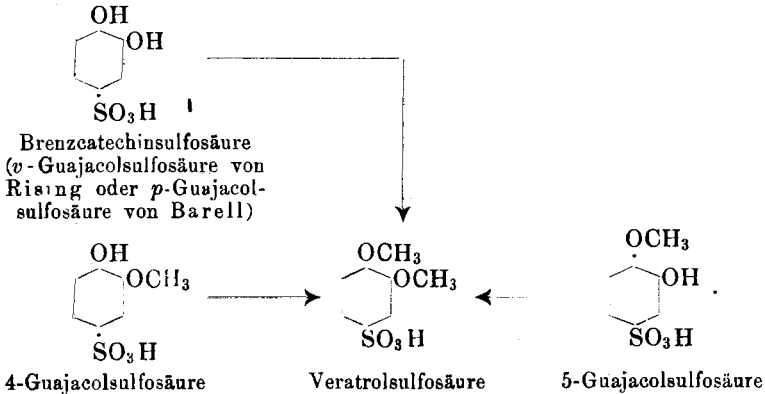


stanzen zeigten somit dieselben Schmelzpunkte, wie ich sie für das Chlorid und Amid aus der 4- und 5-Guajacolsulfosäure und der aus Veratrol erhaltenen Säure angegeben habe; auch in ihren sonstigen Eigenschaften stimmten die erwähnten Präparate überein. Die Amide schmolzen, als Mischprobe untersucht, ebenfalls bei 136°.

Aus den eben angeführten Thatsachen geht die Identität der aus der *v.*, der 4- und 5-Guajacolsulfosäure entstandenen Veratrolsulfosäuren hervor:



Basel, Laborium der chemischen Fabrik F. Hoffmann-La Roche & Co.

656. J. Lewkowitsch: Zur Theorie des Verseifungsprocesses.

(Eingegangen am 15. November 1906.)

Im letzten Hefte der Berichte, S. 3466, veröffentlichte Marcusson einige Versuche, die seiner Ansicht nach gegen die von mir experimentell bewiesene, stufenartige Verseifung der Triglyceride der Fettsäure zu sprechen scheinen. Da ich in diesen Berichten (1900, S. 92) sowie in meiner »Chemischen Technologie und Analyse der Oele, Fette und Wachse«, Bd. I, S. 41, sowie im »Jahrbuch der Chemie« diesen Gegenstand ausführlich besprochen habe, kann meine Widerlegung kurz gefasst werden.

Marcusson begeht den logischen Fehler, partielle Verseifung mit stufenweise erfolgender Verseifung zusammenzuwerfen. Die von ihm in seinen ersten sieben Versuchen (Verseifung mit Hilfe von Natronlauge) gewählten Bedingungen sind gerade dazu angethan, die

als Zwischenglieder auftretenden Mono- und Di-Glyceride weiter zu zerlegen.

Somit vereitelt er selbst von vornherein seine Absicht, die Repräsentanten der Zwischenstufen zu erfassen. Beim Vergleichen der beiderseitigen Versuchsanordnungen wird jeder mit der Verseifung von Fetten Vertraute den wesentlichen Unterschied einsehen. — Der Versuch 7a (S. 3468) bot einem stufenartigen Verlauf der Verseifung freieren Spielraum, und thatsächlich fand Marcusson hier beträchtliche Acetylzahlen. Ich würde diesen Versuch als einen hübschen Beweis für die stufenartige Verseifung ansehen. Marcusson zieht es vor, seinen Befund nicht für die Gegenwart niederer Glyceride sprechen zu lassen; ihm »scheinen gewisse Veränderungen der Fettsäuren die erhöhten Acetylzahlen zu bedingen« (S. 3476). Leider erfahren wir nichts über diese Veränderungen.

Bei der enzymatischen Hydrolyse muss es zweifellos viel leichter sein, der Zwischenglieder habhaft zu werden. Aber auch hier weicht Marcusson in principieller Weise von meiner Methode ab, die Proben zu nehmen, und setzt sich somit auch hier wieder der Gefahr aus, die rasch verlaufenden Zwischenreactionen vollständig zu übersehen. Denn, um es noch einmal zu wiederholen, partielle Verseifung ist nicht gleichbedeutend mit stufenartiger Verseifung. Daher kann auch Marcusson die hohen Acetylzahlen, die er erwartet, nicht finden. Da aber die enzymatische Hydrolyse verhältnissmässig sehr langsam verläuft, gelingt es selbst unter den abgeänderten Bedingungen nicht, die Beweisstücke für die stufenartige Verseifung völlig zu verpassen. Und so findet denn auch Marcusson thatsächlich Acetylzahlen. Ich würde dies ebenfalls als einen hübschen Beweis für die Theorie der stufenartigen Verseifung ansehen. Marcusson hält es dagegen für »bedenklich, auf Gegenwart von niederen Glyceriden zu schliessen« und meint, es sei »wahrscheinlicher«, dass die höheren Acetylzahlen »der Anreicherung oxysäurehaltiger Bestandtheile oder Eiweisszersetzungsproducten« zuzuschreiben seien. Leider erfahren wir noch nichts über diese Körper und werden nur auf eine eingeleitete Prüfung verwiesen.

Ich hatte es auf Grund meiner Versuche als wahrscheinlich hingestellt, dass sich in ranzigen Oelen und Fetten niedere Glyceride vorfinden, und das Vorkommen des Dierucins als Stütze dafür angeben¹⁾. Marcusson will dies nicht gelten lassen und will, unter Hinweis auf eine Notiz im Muspratt, das Dierucin nur als ein »bei der Fabrication in Folge von Schwefelsäurebehandlung entstandenes Spaltungsproduct des Trierucins« angesehen wissen. Ich könnte mir kein schla-

¹⁾ Chem. Technologie etc. 1, 41.

genderes Zugeständniss für meine Ansicht, dass die Hydrolyse bei der Bildung des Diglycerides stehen geblieben sei, wünschen, als ihn der citirte Satz liefert.

Die Erklärung, welche Marcusson für die Existenz des Dierucins beibringen will, ist mir unverständlich geblieben, obwohl ich auf langjährige praktische Erfahrung in der Schwefelsäur verseifung zurückblicken kann.

Die Untersuchung zweier ranziger Fette seitens Marcusson ergab nun als Resultat Acetylzahlen von 8.1 und 6.0. Marcusson schliesst, »diese dürften wohl eher auf die Fehler der Methode, als auf Gegenwart niederer Glyceride zurückzuführen sein«. Da die Fehler der Methode keineswegs so hoch sind, würde ich in meinen Schlüssen vorsichtiger sein.

Marcusson führt schliesslich als Gewährsmänner für seine Ansicht Balbiano, Fanto und Holde an, von denen die beiden Ersten genannten experimentelle Beiträge zur vorliegenden Frage geliefert haben. Holde nimmt Anstoss an dem zickzackmässigen Verlauf der Acetylzahlen; ich habe jedoch bereits in meinem ersten Aufsätze an Versuch 8, diese Berichte 33, 93 [1900], sowie späterhin gezeigt, dass dieses Verhalten gerade für die Richtigkeit meiner Theorie spricht. Die Einwände Balbiano's habe ich selbst wiederlegt (diese Berichte 36, 175, 3766 [1903]; 37, 884 [1904]). Fanto's Meinung ist von Kremann bereits vor einiger Zeit widerlegt worden; diese Arbeiten aus dem Jahre 1904 und 1905¹⁾ sind Marcusson unbekannt geblieben.

Die jüngste Arbeit Kremann's, in welcher dieser Forscher erneut den Beweis erbringt, dass die Hydrolyse der Fette thatsächlich stufenweise verläuft, wird von Marcusson angeführt; dies hindert ihn aber nicht, das »Vorkommen niederer Glyceride in partiell hydrolysirten Glyceriden als durch Lewkowitsch's Versuche nicht bewiesen« anzusehen.

Ich bleibe bei der entgegengesetzten Ansicht. So lange nicht ein positiver Beweis dafür erbracht wird, dass das von mir gezeigte zickzackartige Auftreten und Verschwinden der Acetylzahlen sowie der übrigen von mir gegebenen Zahlen einer anderen Ursache als der Anwesenheit niedriger Glyceride zuzuschreiben ist, muss ich die Annahme Marcusson's einer »Veränderung der Fettsäuren« — »z. B. Sauerstoffaufnahme, Anhydridbildung u. s. w. . .«, die während der praktischen Verseifung sprungweise auftreten und verschwinden sollen, als vollständig unbewiesen ansehen.

London, November 1906.

¹⁾ Vergl. Jahrbuch der Chemie 15, 419 und ibid. 14, 429.