

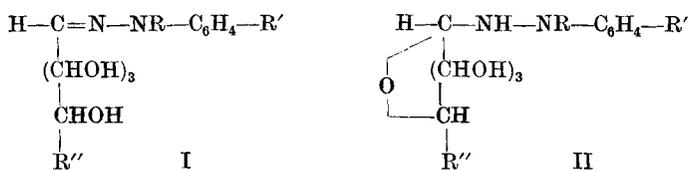
Quantitative Bestimmung von O- und N-Acetylgruppen in Zuckerhydrazonacetaten

Von HANS-HARTWIG STROH und HARTMUT LIEHR

Inhaltsübersicht

Durch systematische Untersuchung verschiedener Verseifungsmethoden wird ein Verfahren zur quantitativen Unterscheidung von O- und N-Acetylgruppen in Zuckerphenylhydrazonacetaten entwickelt. In Anwendung dieser Bestimmungsmethode auf die Acetate von Zucker- α -methyl-tolyl-hydrazonen wird für diese ausnahmslos eine acyclische Struktur nachgewiesen.

Zucker können mit Arylhydrazinen zu acyclischen Zuckerarylhydrazonen (Ia) und zu cyclischen Zuckerhydrazinoverbindungen (IIa) kondensieren (die Spannweite des Lactolringes ist willkürlich gewählt):



Ia, IIa: R, R' = H; Ib, IIb: R, R' = CH₃; R'' = H, CH₂OH.

Demnach sind bei Acetylierung von Zuckerhydrazonen mit verschiedener Struktur unter milden Bedingungen strukturell unterschiedliche Hydrazonacetate zu erwarten. Darüber hinaus bestehen theoretisch für die Verteilung der Acylgruppen z. B. in einem acetylierten Hexosephenylhydrazon folgende Möglichkeiten:

Acyclische Form

- (a) 5 O-Acylgruppen,
- (b) 5 O-Acylgruppen, 1 N-Acylgruppe (α -N-Atom).

Cyclische Form

- (c) 4 O-Acylgruppen,
- (d) 4 O-Acylgruppen, 1 N-Acylgruppe (α -N-Atom)
- (e) 4 O-Acylgruppen, 2 N-Acylgruppen (α - und β -N-Atom).

Gegenwärtig sind aber nur die Acetate der cyclischen („ α “) und acyclischen Form („ β “) des D-Glucose-phenyl-hydrazons¹⁾, deren Struktur mittels der Formazanreaktion bestätigt wurde²⁾, und des D-Xylose-2,4-dinitrophenyl-hydrazons³⁾ bekannt. Demnach unterscheiden sich die Ketten (5 O-Acyle)- und Ringform (4 O-Acyle, 1 N-Acyl) der erstgenannten Acetate bei gleicher Bruttozusammensetzung in der Verknüpfung der Acylreste, die der letztgenannten in der Anzahl der O-Acetylgruppen (Tetra- bzw. Triacetat). Eine Verteilung der Acylgruppen in acetylierten Zuckerhydrazonen nach (b) und (e) ist bisher nicht aufgefunden worden.

Da, wie am Beispiel der beiden Glucose-phenylhydrazonacetate ersichtlich ist, die Kenntnis des Gesamtacetylgehaltes keine Aussagen über die Struktur des Hydrazonacetates zuläßt, prüften wir die gebräuchlichen Verfahren zur quantitativen Acetylgruppenbestimmung⁴⁻⁷⁾ auf ihre Eignung zur Unterscheidung zwischen O- und N-Acetylgruppen. Als Modellsubstanzen dienten Acetanilid, α -Acetyl-phenyl-hydrazin⁸⁾, β -Acetyl-phenylhydrazin⁹⁾, N-Acetyl-hydrazin, β -Pentaacetyl-D-galactose¹⁰⁾, Hexaacetyl-D-mannit¹¹⁾, O-Acetyl- β -naphthol¹²⁾, D-Galactose-phenylhydrazon-pentaacetat¹³⁾, D-Mannose-phenylhydrazon-pentaacetat¹⁴⁾ und die Pentaacetate der D-Glucosephenylhydrazone, Form „ α “¹⁵⁾ und Form „ β “¹⁾.

Wie die Untersuchungen ergaben, werden sowohl Acetanilid, α - und β -Acetylphenylhydrazin als auch Pentaacetyl-D-galactose und Hexaacetyl-D-mannit bereits durch 15minütiges Erhitzen mit 50proz. Schwefelsäure vollständig verseift. Dagegen ist ein Unterschied im Verseifungsgrad von N- und O-Acetylgruppen bei Hydrolyse mit 0,05 n Schwefelsäure in der Siedehitze

1) R. BEHREND u. W. REINSBERG, Liebigs Ann. Chem. **377**, 189 (1910).

2) L. MESTER u. A. MAJOR, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4297 (1955).

3) A. GERECS, Tetrahedron **19**, 1455 (1963).

4) R. BENEDICT u. F. ULZER, Mh. Chem. **8**, 41 (1887).

5) R. KUHN u. H. ROTH, Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1274 (1933).

6) H. R. MEYER u. H. MEYER, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 2965 (1895).

7) R. MEYER u. E. HARTMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 3956 (1905).

8) R. BEHREND u. W. REINSBERG, Liebigs Ann. Chem. **377**, 207 (1910).

9) E. FISCHER, Liebigs Ann. Chem. **190**, 129 (1877).

10) E. ERWIG u. W. KOENIGS, Ber. dtsh. chem. Ges. **22**, 2207 (1889); A. HOFMANN, Liebigs Ann. Chem. **366**, 311 (1909).

11) E. PACSU u. F. V. RICH, J. Amer. chem. Soc. **55**, 3018 (1933); T. S. PATTERSON u. A. R. TODD, J. chem. Soc. [London] **1929**, 2876.

12) L. SCHAEFFER, Liebigs Ann. Chem. **152**, 287 (1869).

13) A. HOFMANN, Liebigs Ann. Chem. **366**, 319 (1909).

14) B. N. STEPANENKO u. V. A. IGNATYUK-MAISTRENKO, Doklady Akad. Nauk UdSSR **73**, 1251 (1950); A. HOFMANN, Liebigs Ann. Chem. **366**, 277 (1909).

15) A. HOFMANN, Liebigs Ann. Chem. **366**, 307 (1909); R. BEHREND u. W. REINSBERG, Liebigs Ann. Chem. **377**, 209 (1910).

über 60 Minuten festzustellen. Während in dem genannten Zeitraum Pentaacetyl-D-galactose zu $36,2 \pm 1,2\%$ hydrolysiert wird, erfolgt die Verseifung von Acetanilid nur zu $12,2 \pm 0,4\%$.

Aus den Verseifungsgraden der Modellsubstanzen läßt sich der hypothetische Verseifungsgrad (V_{Hy}) eines Zuckerhydrazoneacetats nach folgender Formel annähernd berechnen:

$$V_{Hy} = \frac{n_O \cdot V_O + n_N \cdot V_N}{n_O + n_N},$$

worin n_O und n_N die Anzahl der O- bzw. N-Acetylgruppen im Hydrazoneacetat sowie V_O und V_N die Verseifungsgrade der O- bzw. N-Acetylverbindung bedeuten. Für ein cyclisches Hexose-phenylhydrazone-pentaacetat mit 1 N- und 4 O-Acetylgruppen würde

$$V_{Hy} = \frac{4 \cdot 36,2 + 1 \cdot 12,2}{5} = 31,4 \pm 1,04\%$$

betragen. Ein acyclisches Hexose-phenylhydrazone-pentaacetat mit 5 O-Acetylgruppen ($n_N = 0$) ergäbe einen Verseifungsgrad von $36,2 \pm 1,2\%$. Unter Einbeziehung der Fehlergrenzen beträgt die Differenz zwischen den Verseifungsgraden beider Hydrazoneacetate nur 2,6%, die für eine Unterscheidung zwischen beiden Verbindungen zu klein ist.

Günstiger liegen die Verhältnisse, wenn nach Hydrolyse des Acetats mit 0,05 n Schwefelsäure die abgespaltene Essigsäure nicht destillativ abgetrennt, sondern direkt im Reaktionsgemisch durch Titration mit 0,1 n Natronlauge bestimmt wird. Hier betragen die Verseifungsgrade für Acetanilid $32,95 \pm 0,39\%$ und für Pentaacetyl-D-galactose $82,94 \pm 0,48\%$, die beträchtlich höher sind als nach dem vorherigen Verfahren (offensichtlich erfolgt die destillative Abtrennung der Essigsäure aus dem Hydrolysen-gemisch nicht quantitativ). Die sich aus den zuletzt angeführten Werten ergebenden theoretischen Verseifungsgrade für ein acyclisches ($82,94 \pm 0,48\%$) und ein cyclisches Hexosephenylhydrazone-pentaacetat ($72,96 \pm 0,46\%$) zeigen eine Differenz von mindestens 9%, die für eine Unterscheidung zwischen beiden Acetaten ausreichen dürfte.

Führt man die Hydrolyse der Acetate mit siedender 0,02 n wäßrig-äthanolischer Natronlauge über 7 Minuten durch, so werden N-Acetylverbindungen nur zu 0–6%, O-Acetylverbindungen dagegen vollständig verseift (vgl. Tab. 1). Die quantitative Ermittlung der abgespaltenen Essigsäure erfolgt durch Titration der unverbrauchten Natronlauge mit 0,1 n Schwefelsäure.

Wie aus Tab. 2 ersichtlich ist, ergibt die Acetylbestimmung nach diesem Verfahren für die Phenylhydrazoneacetate der D-Mannose, D-Galactose und D-Glucose (Form β) 5 O-Acetylgruppen pro Mol, während im cyclischen Glucosephenylhydrazoneacetat nur 4 O-Acetylgruppen nachweisbar sind. Die

Totalhydrolyse des letztgenannten Acetats mit 50proz. Schwefelsäure über 60 Minuten weist aber insgesamt 5 Acetylgruppen pro Mol aus, so daß in dieser Verbindung eine N-Acyl- und 4 O-Acylgruppen vorliegen. Danach besitzen in Übereinstimmung mit den Resultaten anderer Autoren¹⁾²⁾ die Phenylhydrazonacetate der D-Mannose, D-Galactose und D-Glucose (Form β) acyclische und das der D-Glucose (Form α) cyclische Struktur. Mit diesen Ergebnissen wird die Eignung der beschriebenen Methode zur Unterscheidung von O- und N-Acetylgruppen in Zuckerhydrazonacetaten bestätigt.

Tabelle 1
Hydrolyse von N- und O-Acetylverbindungen mit
0,02 n wäßrig-äthanolischer Natronlauge

Verbindung	Acetylgehalt		Verseifungsgrad %
	ber. %	gef. *) %	
Acetanilid	31,9	0	0
Acetylhydrazin	58,1	1,8	3,3
α -Acetylphenylhydrazin	28,7	0,6	2,2
β -Acetylphenylhydrazin	28,7	1,6	5,6
Hexaacetyl-D-mannit	59,5	59,4	99,8
Pentaaetyl-D-galactose	55,1	54,8	99,4
O-Acetyl- β -naphthol	23,1	22,8	98,8

*) Mittelwerte aus 3 Bestimmungen.

Tabelle 2
Verseifung von Hexosephenylhydrazonacetaten mit 0,02 n wäßrig-äthanolischer Natronlauge

Hydrazonacetat	Acetylgehalt				Hydrolyse mit 50proz. Schwefelsäure (60 Min.) %*)
	Gesamt %	O-Acyl %	N-Acyl %	gef. *) %	
cyclisches D-Glucose-phenylhydrazon-pentaaacetat	44,8	35,9	8,9	35,7	44,4
acyclisches D-Glucose-phenylhydrazon-pentaaacetat	44,8	44,8	—	44,9	44,6
D-Galactose-phenylhydrazon-pentaaacetat	44,8	44,8	—	44,5	44,7
D-Mannose-phenylhydrazon-pentaaacetat	44,8	44,8	—	44,6	44,4

*) Mittelwerte aus 3 Bestimmungen.

Bei der Kondensation von Zuckern mit den isomeren α -Methyl-tolylhydrazinen sind ebenfalls Hydrazone mit acyclischer (Ib) oder cyclischer Struktur (IIb) zu erwarten. Bisher ist es jedoch nicht gelungen, aus den gleichen Ausgangsstoffen zwei strukturell verschiedene Hydrazone zu erhalten bzw. die Konstitution der isolierten Kondensationsprodukte zu klären¹⁶⁾17). Das veranlaßte uns, die nach Acetylierung der Zuckerhydrazone resultierenden Hydrazonacetate zu untersuchen.

Die Ketten- und Ringform der Zucker-methyl-tolylhydrizonacetate können sich einerseits in der Anzahl der O-Acetylgruppen (Verteilung a und c) unterscheiden. Andererseits ist — allerdings mit geringer Wahrscheinlichkeit — im cyclischen Hydrizonacetat neben der Veresterung der alkoholischen OH-Gruppen eine Acylierung am β -N-Atom denkbar, so daß Ring- und Kettenform des Hydrizonacetats bei gleichem prozentualen Acetylgehalt nur Unterschiede in der Verknüpfung der Acylgruppen aufweisen. Da eine N-Acylierung nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann, führten wir die Acetylbestimmung an diesen Hydrizonacetaten mit der zuvor beschriebenen Methode durch.

Die für die Gewinnung der Zucker-methyl-tolylhydrizonacetate benötigten Zuckerhydrazone wurden nach bekannten Verfahren¹⁶⁾17) dargestellt. Dabei gelang es, D-Xylose- α -methyl-m-tolylhydrizon und D-Glucose- α -methyl-o-tolylhydrizon erstmalig in reiner Form zu erhalten. Die Acetylierung der Zucker-methyl-tolylhydrazone erfolgte mit Acetanhydrid in Pyridin bei -10° , um eine mögliche Strukturumwandlung während der Reaktion weitgehend zu verhindern. In keinem Fall konnten 2 Formen eines Hydrizonacetates isoliert werden, selbst die nicht kristallisierenden Hydrizonacetate werden durch die Analysenwerte als einheitliche Substanzen ausgewiesen.

Aus Tab. 3 ist zu ersehen, daß die Acetylbestimmung der α -Methyl-(o-, m-, p-)-tolylhydrizonacetate der D-Galactose, D-Mannose, D-Glucose, L-Arabinose und D-Xylose nach 7minütiger Hydrolyse mit 0,02 n wäßrig-äthanolischer Natronlauge für alle Verbindungen eine vollständige Verseifung ergab. Da demnach in den Hydrizonacetaten der Hexosen 5 O-Acetylgruppen und in denen der Pentosen 4 O-Acetylgruppen vorliegen, muß für alle untersuchten Acetate eine acyclische Struktur angenommen werden. Die offenkettige Form der α -Methyl-p-tolylhydrizonacetate der D-Galactose und L-Arabinose wurde bereits in früheren Untersuchungen durch deren Identität mit den aus α -Methyl-p-tolylhydrazin und Pentaacetyl-al-D-galac-

¹⁶⁾ H.-H. STROH, Chem. Ber. **90**, 352 (1957).

¹⁷⁾ H.-H. STROH u. B. IHLO, Chem. Ber. **96**, 658 (1963).

Tabelle 3
 Physikalische Daten und Analyseergebnisse der Zucker- α -methyl-tolyldiazonacetate

Verbindung	Kristallform (Methanol)	Ausbeute in % d. Th.	Schmp. °C	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Elementaranalyse			Acetylgehalt in % *
					C	H	N	
α -Methyl-p-tolyldiazon-pentaacetate								
D-Galactose	Blättchen	45	149	$C_{24}H_{32}N_2O_{10}$ (508,5)	ber. 56,66 gef. 56,95 gef. 56,83	6,35 6,25 6,54	5,50 5,83 5,72	ber. 42,3 gef. 42,4 gef. 43,3
D-Mannose	Blättchen	35	87	$C_{24}H_{32}N_2O_{10}$ (508,5)				
D-Glucose	amorph	24	—	$C_{24}H_{32}N_2O_{10}$ (508,5)	gef. 56,22	6,42	5,91	gef. 42,1
α -Methyl-p-tolyldiazon-tetraacetate								
L-Arabinose	Nadeln	43	94	$C_{21}H_{28}N_2O_8$ (436,5)	ber. 57,77 gef. 57,86 gef. 57,81	6,46 6,56 6,47	6,42 6,79 6,57	ber. 39,5 gef. 39,4 gef. 40,5
D-Xylose	amorph	26	—	$C_{21}H_{28}N_2O_8$ (436,5)				
α -Methyl-m-tolyldiazon-pentaacetate								
D-Galactose	Blättchen	54	120	$C_{24}H_{32}N_2O_{10}$ (508,5)	ber. 56,66 gef. 56,38 gef. 56,37	6,35 6,37 6,61	5,50 5,69 5,80	ber. 42,3 gef. 42,2 gef. 42,2
D-Mannose	amorph	28	—	$C_{24}H_{32}N_2O_{10}$ (508,5)				
D-Glucose	Blättchen	31	104	$C_{24}H_{32}N_2O_{10}$ (508,5)	gef. 56,95	6,63	5,52	gef. 42,2
α -Methyl-m-tolyldiazon-tetraacetate								
L-Arabinose	Nadeln	28	106	$C_{21}H_{28}N_2O_8$ (436,5)	ber. 57,77 gef. 57,71 gef. 57,52	6,46 6,51 6,53	6,42 6,76 6,61	ber. 39,5 gef. 39,6 gef. 40,1
D-Xylose	Sirup	53	—	$C_{21}H_{28}N_2O_8$ (436,5)				

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Verbindung	Kristallform (Methanol)	Ausbeute in % d. Th.	Schmp. °C	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Elementaranalyse	Acetylgehalt in % *)		
					C	H	N	
α -Methyl-o-tolylhydrazon-pentaaacetate								
D-Galactose	Blättchen	38	117	$C_{24}H_{32}N_2O_{10}$ (508,5)	ber. 56,66 gef. 56,87	6,35 6,46	5,50 5,42	ber. 42,3 gef. 42,4
D-Mannose	Sirup	21	—	$C_{24}H_{32}N_2O_{10}$ (508,5)	gef. 57,13	6,57	5,61	gef. 43,1
D-Glucose	Sirup	22	—	$C_{24}H_{32}N_2O_{10}$ (508,5)	gef. 56,39	6,37	5,83	gef. 42,9
α -Methyl-o-tolylhydrazon-tetraacetate								
L-Arabinose	Nadeln	33	71—72	$C_{21}H_{28}N_2O_8$ (436,5)	ber. 57,77 gef. 57,38	6,46 6,65	6,42 6,78	ber. 39,5 gef. 39,6
D-Xylose	Sirup	19	—	$C_{21}H_{28}N_2O_8$ (436,5)	gef. 57,52	6,71	6,29	gef. 39,2

*) Mittelwerte aus 5 Bestimmungen.

tose bzw. Tetraacetyl-al-L-arabinose erhältlichen Produkten nachgewiesen¹⁸⁾).

Da nach Untersuchungen verschiedener Autoren¹⁾³⁾ eine Isomerisierung der Zuckerhydrazone während der Acetylierung unter milden Bedingungen nicht völlig auszuschließen ist, lassen sich aus den an den Aldose-methyltolylhydrazon-acetaten ermittelten Ergebnissen keine Rückschlüsse auf die Konstitution der unveresterten Hydrazone ziehen.

Beschreibung der Versuche

D-Glucose- α -methyl-o-tolyhydrazon

0,025 Mol D-Glucose und 0,0375 Mol α -Methyl-o-tolyhydrazin¹⁸⁾ werden in 70 ml Äthanol 60 Minuten auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum nimmt man den verbleibenden Sirup in siedendem Isobutanol auf und trennt den ungelösten Zucker ab. Das sich aus der erkaltenden alkoholischen Lösung kristallin abscheidende Hydrazon wird aus Benzol umkristallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 58–60°, Ausbeute 32% d. Th.

$C_{14}H_{22}N_2O_5$ (298,2) ber.: C 56,33; H 7,44; N 9,38;
gef.: C 56,66; H 7,67; N 9,53.

D-Xylose- α -methyl-m-tolyhydrazon

Dargestellt wie die vorstehende Verbindung. Im Unterschied dazu wird die Isobutanol-lösung nach Abtrennung des ungelösten Zuckers im Vakuum zur Sirupkonsistenz eingeeengt und der verbleibende Rückstand durch wiederholtes Verreiben mit absolutem Äther zum Erstarren gebracht. Farblose Blättchen (Benzol) vom Schmp. 68–69°. Ausbeute 28% d. Th.

$C_{13}H_{20}N_2O_4$ (268,2) ber.: C 58,12; H 7,53; N 10,44;
gef.: C 57,89; H 7,60; N 10,86.

Acetylierung der Zucker-methyl-tolyhydrazone

Man löst ein Gewichtsteil Zucker- α -methyl-tolyhydrazon unter kräftigem Rühren in einem auf -10° gekühlten Gemisch von 3 Gewichtsteilen Acetanhydrid und 5 Gewichtsteilen über KOH getrocknetem Pyridin und bewahrt die Lösung 4 Tage bei dieser Temperatur auf. Danach gießt man das Reaktionsgemisch in das 7fache Volumen Eiswasser, wobei sich ein hellgelber Sirup abscheidet, der beim Durchkneten entweder kristallisiert (bei 8 der dargestellten Acetate) oder eine zähflüssige Masse bildet. Nach Dekantieren des Wassers wird der Rückstand nacheinander mit Wasser, mit 4proz. Salzsäure und wieder mit Wasser gewaschen. Die kristallinen Acetate werden aus Methanol umkristallisiert.

Die sirupösen Acetylierungsprodukte nimmt man in Äther auf und trocknet die ätherischen Lösungen mit Natriumsulfat. Nach dem Verdampfen des Äthers im Vakuum werden die Rückstände längere Zeit im Vakuumexsikkator über KOH zur Trocknung aufbewahrt. Da alle Versuche diese Acetate zur Kristallisation zu bringen scheiterten, wurden sie in der vorliegenden Form analysiert und zur Acetylbestimmung eingesetzt.

Die wichtigsten Daten sowie Analysenergebnisse der erhaltenen Verbindungen zeigt Tab. 3.

¹⁸⁾ H.-H. STROH, Chem. Ber. **91**, 2646 (1958).

Acetylbestimmung

Hydrolyse mit 50proz. Schwefelsäure

Die zu untersuchenden Substanzen werden nach dem Verfahren von R. KUHN und H. RORR⁵⁾ mit 50proz. Schwefelsäure 15 Minuten unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Danach wird die entstandene Essigsäure abdestilliert und mit 0,1 n Natronlauge titriert. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tabelle 4
Hydrolyse von N- und O-Acetataten mit 50proz. Schwefelsäure

Acetylverbindung	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Acetylgehalt in %		Verseifungsgrad in %
		ber.	gef. *)	
Acetanilid	C ₈ H ₉ NO (135,2)	31,9	31,9	100
α-Acetyl-phenylhydrazin	C ₈ H ₁₀ N ₂ O (150,2)	28,7	28,5	99,4
β-Acetyl-phenylhydrazin	C ₈ H ₁₀ N ₂ O (150,2)	28,7	28,6	99,7
Pentaacetyl-D-galactose	C ₁₆ H ₂₂ O ₁₁ (390,3)	55,1	55,2	100,2
Hexaacetyl-D-mannit	C ₁₈ H ₂₆ O ₁₂ (434,4)	59,5	59,4	99,8

*) Mittelwerte aus 5 Bestimmungen.

Verseifung mit 0,05 n Schwefelsäure

Methode A: Man kocht die Proben der Acetate mit 40 ml 0,05 n Schwefelsäure 60 Minuten unter Rückfluß und destilliert anschließend die Essigsäure innerhalb 15 Minuten ab, wobei entsprechend der Destillationsgeschwindigkeit das Volumen im Destillationskolben durch Zutropfen von destilliertem Wasser konstant gehalten wird. Darauf titriert man die Essigsäure in der Vorlage mit 0,1 n Natronlauge gegen Phenolphthalein.

Die Einwaage der Substanz wird so bemessen, daß 6–10 ml 0,1 n Lauge zur Titration verbraucht werden.

Methode B: Die Verseifung der Proben erfolgt analog Methode A in einem 250 ml-Rundkolben. Danach spült man die im Rückflußkühler haftenden Flüssigkeitstropfen mit

Tabelle 5
Verseifung von Pentaacetyl-D-galactose und Acetanilid mit 0,05 n Schwefelsäure

Acetylverbindung	Bestimmungsmethode	Acetylgehalt in %		Verseifungsgrad %
		ber.	gef.	
Pentaacetyl-D-galactose	A	55,1	19,3–20,6	36,2 ± 1,2
	B	55,1	45,4–45,6	82,9 ± 0,5
Acetanilid	A	31,9	3,8–4,0	12,2 ± 0,4
	B	31,9	10,4–10,6	32,9 ± 0,4

destilliertem Wasser in den Reaktionskolben, kühlt diesen unter fließendem Wasser rasch ab und titriert mit 0,1 n Natronlauge gegen Phenolphthalein. Die von der Essigsäure verbrauchte Anzahl ml 0,1 n Natronlauge ergibt sich aus dem Gesamtverbrauch abzüglich der für die Neutralisation der vorgelegten Schwefelsäure äquivalenten Menge an 0,1 n Lauge.

In Tab. 5 sind die nach beiden Methoden erhaltenen Resultate (Mittelwerte von 10 Bestimmungen) zusammengestellt.

Hydrolyse mit 0,02 n wäßrig-äthanolischer Natronlauge

In einen mehrfach mit alkoholischer Natronlauge ausgekochten 250 ml-Rundkolben wägt man so viel Substanz ein, daß bei vollständiger Verseifung des Acetats 3—6 ml der vorgelegten 0,1 n Natronlauge von der freigesetzten Essigsäure neutralisiert werden. Nach Zugabe von 40 ml 95proz. Äthanol (über KOH destilliert) und 10 ml wäßriger 0,1 n Natronlauge erhitzt man den Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler rasch in einem Babotrichter und hält das Reaktionsgemisch mit kleiner Flamme 7 Minuten im Sieden. Anschließend wird die im Kühler haftende Flüssigkeit mit wenig destilliertem Wasser in das Hydrolysen-gemisch gespült, der Kolben unter fließendem Wasser schnell abgekühlt und die unverbrauchte Lauge mit 0,1 n Schwefelsäure gegen Phenolphthalein zurücktitriert. Der Acetylgehalt der untersuchten Verbindung errechnet sich aus der Differenz an ml vorgelegter und unverbrauchter 0,1 n Natronlauge. Zur Vermeidung von Fehlern (Glas, Carbonat) ist in Blindversuchen unter analogen Bedingungen der Titer der zur Bestimmung verwendeten Natronlauge zu ermitteln.

Die mit dieser Methode erzielten Ergebnisse sind in den Tabellen 2—4 aufgeführt.

Potsdam-Sanssouci, Institut für Organische Chemie der Pädagogischen Hochschule Potsdam.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Mai 1964.