

Fraction	Spec. Gewicht	Brechungsindex für Natriumlicht	Mol.-Refr.
129—131.5°	0.9513 ($\begin{smallmatrix} 180 \\ 40 \end{smallmatrix}$)	1.5182 (18°)	56.71
129—130°	0.9538 ($\begin{smallmatrix} 150 \\ 40 \end{smallmatrix}$)	1.5196 (15°)	56.70
130—131.5°	0.9561 ($\begin{smallmatrix} 170 \\ 40 \end{smallmatrix}$)	1.5186 (17°)	56.47

Ein Versuch zur Spaltung des β -Isoxylitons mit concentrirter Ameisensäure zeigte, dass aus 14 g Keton und dem gleichen Volumen concentrirter Ameisensäure bei 30-stündigem Kochen neben Verharzungsproducten die Hauptmenge des Ketons unverändert zurückgewonnen wird. Aceton und Isoacetophoron liessen sich nicht nachweisen.

Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass das in der vorigen Abhandlung von Knoevenagel und Schwartz beschriebene Keton $C_{12}H_{18}O$, das Isobutenyldimethylcyclohexanon, mit den beiden durch alkalische Condensation aus Aceton entstehenden Ketonen gleicher Zusammensetzung, den α - und β -Isoxylitonen, nicht identisch ist.

Es blieb nun noch die, freilich nach der vorliegenden Untersuchung wenig wahrscheinliche Möglichkeit, dass das durch Condensation mittels Salzsäure entstehende Keton $C_{12}H_{18}O$ von Pinner mit einem der beschriebenen identisch ist. Diese Frage wird durch die folgende Abhandlung von Knoevenagel und Beer beantwortet, die zeigt, dass auch dieses Xyliton von den drei bis jetzt beschriebenen Ketonen gleicher Zusammensetzung verschieden ist. Dort ist auch eine tabellarische Zusammenstellung der hauptsächlichsten Eigenschaften der vier isomeren Ketone gegeben.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

548. E. Knoevenagel und Hans Beer: Ueber die höhermolekularen Condensationsproducte des Acetons. (Saure Condensation des Acetons.)

(Eingegangen am 18. Juni 1906.)

Im Anschluss an die vorstehende Mittheilung soll im Folgenden eine Untersuchung über die durch Einwirkung von Salzsäure auf Aceton entstehenden höhermolekularen Condensationsproducte, insbesondere über das von Pinner beschriebene Xyliton, $C_{12}H_{18}O$, mitgetheilt werden, welche die Verschiedenheit dieses Ketons von dem α - und β -Isoxyliton, sowie von dem Isobutenyldimethylcyclohexanon (siehe die beiden voranstehenden Abhandlungen) beweist.

Zu dieser Untersuchung wurden uns von der chemischen Fabrik C. A. F. Kahlbaum in Berlin in bereitwilligster Weise »Kolbenrückstände von Phoron« zur Verfügung gestellt, wofür wir an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen. Diese Rückstände waren ein schwarzes, zähflüssiges, neutral reagirendes Oel.

Sie wurden zuerst in Portionen von je 150 g bei 20 mm Druck destillirt. Hierbei wurden folgende Fractionen aufgefangen:

1. 25—66° je 12 g, 2. 60—109° je 17 g, 3. 109—143° je 20 g,
4. 143—164° je 23 g, 5. 164—200° je 17 g.

Im Ganzen wurden so aus 952 g Rückständen als Summe der 5 Fractionen 534 g Oel und etwa 400 g fester, harziger Rückstand erhalten.

Das gewonnene Oel wurde nun unter Anwendung von Glasperlenaufsätzen wiederholt im Vacuum fractionirt. Bei der neunten Fractionirung wurden die unter 105° bei 11 mm Druck siedenden Fractionen ausgeschaltet. Nach der 34. Fractionirung wurden schliesslich folgende Körper I—IV von den angegebenen Siedepunkten bei 11 mm Druck erhalten, wobei die zwischenliegenden Fractionen immer kleiner geworden waren.

Körper I.	Körper II (Xyliton).
Sdp. 120—121°: 6 g,	Sdp. 127—128°: 14 g,
» 121—122°: 5 ».	» 128—129°: 3 ».
Körper III.	Körper IV.
Sdp. 137—138 ¹⁾ : 12 g,	Sdp. 141—142°: 14 g,
» 138—139°: 4 g.	» 142—144°: 4 ».

Die Körper I und II sind ziemlich leichtflüssig, hellgelb, riechen schwach nach Geraniumöl und erinnern bei höherer Temperatur im Geruch auch an Campher.

Die Körper III und IV sind zähflüssig und dunkelgelb gefärbt.

Gleichzeitig mit den besprochenen, in die Körper I—IV zerlegten »Kolbenrückständen von Phoron« wurde uns von der Firma C. A. F. Kahlbaum, Berlin, noch ein zweites Präparat, bezeichnet mit »Rückstände von Phoron«, zugesandt, das augenfällig andere Eigenschaften hatte und auch keine Spur der Körper I—IV enthielt; dagegen gelang es, zwei Kohlenwasserstoffe V und VI daraus zu isoliren.

Diese »Rückstände von Phoron« reagirten neutral, waren sehr zähflüssig und konnten ohne Erwärmung kaum umgefüllt werden. Wegen zu starken Schäumens liessen sie sich weder im Vacuum, noch bei gewöhnlichem Druck destilliren. Eine Zerlegung gelang aber durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf, dessen Temperatur

¹⁾ Die Siedepunkte wurden bei dem Körper III umgerechnet aus den zuletzt bei 14 mm Druck beobachteten 142—143°, bezw. 143—144°.

anfangs 125° betrug und im Verlaufe der Destillation allmählich auf 160° gesteigert wurde. Der Destillationskolben war dabei in ein Oelbad gesenkt, dessen Temperatur stets etwa 10° höher gehalten wurde als die des Wasserdampfes.

Aus je 300 g Harz erhielten wir so 30—35 g gelb gefärbtes Oel. Im ganzen wurden aus etwa 3 kg Rohmaterial 300 g Oel gewonnen.

Das mit Natriumsulfat getrocknete Oel wurde bei 11 mm Druck fractionirt destillirt, wobei die Dämpfe eine 20 cm lange Glasperlenschicht passiren mussten. Zunächst wurden 6 Hauptfractionen von 90—175° ansteigend aufgefangen. Niedriger siedende Fractionen fehlten hier vollständig. Nachdem die ganze Masse 18 Mal fractionirt war, wurden schliesslich 2 scharfsiedende Körper erhalten, die folgende Siedepunkte zeigten und den Analysen nach (ca. 2 pCt. Sauerstoff enthaltend) aus unreinen Kohlenwasserstoffen bestanden.

Körper V	}	Sdp. 128—129° [10 mm] — 18 g
		» 129—130° [10 mm] — 10 g
Körper VI	}	Sdp. 140—141° [10 mm] — 10 g
		» 141—142° [10 mm] — 2 g

Ihre Reingewinnung gelang am besten mit Hülfe von Natriumbisulfitlauge auf folgende Weise.

14 g des bei 128—129° (10 mm) siedenden Körpers V wurden mit 70 g käuflicher Natriumbisulfitlauge (etwa 36-proc.) 2 Tage lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt und darauf noch einige Zeit am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die Bisulfitlösung hatte sich ein wenig dunkel gefärbt. Das zurückbleibende Oel gab bei der Destillation 9 g eines farblosen Körpers V, der bei 10 mm Druck zwischen 127—128° siedete.

Analog wurden 10 g des Körpers VI vom Sdp. 140—142° (10 mm) mit Bisulfitlauge behandelt. Hieraus wurden 6 g des gereinigten Körpers VI vom Sdp. 140—141° erhalten.

Eine Reinigung der Körper V und VI mit syrupöser Phosphorsäure oder mit salzsaurem Semicarbazid ist ebenfalls möglich, erwies sich aber als weniger zweckmässig.

Körper V und VI sind stark lichtbrechende, fast farblose Oele, die einen schwachen Geruch besitzen.

Zusammensetzung und Eigenschaften der Körper I—VI. Analysezahlen.

Körper I: 0.1085 g Sbst.: 0.3042 g CO₂, 0.0972 g H₂O. — 0.1335 g Sbst.: 0.3755 g CO₂, 0.1192 g H₂O. — 0.1546 g Sbst.: 0.4342 g CO₂, 0.1415 g H₂O.

Körper II: 0.1283 g Sbst.: 0.3789 g CO₂, 0.1176 g H₂O. — 0.1066 g Sbst.: 0.3142 g CO₂, 0.0958 g H₂O. — 0.1538 g Sbst.: 0.4540 g CO₂, 0.1388 g H₂O.

Körper III: 0.1298 g Sbst.: 0.4025 g CO₂, 0.1129 g H₂O. — 0.0988 g Sbst.: 0.3062 g CO₂, 0.0840 g H₂O.

Körper	Sdp.	Procentische Zusammensetzung Ber. für Gef.	Spec. Gew. $d_{4}^{16^{\circ}}$	Brech.-Exp. $n_{D}^{16^{\circ}}$	Mol.-Ref.	Mol.-Gew.
I.	120—121 ⁰ (11 mm)	$C_{15}H_{24}O_2$ C 76.3 H 10.2	0.9417	1.4990	—	—
II. Xyliton	127—128 ⁰ (11 mm)	$C_{12}H_{18}O$ C 80.88 H 10.11	0.9360	1.5053	Gef. 56.44	—
III.	137—138 ⁰ (11 mm)	$C_{19}H_{26}O$ (?) C 84.4 H 9.6	0.9478	1.5400	—	—
IV.	141—142 ⁰ (11 mm)	nicht analysirt	0.9509	1.5447	—	—
V.	127—128 ⁰ (10 mm)	$C_{15}H_{24}$ C 88.2 H 11.8	0.9062	1.5338	Gef. 69.8	Ber. 204 Gef. 195, 192
VI.	140—141 ⁰ (10 mm)	$C_{21}H_{36}$ (?) C 87.5 H 12.5 $C_{18}H_{30}$ (?) C 87.8 H 11.2	0.9413	1.5426	—	Ber. ($C_{21}H_{36}$) 288 Gef. 257, 262 Ber. ($C_{18}H_{30}$) 246

Körper V: 0.1502 g Sbst.: 0.4825 g CO₂, 0.1603 g H₂O. — 0.1484 g Sbst.: 0.4778 g CO₂, 0.1574 g H₂O.

Körper VI: 0.1410 g Sbst.: 0.4513 g CO₂, 0.1563 g H₂O. — 0.1340 g Sbst.: 0.4309 g CO₂, 0.1454 g H₂O.

Molekulargewicht, ermittelt durch Gefrierpunktserniedrigung in Eisessig.

Körper V: Eisessig 12.62 g. 0.454 g Sbst.: 0.712° Gefrierpunktserniedrigung. — 0.770 g Sbst.: 1.224° Gefrierpunktserniedrigung.

Körper VI: Eisessig 13.38 g. 0.364 g Sbst.: 0.408° Gefrierpunktserniedrigung. — 0.711 g Sbst.: 0.79° Gefrierpunktserniedrigung.

Körper I.

Molekulargewichtsbestimmungen vorbehalten, dürfte dem Körper I die Formel C₁₃H₂₄O₂ (= C₁₂H₁₈O + CH₃.CO.CH₃) zukommen, wenn gleich es auffällt, dass er niedriger siedet als der Körper II mit geringerer Kohlenstoffzahl (C₁₂) im Molekül.

Ein krystallinisches Oxim konnte bisher von dem Körper I in alkoholisch-wässriger Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin unter Zusatz von Kalihydrat nicht erhalten werden.

Semicarbazon des Körpers I. Körper I wurde mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid und etwas concentrirter Natriumacetatlösung auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach einiger Zeit bildeten sich Krystalle des Semicarbazons. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 148°. Beim theilweisen Lösen des Körpers in Alkohol wurde der Schmelzpunkt des Rückstandes nicht geändert.

0.1425 g Sbst.: 0.3192 g CO₂, 0.1221 g H₂O. — 0.1080 g Sbst.: 0.2412 g CO₂, 0.0944 g H₂O. — 0.1467 g Sbst.: 25.3 ccm N (18.5°, 747 mm). — 0.1002 g Sbst.: 17.6 ccm N (24°, 752 mm).

Gef. C 61.09, 60.91, H 9.61, 9.80, N 19.49, 19.50.

Danach liegt in dem Körper kein normales Semicarbazon vor von der Zusammensetzung:

C₁₆H₂₇O₂N₃. Ber. C 65.51, H 9.23, N 14.32.

Es lässt sich aber auch aus den Analysendaten nicht ermitteln, wie das Semicarbazid eingewirkt hat.

Verhalten des Körpers I gegen Alkalibisulfit. 2 g des Körpers I wurden mit 10 g Natriumbisulfitlösung 4 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Es fand Auflösung statt, und nach dem Erkalten erstarrte die Flüssigkeit völlig zu einer festen, gelben Masse. Ein Rückstand an Oel war nicht zu bemerken. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit Aether gut gewaschen und alsdann mit Sodalösung gekocht. Erst nach mehrstündigem Sieden schied sich

eine ganz geringe Menge Oel ab¹⁾. Das Oel gab, mit salzsaurem Semicarbazid wie oben behandelt, geringe Mengen Semicarbon, welche bei 143—145° schmolzen (anstatt 148°). Auch durch viertägiges Schütteln des Körpers I mit Natriumbisulfidlauge fand Auflösung statt.

Körper II, Xyliton.

Der Körper II gab bei der Analyse Zahlen (vergl. weiter oben), die auf die Zusammensetzung eines Xylitons, $C_{12}H_{18}O$, führten. Wir halten es für identisch mit dem Xyliton (Sdp. 251—252°), welches Pinner erhielt, als er (ähnlich wie hier) die durch Salzsäure gewonnenen Condensationsproducte des Acetons der fractionirten Destillation unterwarf.

Oxim des Xylitons. Das Oxim des Körpers wurde nach den üblichen Oximirungsmethoden mit salzsaurem Hydroxylamin in wässrig-alkoholischer Lösung und unter Zusatz von Alkali oder Alkalicarbonat stets nur als zähflüssiges Oel erhalten.

Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin gaben mit dem vorliegenden Xyliton ebenfalls keine festen Derivate. Mit Hydrazinhydrat gab sich eintretende Reaction durch deutliche Erwärmung kund.

Semicarbazidchlorhydrat lieferte dagegen mit Xyliton leicht ein krystallisirendes Derivat, freilich nicht das normale Semicarbazon. Selbst die empirische Formel für diesen Körper ist noch nicht sicher ermittelt.

Die Verbindung entsteht, wenn das Xyliton mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid unter Zusatz von essigsauerm Natrium längere Zeit geschüttelt wird. Schon nach zweistündigem Schütteln auf der Schüttelmaschine beginnt die Abscheidung von Krystallen, die nach etwa 6 Stunden vollendet ist. Auch ohne Anwendung der Schüttelmaschine erhält man die Verbindung, wenn die concentrirte Lösung von salzsaurem Semicarbazid und essigsauerm Natrium in Wasser unter Zusatz von Alkohol mit dem Keton gemischt wird. Nach längerem Stehen scheidet sich das Reactionsproduct krystallinisch ab. Das Rohproduct schmilzt bei 143° und nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 150°. Beim Eingiessen von Wasser in die concentrirte, heisse, alkoholische Lösung scheidet sich der Körper in weissen, glänzenden Blättchen aus. Zur Prüfung der Verbindung auf Einheitlichkeit wurden die bei 150° schmelzenden Krystalle mit etwa der dreifachen Menge Alkohol fractionirt gelöst. Die ungelöst gebliebenen Antheile schmelzen

¹⁾ Die Abscheidung des Ketons muss nach analogen Erfahrungen mit concentrirten Alkalien durchgeführt werden.

danach bei 151°, die aufgelösten nach dem Verdampfen des Alkohols bei 149.5°.

Der Körper vom Schmp. 151° verlor weder beim Stehenlassen im Vacuumexsiccator, noch bei 110° an Gewicht.

0.1542 g Sbst.: 0.3415 g CO₂, 0.1304 g H₂O. — 0.1065 g Sbst.: 0.2354 g CO₂, 0.0874 g H₂O. — 0.1049 g Sbst.: 18.05 ccm N (27.5°, 753 mm). — 0.1046 g Sbst.: 17.65 ccm N (23.5°, 752.5 mm).

Gef. C 60.40, 60.28, H 9.48, 9.20, N 18.66, 18.76.

Für ein normales Semicarbazon des Xylitons wäre zu erwarten gewesen:

C₁₃H₂₁ON₃. Ber. C 66.37, H 8.93, N 17.90.

Die Analysenzahlen ermöglichten die Ableitung einer Formel nicht.

Verhalten des Xylitons gegen Alkalibisulfit. Das Xyliton verhält sich gegen Natriumbisulfit in der Kälte und in der Wärme genau so wie das Keton I (s. o.).

Ein Versuch zur Spaltung des Xylitons mit concentrirter Ameisensäure, analog den Versuchen, die bei dem früher beschriebenen Keton C₁₂H₁₈O (vergl. die voranstehende Abhandlung) durchgeführt wurden, konnte mit der geringen, noch zur Verfügung stehenden Menge Keton (6 g) nicht zu einem sicheren Resultat gebracht werden. Immerhin haben sich dabei aber Anhaltspunkte ergeben, dass die Ameisensäure, wengleich langsam, so doch zersetzend auf das Keton einwirkt.

Aus den vorstehend mitgetheilten Eigenschaften über das mittels Salzsäure aus Aceton entstehende Pinner'sche Xyliton geht mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass es von den unter anderen Bedingungen aus Aceton entstehenden Xylitonen verschieden ist. Zur Erleichterung eines Vergleichs mögen auf S. 3464 die Eigenschaften der in Frage kommenden Körper in tabellarischer Zusammenstellung folgen.

Körper III und IV.

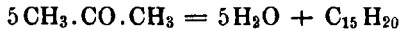
Von den Fractionen III und IV, die ihrer einander nahe liegenden Eigenschaften wegen im wesentlichen identische Producte enthalten dürften, wurden bisher die in der Tabelle auf S. 3460 angegebenen Daten ermittelt. Für den Körper III konnte, vermuthlich weil er unrein ist, durch die Analyse keine annehmbare Formel abgeleitet werden. Mit der oben angegebenen Formel C₁₉H₂₆O befinden sich zwar die Analysenergebnisse in gutem Einklange, die Kohlenstoffzahl dieser Formel steht aber nicht in einfacher Beziehung zu der des Acetons.

Dargestellt:	aus Acetophoron und Acetessigester		aus Aceton					
	1. Isobutenyl-dimethyl-cyclohexanon		2. α -Isoxyliton		3. β -Isoxyliton		4. Xyliton	
Condensation erfolgte:	mit Alkali		mit Alkali		mit Alkali		mit Salzsäure	
Beobachtungen von:	Schwartz	Blach	Kerp u. Müller	Blach	Blach	Pinner	Beer	
Siedepunkt	133° [12 mm]	133° [12 mm]	120—122° [14 mm]	117—119° [11 mm]	129—130° [11 mm]	251—252°	127—128° [11 mm]	
Spec. Gewicht	0.9887 (16°)	0.9412 (15°)	—	0.9396 (16°)	0.9538 (15°)	—	0.9360 (16°)	
Brechungs exponent	1.5208 (16°)	1.5281 (15°)	—	1.5249 (16°)	1.5196 (15°)	—	1.5053 (16°)	
Molekularrefraction	57.66	57.78	—	58.04	56.70	—	56.44	
Oxim	Schmp. von 85° bis 108° schwankend	Schmp. 98°	ölig	ölig	ölig	—	ölig	
Hydrazon	—	—	—	—	—	—	ölig	
Phenylhydrazon	Schmp. 80—81°	—	—	—	—	—	ölig	
Semicarbazon	Schmp. 167—168°	Schmp. 168—169°	Schmp. 174—177° 175—178°	Schmp. 158—159°	Schmp. 175°	—	Schmp. 151°	

Von Natriumbisulfitleuge werden beide Körper zum Unterschied von den Körpern I und II (Xyliton) auch beim längeren Kochen nicht gelöst. Semicarbazone konnten von den Körpern III und IV bisher nicht erhalten werden.

Körper V.

Den in der Tabelle auf S. 3460 mitgetheilten Daten sei noch hinzugefügt, dass nach der Gleichung



ein Kohlenwasserstoff $\text{C}_{15} \text{H}_{20}$ (C 90.0, H 10.0) entstehen sollte. Die Richtigkeit der in der Tabelle aufgestellten Formel $\text{C}_{15} \text{H}_{24}$ vorausgesetzt, müsste eine Hydrirung bei der Condensation stattgefunden haben, die gewiss zu den Möglichkeiten gezählt werden darf, da ja sauerstoffhaltige Producte hydroaromatischer Natur (Isoacetophoron, Xyliton) bei der Aceton-Condensation entstehen, die, nach manchen analogen Erfahrungen¹⁾, im Verlauf der Condensation zum Theil unter Abgabe von Wasserstoff auf einen anderen Theil der Zwischenproducte reducirend gewirkt haben können. Ein näheres Studium muss über den Körper V und seine Entstehung noch Aufklärung verschaffen. Noch besonders erwähnen möchten wir, dass Verbindungen der Zusammensetzung $\text{C}_{15} \text{H}_{24}$ zu den Sesquiterpenen zählen, mit denen der Kohlenwasserstoff auch in seinen Eigenschaften: im Siedepunkt, spec. Gewicht und Geruch, manche Aehnlichkeit zeigt.

Der hohe Wert 69.8, der für die Molekularrefraction gefunden wird (s. Tabelle), stellt diesen Kohlenwasserstoff anscheinend in die Reihe derjenigen Verbindungen, die durch besondere Constitution (benachbarte Doppelbindungen) abnorm hohe Werthe der Molekular Refraction zeigen.



Körper VI.

Die Formeln $\text{C}_{18} \text{H}_{30}$ und $\text{C}_{21} \text{H}_{36}$ dieses Kohlenwasserstoffes (s. Tabelle) stehen mit der Dreizahl des Kohlenstoffs im Aceton, aus dem der Körper durch Condensation entstand, im Einklang. Zwischen beiden möchten wir zunächst nicht sicher entscheiden; wenn zwar die Analysen besser zur Formel $\text{C}_{21} \text{H}_{36}$ stimmen, so dürfte doch der Siedepunkt mehr einer Formel $\text{C}_{18} \text{H}_{30}$ entsprechen.

Zu Körper V und VI sei noch erwähnt, dass auch von anderer Seite bei Aceton-Condensationen Kohlenwasserstoffe beobachtet wurden.

¹⁾ Paal und Strasser, diese Berichte 20, 2756 [1887]. Paal und Dencks, diese Berichte 36, 493 [1903]. Knoevenagel, diese Berichte 36, 2803 [1903]. Knoevenagel und Fuchs, diese Berichte 36, 2848 [1903]. Knoevenagel und Bergdoldt, diese Berichte 36, 2857 [1903].

Von Baeyer¹⁾ wurde aus einem Product $C_{12}H_{22}O$, das bei der Behandlung von Mesityloxyd mit Natriumamalgam entstanden war, durch Chlorzink ein Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$, Sdp. 170—180°, erhalten. V. Gasselín²⁾ erhielt aus reinem Aceton durch Einwirkung von Fluorbor einen öligen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{15}H_{20}$, welcher im Vergleich mit unseren Kohlenwasserstoffen einen erheblich höheren Siedepunkt (280—282°) zeigte.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

549. J. Marcusson: Zur Theorie der Verseifung.

[Mittheilung aus dem Kgl. Materialprüfungsamt Gr. Lichterfelde W.]

(Eingegangen am 8. October 1906.)

Nach Lewkowitsch³⁾ sollen sich bekanntlich in unvollkommen verseiften Fetten Mono- bzw. Di-Glyceride finden und durch hohe Acetylzahlen nachweisbar sein. Da ausser Mono- und Di-Glyceriden noch eine ganze Reihe anderer Verbindungen (Oxysäuren, Lactone u. s. w.) durch die Acetylzahl angezeigt werden, und da auch von Balbiano⁴⁾ auf die Möglichkeit der Bildung solcher Stoffe bei der Verseifung hingewiesen ist, habe ich schon seit längerer Zeit die Versuche von Lewkowitsch in abgeänderter Weise wieder aufgenommen in der Absicht, etwa gebildete Mono- oder Di-Glyceride wenn möglich als solche zu isoliren und dadurch eine neue Stütze für die Theorie der stufenweisen Verseifung zu schaffen.

Lewkowitsch hat aus siedenden Mischungen von Fett und wässriger Alkalilauge von Zeit zu Zeit Proben entnommen und das aus diesen durch Ansäuern mit Salzsäure abgeschiedene Fett zur Bestimmung der Säurezahl, Acetylzahl und Hehner-Zahl verwendet. Dabei wurde in den meisten Fällen bei zunehmender Säurezahl ein Ansteigen der Acetylzahl und gleichzeitiges Fallen der Hehner-Zahl, in einigen Fällen zickzackförmiges Auf- und Absteigen beider Zahlen beobachtet.

Eine Anreicherung etwa gebildeter Mono- oder Di-Glyceride glaubte ich nun durch Entfernen der freien Fettsäuren aus dem Reactionsproduct der unvollständigen Verseifung erzielen zu können. Demgemäss verfuhr ich folgendermaassen:

¹⁾ Ann. d. Chem. 140, 301.

²⁾ Ann. Chim. Phys. [7] 3, 5—83.

³⁾ Diese Berichte 33, 89 [1900].

⁴⁾ Diese Berichte 36, 1571 [1903].