur sowie durch die jodometrische Bestimmung der Essigsäure an Stelle der acidimetrischen die hauptsächlichsten Mängel der *Preglschen* Acetylbestimmungsmethode zu beseitigen.

*A. Elek* und *R. A. Harte*<sup>5</sup> arbeiten im wesentlichen nach der Methode von *A. Friedrich* und *S. Rapoport*.

Eine Vereinfachung der unter Vakuum arbeitenden Methoden bedeutete das Verfahren von *R. Kuhn* und *H. Roth*,<sup>6</sup> bei dem die Essigsäure unter Atmosphärendruck abdestilliert und die Verseifung der Substanz in saurer oder alkalischer Lösung durchgeführt werden kann. Die Apparatur wurde auch ohne Änderung der Arbeitsweise für die Bestimmung von Benzoylgruppen und zur Mikrobestimmung von C-ständigen Methylgruppen nach dem Chromsäureverfahren von *R. Kuhn* und *F. L'Orsa*<sup>7</sup> benützt.

Die Acetylbestimmung nach dem letzten Verfahren ist einfach in der Ausführung und infolgedessen sehr rasch erlernbar. Die Bestimmung der Essigsäure erfolgt durch Titration mit  $\frac{1}{100}$  n-Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator. Die Essigsäure wird aber nicht als Gesamtmenge in einem einzigen Destillat, sondern durch Titration von mehreren, nacheinander anfallenden Destillationsfraktionen erfaßt.

Da das *Kuhn-Rothsches* Verfahren einer allgemeinen Anwendbarkeit fähig schien, so habe ich mich mit dieser Methode eingehendst befaßt und mit ihr ungefähr 250 bis 300 Acetylbestimmungen durchgeführt. Die während dieser Zeit gesammelten Erfahrungen lassen sich in folgenden Punkten kurz zusammenfassen:

1. Der Destillationsverlauf war in den seltensten Fällen so günstig, daß nach 4 bis 5 Destillationen die Essigsäure quantitativ überdestilliert war.

<sup>1</sup> *F. Kögl* und *J. Postowski*, Liebigs Ann. Chem. **440**, 34 (1924).

<sup>2</sup> *K. Freudenberg* und *E. Weber*, Z. angew. Chem. **38**, 280 (1925).

<sup>3</sup> *F. Pregl* und *A. Soltys*, Mikrochemie **7**, 1 (1929).

<sup>4</sup> *A. Friedrich* und *S. Rapoport*, Biochem. Z. **251**, 432 (1932); vgl. auch *A. Friedrich* und *H. Sternberg*, Biochem. Z. **286**, 20 (1936).

<sup>5</sup> *A. Elek* und *R. A. Harte*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **8**, 267 (1936).

<sup>6</sup> *R. Kuhn* und *H. Roth*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1274 (1933).

<sup>7</sup> *R. Kuhn* und *F. L'Orsa*, Z. angew. Chem. **44**, 847 (1931).

2. Für die Erreichung eines kurzen Destillationsverlaufes (etwa 4 bis 5 Fraktionen) ist das Abdampfen des KÖlbcheninhaltes auf 2 bis 3 ccm notwendig, wie es auch nach der Arbeitsvorschrift verlangt wird. In den meisten Fällen ist aber dann mit der Anwesenheit von Schwefelsäure in den nachfolgenden Fraktionen zu rechnen, so daß die Analyse als verloren gelten kann. Schwefelsäure war auch dann im Destillat nachweisbar, wenn auf nur 4 bis 5 ccm abdestilliert wurde.

3. Verringert man die in der Zeiteinheit überdestillierende Flüssigkeitsmenge auf etwa 3 ccm in 5 Minuten und achtet man gleichzeitig auf ein größeres zurückbleibendes Flüssigkeitsvolumen (etwa 6 bis 7 ccm), so benötigt man eine übermäßig lange Zeit zum Abdestillieren der Essigsäure; außerdem nimmt der Verbrauch an  $\frac{1}{100}$  n-Natronlauge für die einzelnen Fraktionen nicht sprunghaft ab, wie dies erwünscht wäre, sondern fällt von der zweiten Destillation an nur allmählich ab, um schließlich bei einem Wert von 0,06 bis 0,08 ccm  $\frac{1}{100}$  n-Natronlauge konstant zu bleiben. Ein den Endpunkt anzeigender Natronlaugeverbrauch von 0,03 ccm für 5 ccm Destillat gehörte zu den Seltenheiten.

4. Mit steigender Zunahme der Destillationsfraktionen sinkt jedenfalls die Zuverlässigkeit des Ergebnisses, da bei jeder Titration zur Erreichung des Umschlagpunktes mit einem kleinen Überschuß an  $\frac{1}{100}$  n-Natronlauge gerechnet werden muß. Daher haben wir unter den hier obwaltenden Umständen fast durchwegs zu hohe Resultate erhalten.

5. Versuche, die ohne Substanz, sonst aber unter den gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, ergaben stets einen Verbrauch von 0,15 bis 0,50 ccm an  $\frac{1}{100}$  n-Natronlauge, was einem Wert von 0,064 bis 0,215 mg  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}$  entspricht.

6. Der stets auftretende Blindwert wird scheinbar durch Spuren übergewandter Schwefelsäure verursacht. Destillate, die knapp vor der Titration keinen sichtbaren Niederschlag mit Bariumchlorid gaben, zeigten nach 2 bis 3stündigem Stehen eine Trübung.

7. Die gleichen Schwierigkeiten traten auch bei der Bestimmung von C-ständigen Methylgruppen nach dem Chromsäureverfahren auf.

Das sind die wesentlichsten Mängel, die mir bei der Ausführung von Acetylbestimmungen nach dieser Methode entgegneten.

Zu erwähnen wäre noch ein Verfahren, das von *F. v. Viditz*<sup>1</sup> ausgearbeitet wurde. Bei dieser Methode wird die komplexe, siebenbasische Phosphorwolframsäure als neues Verseifungsmittel und zur Titration der Essigsäure eine  $\frac{1}{400}$  n-Colaminlösung vorgeschlagen.

In neuester Zeit haben *W. Hurka* und *H. Lieb*<sup>2</sup> versucht, durch eine Neubearbeitung der Acetylbestimmung von *F. Pregl* und *A. Soltys*

<sup>1</sup> *F. v. Viditz*, Mikrochim. Acta (Wien) **1**, 326 (1937).

<sup>2</sup> *W. Hurka* und *H. Lieb*, Mikrochem. **29**, 258 (1941).

die ihr anhaftenden Unsicherheiten zu beseitigen. Sie haben eine wesentlich einfachere Apparatur geschaffen und das aus der p-Toluolsulfosäure stammende Schwefeldioxyd durch Titration mit  $\frac{1}{100}$  n-Thiosulfatlösung zu bestimmen versucht. Über Erfahrungen nach dieser Methode verfüge ich zur Zeit noch nicht.

Nach diesem Überblick über die bisher erschienenen Acetylgruppenbestimmungen möchte ich nun auf jenes Prinzip der Acetylgruppenbestimmung zu sprechen kommen, das meinen Versuchen als Grundlage diene.

Es handelt sich hierbei um die Überführung der Essigsäure in den Äthylester, die durch Kochen unter Anwendung von p-Toluolsulfosäure als Verseifungsmittel bei Gegenwart von Äthylalkohol gelingt. *K. Freudenberg* und *M. Harder*<sup>3</sup> haben dieses Prinzip in Anlehnung an ein Verfahren von *A. G. Perkin* zum erstenmal an einem Makroverfahren erprobt. Die hervorragenden Ergebnisse, die an acetylierten Zuckern und Gerbstoffen, die bekanntlich zu den am schwierigsten zu analysierenden Acetylverbindungen gehören, erzielt wurden, veranlaßten *K. Freudenberg* und *E. Weber*,<sup>4</sup> diese Methode zu einer mikrochemischen auszuarbeiten. Die Erfolgsaussichten hierfür waren recht günstige, da gerade diese Methode geeignete Voraussetzungen mitbringt, um im vorhinein einige Fehlerquellen auszuschalten, die sich bei anderen Methoden nicht ohne weiteres vermeiden ließen. So z. B. kann das Arbeiten im Vakuum unterbleiben, ebenso überflüssig ist die Anwendung eines durchgehenden Gasstromes, ferner kann bei tieferen Temperaturen gearbeitet und daher die Verseifung unter milderen Bedingungen durchgeführt werden. Ferner gibt die p-Toluolsulfosäure keine Veranlassung zu störenden Nebenreaktionen, wie z. B. zur Abspaltung von Schwefeldioxyd oder anderer aus dem Acetylderivat stammender Zersetzungsprodukte. Gerade dieser Umstand befähigte diese Methode in einwandfreier Weise zur Anwendung auf dem Gebiete der Kohlehydratverbindungen. Wenn schon ein Urteil, das über die allgemeinere Anwendung einer Methodik Aussagen machen soll, ziemlich schwierig ist, so läßt sich in bezug auf die Acetylbestimmung nach dem Prinzip der gleichzeitigen Verseifung und Veresterung sagen, daß sie nach den vorliegenden Ergebnissen auf einem der schwierigsten Gebiete alle Voraussetzungen mitbringt, um auch bei anderen Acetylverbindungen mit Erfolg angewandt zu werden. In welchem Umfange dies möglich ist, würde erst nach dem Vorliegen eines umfangreichen Versuchsmaterials beurteilt werden können.

Die Methode von *K. Freudenberg* und *E. Weber* hat bisher trotz der guten Voraussetzungen als Mikro-Acetyl-Bestimmung noch keine weit-

<sup>3</sup> *K. Freudenberg* und *M. Harder*, Liebigs Ann. Chem. **433**, 230 (1923).

<sup>4</sup> Siehe Fußnote 2 auf Seite 242.

verbreitete Anwendung gefunden. Sie wird zwar in der Literatur des öfteren als Methode mit ausgezeichneten Resultaten erwähnt, aber gleichzeitig wird darauf hingewiesen, daß ihre experimentelle Durchführung nicht einfach sei und eines gut eingearbeiteten Analytikers bedarf. Diese Schwierigkeiten scheinen ihr den gebührenden Platz im mikrochemischen Laboratorium versagt zu haben.

Ich habe mir nun die Aufgabe gestellt, die Methode von *K. Freudenberg* und *E. Weber* in der Weise neu zu bearbeiten, daß sie erstens für kleinere Substanzmengen verwendbar und zweitens in der Ausführung so einfach gestaltet wird, daß sie selbst von ungeschulten Kräften in ganz kurzer Zeit einwandfrei durchgeführt werden kann. Inwieweit dies gelungen ist, soll in den folgenden Abschnitten berichtet werden.

### Die Apparatur.<sup>1</sup>

Im Laufe der Versuche wurde die in Abb. 1 dargestellte Apparatur entwickelt. Sie besteht aus dem Veresterungskölbchen *VK* mit dem Rückflußkühler *RK* sowie dem Kühler *DK* mit dem Quarzkölbchen *Qu*.

Der ganze Apparat mit Ausnahme des Kölbchens *Qu* ist aus Jenaer Geräteglas (Glas mit rotem Faden) geblasen. Der Normalschliff *NS<sub>1</sub>* verbindet das Veresterungskölbchen *VK* mit dem Kühler *DK*, während der Normalschliff *NS<sub>3</sub>* den Anschluß des Quarzkölbchens *Qu* an letzteren ermöglicht. Die einzelnen Schliffteile von *NS<sub>1</sub>* und *NS<sub>3</sub>* werden durch Federn zusammenggehalten.

Das Veresterungskölbchen *VK* hat einen Fassungsraum von ungefähr 9 cm. In ihm wird die Verseifung der Substanz und die gleichzeitige Veresterung der freiwerdenden Essigsäure durchgeführt. Im Schliff *RS* sitzt der Rückflußkühler *RK*, der nur während des Veresterungsstadiums vom Kühlwasser durchströmt wird, sonst aber ausgeschaltet ist. Das Ausschalten dieses Kühlers gelingt leicht durch Abschalten der Zuflußleitung *Z<sub>3</sub>* des Kühlwassers und Ausblasen des Kühlers in der Richtung von *A<sub>3</sub>* nach *Z<sub>3</sub>*. Da diese Manipulation nur vereinzelt gemacht werden muß, ist es nicht

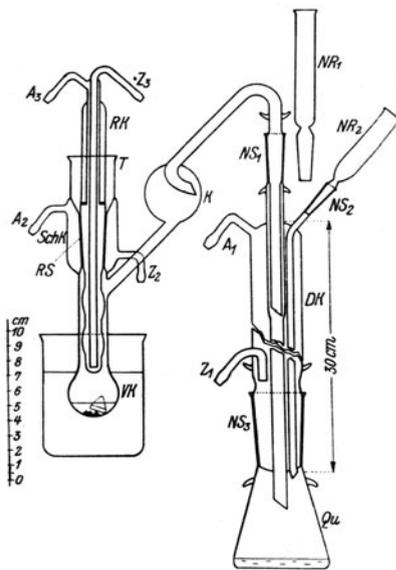


Abb. 1.

<sup>1</sup> Lieferbar durch die Fa. L. Hormuth (Inh. W. Vetter), Heidelberg.

notwendig, eine automatische Entleerung des Kühlers anzubringen. Neben seiner Aufgabe, als Rückflußkühler zu wirken, dient er auch gleichzeitig als Abschluß des Kölbchens  $VK$  und ermöglicht die Zugabe von Alkohol während des Überdestillierens des Ester-Alkohol-Gemisches. Zu diesem Zwecke läßt man den Alkohol in den Trichter  $T$  einlaufen und von hier gelangt er durch vorsichtiges Anheben des Kühlers  $RK$  in das Innere des Kölbchens  $VK$ .

Erwähnenswert wäre noch die besondere Bauart des Kühlers  $RK$ , die ein Ansammeln von Kondenswasser an seiner Oberfläche verhindert. Das Kühlwasser tritt bei  $Z_3$  ein, steigt dann, den ganzen Innenraum bis ungefähr zur Mitte des Kühlers ausfüllend, hoch und fließt, ohne die herausragende Kühleroberfläche zu kühlen, bei  $A_3$  wieder ab. Der zwischen dem Abflußrohr und der Außenwand des Kühlers freibleibende Raum ist evakuiert.

Damit nun der Schliff  $RS$  während der Destillation des Ester-Alkohol-Gemisches keiner erhöhten Temperatur ausgesetzt ist und so zu Essigsäureverlusten Anlaß geben könnte, wurde der am Kölbchenhals verschmolzene Schliffkühler  $SchK$  angebracht. Dieser wird von dem abfließenden Kühlwasser des Kühlers  $DK$  in der Richtung von  $Z_2$  nach  $A_2$  durchströmt, wozu  $A_1$  mit  $Z_2$  verbunden wird. Durch diese Schliffkühlung wird auch gleichzeitig ein Festsetzen des Rückflußkühlers im Schliffteil vermieden.

Zum Überleiten der abdestillierenden Dämpfe in den Kühler  $DK$  ist am Hals des Veresterungskölbchens  $VK$  unterhalb des Schliffkühlers  $SchK$  unter einem Winkel von  $45^\circ$  ein zu einer Kugel  $K$  erweitertes Gasentbindungsrohr angesetzt. Der senkrecht absteigende Teil dieses Rohres trägt den Schliffkonus  $NS_1$  und ragt darüber hinaus in das Kühlrohr von  $DK$  hinein.

Um bei zusammenschalteter Apparatur einen Druckausgleich mit der Atmosphäre zu schaffen, wurde im Kühler noch ein 3 bis 4 mm dickes Rohr eingebaut, das an seinem oberen Ende den Normalschliff  $NS_2$  trägt und mit dem mit Natronasbest gefüllten Verschußröhrchen  $NR_2$  abgeschlossen wird.

Zur Befestigung des Apparates genügt es, den Kühler  $DK$  in einer Kühlerklemme festzuklemmen. Alle übrigen Teile werden vom Kühler getragen, so daß die Aufstellung der ganzen Apparatur höchst einfach ist.

### Die Reinigung des Apparates.

Für die Erreichung reproduzierbarer Resultate ist die gründliche Reinigung der einzelnen Apparateile sehr wichtig. Nach der Behandlung mit Chromschwefelsäure wird mit Leitungswasser, dest. Wasser und schließlich mit dem jeweils zur Bestimmung verwendeten Alkohol gut ausgewaschen.

Bei aufeinander folgenden Analysen muß der Apparat nicht jedesmal mit Chromschwefelsäure behandelt werden. Es genügt eine Reinigung mit Wasser und Alkohol.

Die Oberflächen der zusammengehörigen Schiffe des Kühlers *DK* und des Quarzkölbchens *Qu* halten gerne Spuren von Chromschwefelsäure trotz intensivsten Nachspülens mit Wasser zurück. Um dies zu vermeiden, läßt man, während die übrigen Apparateteile gereinigt werden, den Kühlerschliff in ein Becherglas mit Wasser eintauchen und spült dann gründlich nach. Auch das Quarzkölbchen bleibt unterdessen mit Wasser gefüllt stehen und wird vor Benützung durch Auskochen ausgedämpft.

Die einzelnen Teile der Apparatur werden nicht getrocknet; man läßt lediglich den überschüssigen Alkohol ablaufen, worauf die Apparatur zusammengesetzt werden kann.

### Die Ausführung der Bestimmung.

#### a) Substanzen mit O-gebundenen Acetylgruppen.

Man schließt zunächst das Veresterungskölbchen *VK* an den Kühler *DK* an und sorgt für ein dichtes Schließen des Schliffes *NS<sub>1</sub>*. Zu diesem Zweck setzt man zwischen die Schliffflächen einen Tropfen dest. Wasser auf und dreht dann die Schliffteile vorsichtig und ohne Anwendung eines starken Druckes ineinander.

In das Veresterungskölbchen *VK* gibt man nun drei Stück Platin-tetraeder und führt anschließend die in einem *Donauschen* Platinschälchen eingewogene Substanz ein, indem man das Schälchen an ein Platindraht-häkchen eines Glasstabes hängt und es in das Kölbchen einsenkt.

Nach dem Einsetzen des Rückflußkühlers *RK* läßt man je nach dem Acetylgehalt der Substanz 4,5 bis 7 ccm einer  $\frac{1}{50}$  n-Natronlauge in das Quarzkölbchen *Qu* einfließen und schließt es sofort an den Schliff *NS<sub>3</sub>* des Kühlers *K* an. Vorher hat man bereits das mit Natronasbest gefüllte Röhrchen *NR<sub>2</sub>* in die Hülse des Normalschliffes *NS<sub>2</sub>* eingesetzt, so daß mit dem Anschließen des Kölbchens der Innenraum der Apparatur nur mehr über die Natronasbestfüllung des Röhrchens *NR<sub>2</sub>* mit der äußeren Atmosphäre in Verbindung steht.

Man gibt nun 1 ccm einer äthylalkoholischen Lösung von p-Toluol-sulfosäure, die auf 1 ccm 50 mg der Säure enthält, in den Einfülltrichter *T* und läßt die Lösung durch Herausziehen von *RK* in das Kölbchen *VK* fließen. Der Kühler *RK* wird daraufhin wieder in den Schliff eingesetzt, wobei ein unter Drehung ausgeübter leichter Druck genügt, um die Schliffverbindung dicht zu machen. Zur vollkommenen Abdichtung des Schliffes setzt man noch 1 bis 2 Tropfen Alkohol auf die Schliffverbindungsstelle auf.

Nach der Zugabe der alkoholischen p-Toluolsulfosäurelösung werden sämtliche Kühler in Betrieb gesetzt und erst dann darf mit dem Erhitzen des Kölbchens *VK* begonnen werden. Das Erhitzen erfolgt mittels eines Schwefelsäurebades, das auf eine Temperatur von 95 bis 100° C gebracht wird. Auf kochendes Wasser als Heizbad wurde verzichtet, weil sich die Apparatur auf unangenehme Art mit kondensiertem Wasserdampf beschlägt.

Man kocht nun unter Rückflußkühlung 30 Minuten und achtet auf die Einhaltung der oben angegebenen Temperatur. Nach dieser Zeit schaltet man die Rückflußkühlung von *RK* ab und beginnt mit der Destillation des Ester-Alkohol-Gemisches.

Zum Abdestillieren des ersten Kubikzentimeters Alkohol werden etwa 3 bis 4 Minuten benötigt. Während der Destillation ist es vorteilhaft, mit einem Glasstab oder mit dem zur Temperaturmessung des Heizbades verwendeten Thermometer des öfteren an das Destillationskölbchen zu klopfen. Auf diese Weise vermeidet man mitunter auftretende Siedeverzüge im Kölbchen und beschleunigt gleichzeitig die Destillationsgeschwindigkeit. Während die Destillation des ersten Kubikzentimeters noch läuft, setzt man bereits den zweiten Kubikzentimeter in den Einfülltrichter *T*. Man läßt ihn, sobald der erste Kubikzentimeter abdestilliert ist, durch vorsichtiges Heben von *RK* in das Kölbchen hineinfließen. Der Rückflußkühler *RK* braucht nun nicht mehr in Tätigkeit zu treten und bleibt bei der weiteren Alkoholzugabe und während der Destillation entleert. Man achte darauf, daß während des Einfließens des Alkohols keine Gasblasen aus dem Kölbchen hochsteigen, was bei unvorsichtigem plötzlichem Anheben des Kühlers bei zu weitem Öffnen des Schliffes leicht geschehen kann. Auch soll der Kühler stets so leicht als möglich eingesetzt werden, damit er ohne Kraftanstrengung auch stets wieder leicht gehoben werden kann. Die Kühlung des Schliffes erlaubt geradezu ein lockeres Einsetzen des Kühlers, infolgedessen wird das Öffnen der Schliffteile nie mit Schwierigkeiten verbunden sein, sofern man die nötige Vorsicht beim Einsetzen des Kühlers beobachtet.

Der zweite sowie alle weiteren Kubikzentimeter zugesetzten Alkohols benötigen zum Abdestillieren eine Zeit von 2 bis 3 Minuten, und man achte auf die Einhaltung dieser Destillationsdauer. Im ganzen werden auf diese Weise 10 ccm Alkohol überdestilliert.

Nach Beendigung der zehnten Destillation wird der Rückflußkühler *RK* aus dem Kölbchen herausgenommen und an einem am Stativ befestigten Glasstab aufgehängt. Darnach wird das Heizbad entfernt und anschließend die Schliffverbindung zwischen dem Kühler *DK* und dem Kölbchen *VK* mit einigen Tropfen Alkohol abgespült und durch seitliches Hin- und Herbewegen des Kölbchens gelockert. Jetzt kann das Kölbchen sehr leicht vom Kühler *DK* gelöst werden. Man spült

hierbei den in den Kühler hineinragenden Teil des Destillationsröhrchens mit einigen Tropfen Alkohol ab und verschließt dann das oben offene Ende des Kühlers mit dem bereitliegenden Natronasbeströhrchen  $NR_1$ .

Nun beginnt die Verseifung des in der vorgelegten Natronlauge angesammelten Essigsäureäthylesters. Zu diesem Zwecke spannt man das Kölbchen  $Qu$  mit dem nun als Rückflußkühler wirkenden Kühler  $DK$  über einem kleinen Babotrichter am Stativ ein. Zu Beginn wird mit kleiner Flamme vorsichtig erhitzt; und erst nach dem Auftreten der ersten zurücklaufenden Alkoholtropfen verstärkt man das Erhitzen bis zum Sieden der alkoholischen Natronlauge. Häufig treten hierbei Siedeverzüge auf, so daß man kein regelmäßiges wallendes Kochen der Lösung beobachten kann. Diese Erscheinung wirkt sich in keiner Weise unangenehm aus, so daß man auf die Zugabe von Platintetraedern oder anderer Siedesteinchen verzichten kann. Es genügt, wenn man feststellen kann, daß der aus dem Kühlrohr zurücklaufende Alkohol in rascher Folge in das Kölbchen abtropft.

Nach einstündigem Erhitzen ist die Verseifung des Esters durchgeführt und nun kann die Bestimmung mit der Titration der überschüssigen Natronlauge zum Abschluß gebracht werden.

#### *Die Titration.*

Nach beendigter Verseifung wird das Kühlwasser des Kühlers abgestellt. Sodann wird der Kühler mit dem Kölbchen aus der Klammer herausgenommen und nach Entfernung der zur Sicherung des Schliffes dienenden Federn die Kühloberfläche abgetrocknet.

Sobald der Kühler am Stativ wieder befestigt ist, spült man die Schliffverbindung zwischen Quarzkölbchen und Kühler gründlich mit dest. Wasser ab und nimmt dann die beiden Natronasbeströhrchen ab. Danach löst man das Kölbchen vom Kühler und beginnt mit dem Auswaschen des Kühlers. Man benötigt hierzu höchstens 6 bis 7 ccm dest. Wasser und wäscht damit den Schliff  $NS_3$  und durch die beiden oberen Schliffansätze das Kühlrohr und das Entlüftungsröhrchen nach. Der Kölbchenschliff wird zum Schluß ebenfalls noch tropfenweise abgespült.

Der Kölbcheninhalt wird nun unter fortwährendem Umschwenken und Schräghalten des Kölbchens über freier Flamme vorsichtig zum Sieden erhitzt und so lange gekocht, bis der Alkohol vollkommen verflüchtigt ist.

Für die spätere Titration ist ein möglichst kleines Flüssigkeitsvolumen vorteilhaft. Daher wird nach dem Vertreiben des Alkohols noch bis auf ein Volumen von etwa 3 ccm eingedampft. Das Vertreiben des Alkohols und das Eindampfen der Lösung erfordern etwa 5 bis 7 Minuten. Dann wird das Kölbchen abgekühlt und der Schliff nochmals tropfenweise mit

dest. Wasser abgespült. Danach läßt man  $1/100$  n-Salzsäure bis zu einem Überschuß von 0,8 bis 1,0 ccm zufließen, erwärmt den Kölbcheninhalt bis zum Sieden und läßt zur Vertreibung der Kohlensäure unter fortwährendem Umschwenken 5 Sekunden lang kochen. Nach dem Kochen setzt man sofort 4 bis 5 Tropfen einer 1%igen alkoholischen Phenolphthaleinlösung zu und titriert mit der  $1/50$  n-Natronlauge den Überschuß der Salzsäure zurück. Das Herannahen des Titrationsendpunktes merkt man an dem langsamer werdenden Verschwinden der beim Eintropfen der Natronlauge auftretenden Rotfärbung. Von diesem Augenblick an beginnt man mit dem Zusetzen von halben Tropfen der Natronlauge und streift sie durch Eintauchen der Bürettenauslaufspitze in die Lösung ab. Der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn nach Zugabe des letzten Tröpfchens Natronlauge eine schwache Rosafärbung 10 bis 15 Sekunden sichtbar bleibt. Zur leichteren Erkennung des Farbumschlages dient ein glattes Filtrierpapier als Hintergrund und Unterlage. Auf diese Weise läßt sich eine gut reproduzierbare Übereinstimmung der Titrationsergebnisse erzielen.

Während der Titration ist auf günstige Lichtverhältnisse zu achten. Am deutlichsten ist der Umschlagspunkt bei gewöhnlichem Tageslicht erkennbar. Bei schlechten Lichtverhältnissen ist man genötigt, künstliches Licht in Anspruch zu nehmen. In diesem Falle eignet sich eine Tageslichtlampe besser als eine gewöhnliche.

Zur Titerstellung der  $1/50$  n- und der später benützten  $1/100$  n-Natronlauge wurde Oxalsäure ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) oder Kaliumtetraoxalat ( $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) verwendet. Dieses läßt sich aus Wasser schön umkristallisieren und leicht als Dihydrat erhalten. Es hat vor der freien Oxalsäure den Vorteil, daß es an der Luft kaum verwittert und daher ohne Vorsichtsmaßnahmen aufbewahrt werden kann.

Um Oxalsäure mit zwei Molekülen Kristallwasser formelrein zu erhalten, muß sie nach öfterem Umkristallisieren aus Wasser im Exsikkator über 67%iger Schwefelsäure<sup>1</sup> getrocknet und aufbewahrt werden.

Das bisher beschriebene Verfahren gilt für die Anwendung von Äthylalkohol. Es war jedoch anzunehmen, daß an dessen Stelle auch Methylalkohol treten könnte, wenn bei den gegebenen Bedingungen die Kondensation des sehr tief siedenden Essigsäuremethylesters keine Schwierigkeiten bereitete.

Die leichtere Esterbildung mit Hilfe des Methylalkohols könnte außerdem zur Abkürzung der Analysendauer beitragen. Es wurden daher Versuche mit Methylalkohol ausgeführt, die zu einem vollen Erfolg führten. Die Ausführung der Bestimmung bleibt im wesentlichen die gleiche. Nach Zugabe von 1 ccm Methylalkohol wird 30 Minuten unter

---

<sup>1</sup> *Lescoeur*, Ann. Chimie (6) 11, 432.

Rückflußkühlung gekocht. Die Heizbadtemperatur wird zur Erreichung einer entsprechenden Destillationsgeschwindigkeit auf 90 bis 95° C gehalten. Nach dieser Zeit wird der Rückflußkühler ausgeschaltet und die Destillation des Methylesters auf die gleiche Weise wie vorher beschrieben durchgeführt. Die Verseifung des Esters ist nach einstündigem Kochen beendet.

Das Abschalten des Kölbchens sowie das Abdampfen des Alkohols und die Titration führt man genau so aus wie früher.

Die in Tabelle I enthaltenen Werte stellen die erzielten Versuchsergebnisse dar.

#### b) Substanzen mit N-gebundenen Acetylgruppen.

Die unter a angegebene Ausführungsform der Bestimmung läßt sich nicht auf Acetylderivate anwenden, deren Acetylgruppen an Stickstoff gebunden sind. Die auch bei anderen Verseifungsmethoden beobachtete Tatsache, daß diese Art von Acetylverbindungen die Acetylgruppe sehr schwer abspalten, konnte auch bei dieser Methode wahrgenommen werden. Es läßt sich daher für diese Verbindungstypen keine universell geltende Arbeitsvorschrift, wie es bei den an Sauerstoff gebundenen Acetylgruppen der Fall war, angeben. Es bleibt daher vorläufig nichts anderes übrig, als eine überlange Verseifungsdauer in Kauf zu nehmen, um zu richtigen Ergebnissen zu gelangen.

Bei den bisher analysierten Substanzen genügte eine Verseifungsdauer von etwa 5 bis 6 Stunden.

Es hat sich ferner gezeigt, daß die Erhöhung der Konzentration an p-Toluolsulfosäure bei N-Acetyl-haltigen Substanzen notwendig ist. Während man bei Substanzen mit O-Acetylgruppen mit 50 mg p-Toluolsulfosäure das Auslangen findet, mußte bei Substanzen mit N-Acetylgruppen eine Menge von 400 mg verwendet werden. Außerdem bewährt sich hier Methylalkohol besser als Äthylalkohol. Zur Ausführung einer Bestimmung verfährt man daher in diesen Fällen folgendermaßen:

Zur eingewogenen Substanz werden 2 ccm Methylalkohol, der in 1 ccm 200 mg p-Toluolsulfosäure enthält, hinzugefügt. Danach erhitzt man unter Rückflußkühlung 5 bis 6 Stunden zum Sieden, wobei die Temperatur des Heizbades auf 85 bis 90° C gehalten wird. Das Abdestillieren des Ester-Alkohol-Gemisches sowie die übrige Ausführung bleiben die gleiche wie früher.

In Tabelle II sind einige der auf diese Weise erzielten Versuchsergebnisse zusammengestellt.

Der für die Bestimmung verwendete Äthyl- oder Methylalkohol muß vollkommen säurefrei sein. Er wird daher zunächst 30 Minuten unter Zugabe von etwa 15 g Kaliumhydroxyd auf 1 l Alkohol unter Rückflußkühlung gekocht und anschließend abdestilliert. Die Herstellung von absolutem Alkohol ist nicht notwendig.

Tabelle I.

Substanz in mg	Gesamt- verbrauch an $\frac{1}{50}$ n-NaOH in ccm	Verbrauch an $\frac{1}{100}$ n-HCl in ccm	CH <sub>3</sub> CO gef. in %	CH <sub>3</sub> CO ber. in %
<i>Hexacetylmannit</i>				
4,274	9,77	13,65	59,29	59,45
4,335	7,535	9,08	59,45	59,45
4,643	7,72	9,00	59,67	59,45
4,346	7,515	9,02	59,49	59,45
4,216	7,485	9,14	59,49	59,45
4,884	7,92	9,09	59,46	59,45
<i>Triacetylglucosan</i>				
5,445	7,42	9,19	44,64	44,80
5,437	7,44	9,17	45,18	44,80
5,576	7,49	9,175	44,79	44,80
5,484	7,44	9,175	44,76	44,80
5,147	7,285	9,23	44,64	44,80
5,264	7,365	9,23	44,95	44,80
5,491	7,42	9,12	44,82	44,80
5,055	7,29	9,31	44,85	44,80
<i>Pentacetylgalactose</i>				
5,028	7,75	9,07	55,02	55,13
4,599	7,45	8,98	55,38	55,13
4,709	7,57	9,11	55,09	55,13
4,410	7,355	9,065	55,07	55,13
4,210	7,285	9,16	55,29	55,13
4,411	7,375	9,10	55,11	55,13
<i>Hexacetyl-d-glucosido- glucosan</i>				
5,191	7,235	9,04	45,00	44,80
5,292	7,33	9,17	44,63	44,80
5,266	7,28	9,10	44,61	44,80
5,218	7,295	9,14	44,94	44,80
5,266	7,295	9,11	44,77	44,80
5,420	7,42	9,22	44,61	44,80
<i>Heptacetyl-d-glucose</i>				
3,900	7,39	9,25	61,00	61,18
3,924	7,425	9,27	61,18	61,18
3,895	7,41	9,29	61,08	61,18
3,773	7,37	9,39	61,00	61,18
3,730	7,355	9,40	61,24	61,18
<i>Diacetyl-benzyl- aceton-glucose</i>				
7,651	6,45	9,02	21,82	21,82
8,240	6,65	9,14	21,72	21,82
7,563	6,41	9,04	21,50	21,82
7,281	6,31	8,96	21,62	21,82
7,387	6,38	9,05	21,61	21,82

Substanz in mg	Gesamt- verbrauch an $\frac{1}{50}$ n-NaOH in ccm	Verbrauch an $\frac{1}{100}$ n-HCl in ccm	CH <sub>3</sub> CO gef. in %	CH <sub>3</sub> CO ber. in %
<i>Triacetyl-toluol- sulfo-methyl-gluco- sid</i>				
7,380	6,935	9,21	27,17	27,22
7,603	8,055	11,31	27,16	27,22
8,101	7,39	9,66	27,19	27,22
<i>Diacetyl-weinsäure- dimethyl-ester</i>				
6,262	7,03	9,26	32,98	32,83
6,272	7,03	9,28	32,79	32,83
<i>Isoeugenolacetat</i>				
8,680	6,93	9,705	20,60	20,87
8,637	6,95	9,69	20,97	20,87
8,556	6,92	9,72	20,72	20,87
8,596	6,95	9,77	20,67	20,87
8,177	6,93	9,92	20,73	20,87
8,202	6,945	9,945	20,69	20,87
<i>Silberacetat</i>				
7,819	7,415	10,16	25,70	25,78
7,447	6,775	9,10	25,71	25,78
7,477	6,78	9,11	25,60	25,78
9,516	7,415	9,165	25,61	25,78
9,661	7,47	9,165	25,71	25,78
9,507	7,435	9,155	25,86	25,78

### Die Anwendung von organischen Basenaustauschern bei der Acetylbestimmung.

Bei der Ausarbeitung der Acetylbestimmung schied die Anwendung von  $\frac{1}{100}$  n-Natronlauge aus, weil die Verseifung des Esters zu lange dauern würde. Die Verwendung von  $\frac{1}{50}$  n-Natronlauge bildete daher die äußerste Grenze.

Tabelle II a.

Substanz in mg	Gesamt- verbrauch an $\frac{1}{50}$ n-NaOH in ccm	Verbrauch an $\frac{1}{100}$ n-HCl in ccm	CH <sub>3</sub> CO gef. in %	CH <sub>3</sub> CO ber. in %
<i>Acetanilid</i>				
7,368	7,62	9,80	31,76	31,84
7,732	7,65	9,59	31,77	31,84
7,776	7,58	9,415	31,79	31,84
7,792	7,535	9,31	31,80	31,84
7,814	7,68	9,60	31,71	31,84

Tabelle II b.

Bei den folgenden Versuchen wurde zur Verseifung des Esters  $\frac{1}{2}$  n-Natronlauge verwendet. — Durch anschließende Behandlung mit dem Basenaustauscher wurde die Essigsäure mit  $\frac{1}{100}$  n-Natronlauge titriert.

Substanz in mg	Verbrauch an $\frac{1}{100}$ n-NaOH in cem	CH <sub>3</sub> CO gef. in %	CH <sub>3</sub> CO ber. in %
<i>Acetyl-o-Toluidin</i>			
8,912	5,96	28,78	28,85
8,880	5,905	28,60	28,85
8,496	5,715	28,94	28,85
<i>Phenacetin</i>			
8,746	4,865	23,93	24,02
8,758	4,925	24,19	24,02
8,758	4,88	23,97	24,02

Versuche, die zu dem hier beabsichtigten Zweck angestellt wurden und über die ich in einer vor kurzem durchgeführten Arbeit<sup>1</sup> berichtet habe, ließen die Möglichkeit erkennen, unter Benützung eines organischen Basenaustauschers eine konzentriertere Natron- oder Kalilauge zur Verseifung des Esters verwenden zu können.

Das Problem bestand darin, in einer alkalischen, Natriumacetat enthaltenden Lösung mit Hilfe eines wasserstoffionengesättigten organischen Austauschers die Alkalilauge zu neutralisieren und die Essigsäure aus dem Natriumacetat in Freiheit zu setzen. In dem nach der Austauscherbehandlung erhaltenen Filtrat würde dann die Essigsäure mit  $\frac{1}{100}$  n-Natronlauge titriert werden können.

Zweckdienliche Versuche, die zunächst mit wäßrigen Lösungen und anschließend mit alkalischen Lösungen von Natriumacetat ausgeführt wurden, brachten sehr schöne Ergebnisse.

Als Austauscher wurde wieder der bei den Vorversuchen erprobte „Wofatit-K“ verwendet. Ein Fortschritt konnte hierbei insofern erzielt werden, als durch Verkleinerung der Korngröße des Austauschers eine Beschleunigung des Ionenaustausches stattfindet. Der Hauptanteil der Körnung des zerkleinerten Austauschers fällt auf die Korngröße von 0,1 bis 0,3 mm.

Die Umsetzung mit diesem zerkleinerten Austauscher verlief nun wesentlich einfacher als früher. Der vollkommen säurefrei gewaschene Austauscher wird vor dem Gebrauch in einer Glassinternutsche abgesaugt und gelangt in feuchtem Zustand zur Anwendung. Zur Ausführung des

<sup>1</sup> E. Wiesenberger, Mikrochem. 30, 176 (1942).

Ionenaustausches wird das in 3 ccm Wasser gelöste Salz mit dem Austauscher versetzt, 10 Minuten unter öfterem Umschwenken stehengelassen und anschließend durch ein Filtrerröhrchen filtriert. Zur Umsetzung nimmt man so viel davon, als einer Menge von 1 bis 1,2 g des getrockneten Austauschers entspricht.

Ein Absaugen des Filtrats ist nicht nötig, wenn eine genügend weitporige Glasfritte benützt wird. Beim Eingießen der Lösung achte man darauf, daß der Austauscher größtenteils in das Filtrerröhrchen mit hineingelangt. Die Ausführung der Bestimmung wird in einem 50 ccm fassenden, mit Ausguß versehenen Erlenmeyerkölbchen durchgeführt.

Zum Auswaschen des Kölbchens benötigt man ungefähr 15 ccm Wasser, womit man in 7 bis 8 Portionen das Kölbcheninnere nachspült. Das Hauptfiltrat sowie sämtliche Waschwässer laufen aus dem Filtrerröhrchen in ein Quarz-Erlenmeyerkölbchen mit einem Inhalt von 100 ccm ab. Die Titration der Essigsäure erfolgt mit  $\frac{1}{100}$  n-Natronlauge, deren Hauptmenge man zur kalten Lösung zufließen läßt. In der Nähe des Umschlagpunktes unterbricht man die Natronlaugezugabe, läßt 5 Sekunden aufkochen und titriert in der Hitze zu Ende. Als Indikator werden 4 bis 5 Tropfen einer 1%igen alkoholischen Phenolphthaleinlösung benützt.

Die Ergebnisse der an Natriumacetat durchgeführten Versuche sind in Tabelle III zusammengestellt. Beim 7., 8., 9. und 10. Versuch wurde das Natriumacetat in 2 ccm Wasser gelöst und 1 ccm einer  $\frac{1}{2}$  n-Natronlauge zugesetzt. Der Natronlaugezusatz übte keinen Einfluß auf das Ergebnis aus, wenn man die oben angegebene Menge des angewandten Austauschers um ungefähr ein Drittel erhöhte.

Tabelle III.

Substanz in mg	Verbrauch an $\frac{1}{100}$ n-NaOH in ccm	CH <sub>3</sub> CO gef. in %	CH <sub>3</sub> CO ber. in %
<i>Natriumacetat</i>			
1. 7,696	5,67	31,70	31,62
2. 8,531	6,255	31,55	31,62
3. 8,475	6,23	31,62	31,62
4. 8,079	5,94	31,63	31,62
5. 7,485	5,485	31,53	31,62
6. 7,733	5,665	31,52	31,62
7. 7,718	5,68	31,66	31,62
8. 7,768	5,70	31,57	31,62
9. 7,666	5,62	31,54	31,62
10. 8,220	6,04	31,61	31,62

Bei den Versuchen 7, 8, 9 und 10 wurde zur Lösung des Natriumacetats 1 ccm einer  $\frac{1}{2}$  n-Natronlauge zugesetzt.

Aus diesen Versuchen war ersichtlich, daß sich bei der Acetylbestimmung durch Heranziehen eines Basenaustauschers die Verseifung des Esters mit einer konzentrierteren Natronlauge durchführen ließ, wobei die Essigsäure trotzdem mit einer  $\frac{1}{100}$  n-Natronlauge titriert werden konnte.

Die Ausführung der Acetylbestimmung erfuhr daher eine kleine, aber wesentliche Abänderung, die darin bestand, daß von nun an die Verseifung des Esters mit  $\frac{1}{2}$  n-Natronlauge an Stelle der  $\frac{1}{50}$  n-Natronlauge durchgeführt wurde. Eine genaue Einstellung der  $\frac{1}{2}$  n-Natronlauge ist nicht notwendig.

Es wird nun folgendermaßen verfahren:

Das Quarzkölbchen wird vor dem Anschalten an den Kühler *DK* mit 1 ccm  $\frac{1}{2}$  n-Natronlauge beschickt. Die Durchführung der Bestimmung erfolgt auf die bereits beschriebene Weise, lediglich die Verseifungsdauer des Esters verkürzt sich auf 10 Minuten.

Tabelle IV.

Substanz in mg	Verbrauch an $\frac{1}{100}$ n-NaOH in ccm	CH <sub>3</sub> CO gef. in %	CH <sub>3</sub> CO ber. in %
<i>Triacetylglucosan</i>			
5,235	5,46	44,87	44,80
5,359	5,59	44,88	44,80
5,250	5,475	44,87	44,80
5,285	5,50	44,78	44,80
5,425	5,655	44,85	44,80
5,322	5,565	44,99	44,80
5,288	5,525	44,95	44,80

Nach dieser Zeit wird das Quarzkölbchen *Qu* vom Kühler *DK* abgenommen, wobei alle hierzu nötigen und bereits geschilderten Maßnahmen berücksichtigt werden müssen. Nachdem der Alkohol abgedampft und das Flüssigkeitsvolumen auf etwa 3 ccm eingengt ist, kühlt man das Kölbchen unter dem Wasserstrahl ab und gibt soviel vom frisch gewaschenen und abgesaugten Austauscher hinzu, als der Menge von 1,5 g des getrockneten Austauschers entspricht.

Man läßt dann unter öfterem Umschwenken 10 Minuten stehen und filtriert die Lösung in der früher angegebenen Weise durch das Filterröhrchen in ein frisch vorbereitetes ausgedämpftes Quarzkölbchen. Daran schließt sich nun die Titration mit  $\frac{1}{100}$  n-Natronlauge. Auf diese Weise wurden einige der in Tabelle II sowie sämtliche in Tabelle IV angeführten Acetylwerte erhalten.

### Zusammenfassung.

1. Es wird ein kurzer Überblick über die bisher beschriebenen mikrochemischen Methoden zur Bestimmung der Acetylgruppen in organischen Verbindungen gegeben.

2. Erfahrungen, die bei der Ausführung der Acetylbestimmung nach *R. Kuhn* und *H. Roth* gemacht werden konnten, werden mitgeteilt.

3. Das von *K. Freudenberg* und *M. Harder* benützte Prinzip der Verseifung von Acetylderivaten mit p-Toluolsulfosäure bei gleichzeitiger Gegenwart von Alkohol wurde als Grundlage einer mikrochemischen Acetylbestimmung besonders geeignet befunden.

Die von *K. Freudenberg* und *E. Weber* angegebene, auf dem gleichen Prinzip fußende Mikromethode wurde einer Neubearbeitung unterzogen. Es gelang hierbei, einen Apparat zu schaffen, der sich durch seine leichte Handhabung und Bedienung auszeichnet, so daß die Ausführung der mikrochemischen Acetylbestimmung auch weniger geschulten Kräften bei kürzester Anlernzeit übertragen werden kann.

4. Die erzielten Ergebnisse sind leicht reproduzierbar und zeigen eine schöne Übereinstimmung mit den theoretischen Werten. Für die Güte der Methode spricht besonders ihre Eignung zur Bestimmung von Acetylgruppen in Kohlehydratderivaten.

5. Acetylgruppen, die an Stickstoff gebunden sind, sind sehr schwer abspaltbar und benötigen eine sehr lange Verseifungsdauer.

Bei Einhaltung einer Verseifungszeit von 5 bis 6 Stunden und unter Anwendung von 400 mg p-Toluolsulfosäure und Methylalkohol bei sonst gleichbleibender Ausführungsform wurden gute Resultate erhalten.

6. Es konnte gezeigt werden, daß die für quantitative Umsetzungen geeigneten organischen Basenaustauscher bei der Acetylbestimmung mit Erfolg verwendet werden können. Es gelingt so, die zur Verseifung des Esters benützte  $\frac{1}{50}$  n-Natronlauge durch eine  $\frac{1}{2}$  n-Natronlauge zu ersetzen, wodurch die Verseifungsdauer von einer Stunde auf 10 Minuten verkürzt werden konnte.

Die nach der Verseifung vorliegende, Natriumhydroxyd enthaltende Lösung von Natriumacetat wird mit dem Austauscher behandelt, wobei sämtliche Natriumionen gegen Wasserstoffionen ausgetauscht werden. Nach der Filtration durch ein Filterröhrchen enthält man schließlich eine Lösung von Essigsäure, die mit  $\frac{1}{100}$  n-Natronlauge titriert werden kann.

### Résumé (W).

1° On donne une courte vue d'ensemble des méthodes microchimiques parues jusqu'alors pour la détermination du groupe « acétyle » dans des combinaisons organiques.

2° Il est donné connaissance des expériences faites par *R. Kuhn* et *H. Roth* sur la détermination de l'« acétyle ».

3° Le principe de *K. Freudenberg* et *M. Harder*: saponification des dérivés

acétylés avec l'acide p-toluènesulfonique, en présence d'alcool, est particulièrement indiqué pour servir de base à une microdétermination du groupe « acétyle ».

4° Les résultats obtenus peuvent facilement être reproduits et montrent une bonne concordance avec les valeurs théoriques. Quant à l'utilité de la méthode, elle l'est spécialement pour la détermination du groupe « acétyle » dans les dérivés des hydrates de carbone.

5° Les groupes « acétyle », qui sont reliés à l'azote, se séparent difficilement et nécessitent une très longue durée de saponification.

Lorsqu'on fait durer la saponification pendant 5 à 6 heures, et qu'on emploie 400 mg d'acide p-toluènesulfonique et de l'alcool méthylique dans les mêmes conditions d'expérience, on obtient de bons résultats.

6° Il est démontré que l'on peut utiliser avec succès les « échangeurs de bases » (en allemand « Basenaustauscher ») pour des échanges quantitatifs dans les déterminations du groupe « acétyle ». On arrive ainsi à remplacer

la soude caustique  $\frac{n}{50}$  employée pour la saponification de l'ester, par une

soude caustique  $\frac{n}{2}$ ; de ce fait la durée de saponification est réduite d'une heure à 10 minutes.

La solution d'acétate de sodium contenant de l'hydroxyde de sodium qui reste après la saponification, est traitée avec l'« échangeur », de sorte que tous les ions sodium seront échangés contre les ions hydrogène. Après filtration, à travers un tube filtrant, on obtient finalement une solution d'acide

acétique qui peut être titrée avec une soude caustique  $\frac{n}{100}$ .