

## 219. D. Holde:

## Ueber die natürlich vorkommende Heptadecylsäure.

(Unter Mitwirkung von Leo Ubbelohde und J. Marcasson.)

[Mittheilung aus dem Königlichen Materialprüfungsamt.]

(Eingegangen am 14. März 1905; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

## Einleitung.

Eine natürlich vorkommende Säure  $C_{17}H_{34}O_2$  glaubte Chevreul zu Anfang des vorigen Jahrhunderts im Menschenfett und in anderen Fetten aufgefunden zu haben, sie ist aber von W. Heintz im Jahre 1855 durch die von Letzterem zuerst angewandte fractionirte Fällung mit Magnesiumacetat als ein beim blossen Umkrystallisiren aus Alkohol u. s. w. nicht trennbares, innig zusammenhaftendes Gemisch<sup>1)</sup> von Stearin- und Palmitin-Säure erwiesen worden.

Hierauf wurde die Existenz dieser natürlich vorkommenden sog. Margarinsäure,  $C_{17}H_{34}O_2$ , vier Jahrzehnte lang aus der Literatur gestrichen, bis Gérard<sup>2)</sup> 1890 durch fractionirte Fällungen der festen Säuren des Oeles von Datura Stramonium und 1892 Nördlinger<sup>3)</sup> aus den festen Säuren des Palmfettes auf gleichem Wege und durch Vacuumdestillation von neuem Heptadecylsäure erhielten.

Diese bei 55° bzw. 56.5–57° schmelzenden Säuren wurden als Isomere der inzwischen von W. Heintz<sup>4)</sup> aus dem Cyanid des Cetylalkohols,  $C_{16}H_{33}.OH$ , und von F. Krafft<sup>5)</sup> aus dem Methylheptadecylketon,  $C_{15}H_{32}O$ , synthetisch gewonnenen Margarinsäure vom Schmp. 59.9° bzw. 59.8° (uncorr.) angesehen. Später (1901) schieden Verfasser und M. Stange<sup>6)</sup> aus Olivenöl eine in ihren Eigenschaften auf Heptadecylsäure hinweisende feste Säure vom Schmp. 53–53.5° ab.

Da aber der Schmelzpunkt letzterer Säure beim fractionirten Fällen mit Magnesiumacetat allmählich von 53.5° auf 60.5° stieg, während die Molekulargewichte der Fractionen 273, 271, 266.3 und 271.8 betragen (Heptadecylsäure 270), wurde die Gegenwart von zwei isomeren Säuren,  $C_{17}H_{34}O_2$ , oder auch von kleineren Mengen Palmi-

1) Journ. für prakt. Chem. 66, 1 [1855].

2) Compt. rend. 3, 305 [1890] und Annal. de Chim. et de Phys. [6] 27, 549 [1892].

3) Zeitschr. für angew. Chem. 1892, 110–111.

4) Poggendorff's Ann. d. Phys. u. Chem. 102, 257 ff. [1857].

5) Diese Berichte 12, 1670 [1879].

6) Diese Berichte 34, 2402 [1901] und Mittheil. a. d. Kgl. Techn. Versuchsanst. 19, 110–117 [1901].

tinsäure<sup>1)</sup> für möglich gehalten, und eine genauere Prüfung der Säure an grösseren Materialmengen vorbehalten.

Endlich schieden 1903 Kreis und Hafner<sup>2)</sup> aus Schweinefett eine bei 55—56° schmelzende Heptadecylsäure ab, welche wegen ihres beim Umkrystallisiren und bei fractionirter Fällung gleich bleibenden Schmelzpunkts für zweifellos rein und einheitlich angesprochen wurde.

Hiernach schien die natürlich vorkommende Margarinsäure in den letzten 15 Jahren zu neuem Leben erweckt zu sein, aber es war immerhin doch recht auffällig, dass alle in der Natur aufgefundenen Heptadecylsäuren nicht nur durchweg verschieden hoch (zwischen den Grenzen 53° und 57°), sondern auch sämmtlich niedriger als die synthetische normale Margarinsäure (Schmp. 59.9°) schmolzen.

Somit müssten wenigstens 3—4 verschiedene Isosäuren  $C_{17}H_{34}O_2$  in der Natur vorkommen, während allen anderen, bisher in den Fetten aufgefundenen, höher molekularen Fettsäuren, ja auch fast allen niedriger molekularen Säuren, wie Buttersäure, Capronsäure u. s. w., eine normale Kohlenstoffkette zukommt. Schon aus diesem Grunde schien mir eine nochmalige gründliche Untersuchung der Frage der Existenz der natürlichen Heptadecylsäure angebracht.

Die vor 2 Jahren in Angriff genommene, mehrfach unterbrochene Bearbeitung der Frage ergab, dass die Existenz einer natürlich vorkommenden Heptadecylsäure einstweilen nicht anzunehmen ist. Die Ursache dafür, dass die gesammten Versuche der letzten 15 Jahre über diese Frage zu irrthümlichen Schlüssen führten, besteht im wesentlichen darin, dass die von W. Heintz eingeführte, fractionirte Fällung der Säuren, was bisher in Folge vorgefasster Meinung nicht genügend beachtet wurde, nur bei Gegenwart zweier Säuren die klare Kennzeichnung beider Componenten ermöglicht und in diesem Fall auch in verhältnissmässig kurzer Zeit zum Ziel führt, bei Gegenwart von noch mehr Säuren und insbesondere auch bei Benutzung von zu wenig Ausgangsmaterial aber sehr leicht zu irrigem Schlüssen hinsichtlich der höher schmelzenden Componenten führen kann.

## Experimenteller Theil.

### 1. Heptadecylsäure aus Olivenöl.

Die Versuche wurden, entsprechend meiner früher<sup>3)</sup> ausgesprochenen Absicht, an grösseren Mengen (14 g) der aus dem gemischten Glycerid eines Olivenöls abgeschiedenen vermeintlichen Heptadecylsäuren ausgeführt. Diese Säuren hatten früher das Molekular-

<sup>1)</sup> Mitth. a. d. Kgl. Techn. Versuchsanst. 20, 65 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 2770 [1903].    <sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 4320 [1902].

gewicht 266.7 (Einzelwerthe 265.4 und und 268), später das Molekulargewicht 264.9 ergeben. Schon diese Abweichung von der theoretischen Zahl 270 bestätigt die von mir vor 3 Jahren hervorgehobene Möglichkeit, dass mindestens kleine Mengen Palmitinsäure neben Heptadecylsäure zugegen sein konnten.

Durch fractionirtes Fällen der Säure mit Magnesiumacetat in alkoholischer Lösung (15 Fractionsreihen) mit fast 100 Einzelfällungen konnte aus den gegen Ende der Fractionsreihen ausgefällten Säuren schliesslich fast reine Palmitinsäure vom Molekulargewicht 256.3 (Theorie 256) und Schmp. 61.8° in geringen Mengen abgeschieden werden, wiewohl sie, nach dem Verlauf der Fractionirung zu urtheilen, in grösserer Menge vorhanden sein muss.

Andererseits schmolzen die schwerlöslichen, höchstmolekularen Anfangsglieder der Fractionen selbst nach erneuter Fractionirung und bei Molekulargewichten von 282—291, immer noch unter 56°; aus ihnen wurde aber durch 15-maliges Umkrystallisiren aus Alkohol eine Säure vom constanten Schmp. 74—76° erhalten, welche allerdings zur Molekulargewichtsbestimmung nicht ausreichte.

Schon die zweite der oben erwähnten 15 Fractionsreihen lieferte wiederum mehrere aufeinanderfolgende Fractionen, deren zugehörige Säuren gleiche Schmelzpunkte und auf die Heptadecylsäure nahezu stimmende Molekulargewichte zeigten (Tab. 1).

Tabelle 1.

## Neuere fractionirte Fällung von Olivenölsäuren.

Einzelfällung (etwa je 0.5 g)	1	2	3	4	5
Schmp.	52.5—53	53.5—54.2	53.5—54.1	53.5—54.5	54—54.7
Mol.-Gew.	275.9	269	269	268	268
Einzelfällung (etwa je 0.5 g)	6	7	8	9	10
Schmp.	55.5—55.8	55.5—56.2	57.6—58.7	59.3—60.2	60.7—61.5
Mol.-Gew.	266	263	263	260	258

Bei weiterer Fractionirung trennen sich die fast ganz einheitlich erscheinenden Säuren 2—5 aber schliesslich in verschiedene Säuren, z. Th. vom Molekulargewicht über 290.

Da hiernach ein Gemisch von geringen Mengen sehr hochmolekularer Säuren und Stearinsäure (?) mit viel Palmitinsäure als vorliegend angenommen wurde, so wurde zum Vergleich ein künstliches Gemisch von 3 Säuren, nämlich 0.3 g Arachinsäure  $C_{20}H_{40}O_2$  (Molekulargewicht 312), 0.7 g Stearinsäure und 1 g Palmitinsäure fractionirt gefällt. Dieses zeigte, ganz ähnlich wie die vermeintlichen Heptadecylsäuren, in 5 Fractionen zunächst niedrigen, kaum an-

steigenden, zuletzt aber scharf steigenden Schmp. und in 4 Fractionen constant fast der Heptadecylsäure entsprechendes Molekulargewicht.

Tabelle 2.

Gemisch von 0.1 g Arachinsäure (Schmp. 75°), 0.7 g Stearinsäure (Schmp. 69°), 1 g Palmitinsäure (Schmp. 62°).

Fraction	1	2	3	4	5
Schmp.	54–55	53.5–56.2	54–56.2	55.5–56.7	59.5–60.8
Molekulargew.	280	272.6	272.8	273.8	

Bei Fractionirung eines Gemisches von 2 Säuren (z. B. Stearin- und Palmitin-Säure) ist der Schmelzpunkt der ersten Fällungen hoch, beim weiteren Fractioniren fällt er stark (von 63° auf 57°), später langsamer und steigt nach Erreichung des Minimums 55° bis über 60° an. Man erhält also bei bildlicher Darstellung eine anfangs stark abfallende, dann lebhaft ansteigende Curve.

Auch ein Gemisch von 20 Theilen Arachinsäure und 80 Theilen Palmitinsäure, das ein auf Heptadecylsäure annähernd stimmendes Molekulargewicht zeigt, giebt bei der Fractionirung in der ersten Säurefraction schon hohen Schmelzpunkt, nämlich 65–67°, in der zweiten Fraction bereits einen Abfall des Schmelzpunktes auf 54–55°; auch nach diesem Befund konnte ein Gemisch von 2 Säuren in der fraglichen Glyceridsäure des Olivenöls nicht vorliegen.

Aehnlich wie die festen Säuren des festen, gemischten Glycerids verhalten sich qualitativ die gesammten festen Säuren des Olivenöls. Durch sehr weit verzweigtes fractionirtes Fällen von 1/2 kg dieser Säuren konnten die Fractionen vom höchsten Molekulargewicht (289–300) schliesslich auf den verhältnissmässig hohen Schmp. 56.5–58° gebracht werden; aus diesen wurden durch 15-maliges Umkrystallisiren kleine Mengen einer Säure vom constanten Schmp. 72–72.8° und Molekulargewicht 368.7 erhalten (Lignocerinssäure,  $C_{24}H_{48}O_2$ , hat Molekulargewicht 368 und Schmp. 80.5°).

## 2. Kreis- und Hafner'sche Heptadecylsäure.

Hr. Prof. Kreis-Basel hatte mich schon vor bald 2 Jahren um Vergleichung der von ihm und Hafner aus Schweinefett abgeschiedenen Heptadecylsäure mit der Heptadecylsäure aus Olivenöl gebeten. Ich habe aber diese Vergleichung aufgeschoben, bis die Natur der letztgenannten Säure, etwa im Frühjahr vergangenen Jahres, genauer klar gestellt war.

Die alsdann vorgenommene Fractionirung der mir von Hrn. Kreis zu verschiedenen Zeiten gesandten Säuren vom Schmp. 55.5–56.6°, bezw. 55.5–56.8°, ergab folgende Zahlen.

Tabelle 3.

Fractionirte Fällung der Säuren von Kreis und Hafner.

Fällung	1	2	3	4	5
Säure 1 Schmp.	55.5	56.8	57.5—58	59.5—60	—
„ 2 „	61.5—63.5	60—62.5	57—58	56.5—57.2	53—56

Fällung 1 der Säure 2 gab nach zweimaligem Umkrystallisiren den Schmp. 68—69° und zeigte, mit Fällung 2—3 vereinigt, das Mol.-Gew. 280.1, schien also fast reine Stearinsäure zu sein.

Hiernach muss einstweilen auch die von Kreis und Hafner abgetrennte Heptadecylsäure als ein Gemisch von Säuren mit paarer C-Atomzahl angesehen werden. Hr. Kreis will die Säure aber nochmals herstellen und von neuem untersuchen.

### 3. Die Gérard'sche Heptadecylsäure.

Gérard hatte die festen Säuren des Daturaöls durch Umkrystallisiren aus Alkohol in zwei bei 56° und 58.5° schmelzende Fractionen a und b zerlegt. Bei der fractionirten Fällung von Portion a mit Baryumacetat erhielt er folgende Zahlen, denen ich der Uebersicht wegen die berechneten Molekulargewichte beifüge.

Tabelle 4.

Gérard's fractionirte Fällung mittels Baryumacetat.  
Ausgangsmaterial 2.8 g Daturasäure.

Fällung	pCt. Baryum	Schmp.	Mol.-Gew.
1	20.86	54.5—55°	268.7
2	20.29	54.5—55°	269.9
3	20.44	55	267.4
4	20.17	55	271.9
5	20.09	55	273.3
6	20.10	55	273.1
7	20.60	56.5	264.3
8	20.84	59	261.0
9	21.22	62	255.1
10	21.11	62	256.7

Fraction 1—6 hat Gérard aus folgenden Gründen als einheitliche Heptadecylsäure angesehen:

1. Der Baryumgehalt der 6 Fällungen war constant, ebenso der Schmelzpunkt der aus der Fällung abgetrennten Säuren.
2. Sowohl beim Umkrystallisiren als bei nochmaliger fractionirter Fällung der abgetrennten Säure bleibt der Schmelzpunkt constant.

3. Die Veresterung der Säure giebt constant schmelzende Aethyl- und Methyl-Ester.

4. Zahlreiche, aus der constant schmelzenden Säure hergestellte Leicht- und Schwer-Metallsalze, auch die in wässriger Lösung entstehenden Dissociationsproducte, stimmen in ihrer Zusammensetzung auf Heptadecylsäure.

5. Ein molekulares Gemisch von Stearin- und Palmitin-Säure giebt in der ersten Fraction sofort eine bei 63—64° schmelzende Säure.

Die Nichtstichhaltigkeit der vorstehenden Beweise Gérard's er giebt sich aus verschiedenen, z. Th. sehr naheliegenden, z. Th. auch schon discutirten Ueberlegungen:

Trotz des scheinbar constanten Baryumgehaltes der Fällungen 1—6 sind z. B. die Differenzen doch noch derartig, dass die berechneten Molekulargewichte der Säuren der ersten 6 Fällungen Schwankungen bis zu 6 Einheiten zeigen.

Das Vorliegen von Mischungen wäre wohl eher erkannt worden, wenn Gérard nicht nur die Endpunkte, sondern auch die Anfangspunkte des Schmelzens durchgehend beobachtet hätte.

Dass man das abweichende Verhalten eines Gemisches von Palmitin- und Stearin-Säure nicht als Beweis für die Gegenwart von Heptadecylsäure in den festen Säuren des Daturaöls ansehen kann, ergeben schon die oben erläuterten Versuche.

Wenn ferner, wie Gérard annimmt, nur ein Gemisch von Heptadecylsäure und Palmitinsäure in dem von ihm fractionirten Gemisch vorliegt, so müssen doch nach den bekannten Erfahrungen unbedingt im Anfang oder an späteren Punkten der Fractionsreihen Gemische ausfallen, deren Schmelzpunkte wesentlich unter demjenigen der am niedrigsten, d. h. bei 55°, schmelzenden Componente (nämlich der Heptadecylsäure) liegen.

Dies ist aber bei der Gérard'schen Fractionirungsreihe nicht der Fall, und nur die Gegenwart mehrerer, mit Palmitinsäure gemischter, höhermolekularen Säuren erklärt auch hier das den festen Olivenölsäuren ähnliche Verhalten der Fractionen.

Dass Gérard's Versuche an sich richtig sein konnten, beweist folgende Nachprüfung seiner Versuche:

Da nach den bei der Olivenölsäure gemachten Erfahrungen die von Gérard zur Fractionirung benutzte Menge Daturasäure, 2.2—2.8 g. zu gering erschien, wurden 60 g frisch hergestellte Säure aus Daturaöl benutzt. Diese ergaben bei mehrfachem Umkrystallisiren den constanten unscharfen Schmp. 55.5—57.5° und das gerade auf Heptadecylsäure stimmende Molekulargewicht 270.

Bei den fractionirten Fällungen zeigten die 11 ersten Fractionen folgende Werthe:

Tabelle 5.

Nachprüfung der Gérard'schen Fractionirung an 60 g Daturasäuren.

Fraction	g	Teile der Ausgangs- substanz	Schmp.	Mol.-Gew. titrimetr. ermittelt
1	0.57	$\frac{1}{100}$	52 — 52.5	279
2	1.99	$\frac{1}{30}$	52.5 — 52.8	273.2
3	3.09	$\frac{1}{20}$	53 — 53.2	272.3
4	1.81	$\frac{1}{35}$	53 — 53.2	271.7
5	1.05	$\frac{1}{60}$	52.5 — 53	271.8
6	1.44	$\frac{1}{45}$	52.8 — 53.2	270.0
7	3.1	$\frac{1}{20}$	53 — 53.5	270.6
8	3.7	$\frac{1}{17}$	54 — 54.3	269.2
9	3.3	$\frac{1}{18}$	54 — 54.7	269.1
10	3.3	$\frac{1}{18}$	55 — 55.5	266.6
11	3.3	$\frac{1}{18}$	55 — 55.5	—

Summe 27.05; in Lösung verbleiben noch 33 g Säure.

Dass der Schmelzpunkt der Säuren der ersten 8 Fractionirungen noch merklich tiefer liegt als bei den ersten Fällungen Gérard's, dürfte daran liegen, dass bei der zuletzt beschriebenen Fractionirung eine andersartige Differenzirung der ausfallenden Säuregemische stattgefunden hat.

Die Fractionen 3—7 vorstehender Tabelle, welche ganz wie bei Gérard eine durchaus einheitliche Säure  $C_{17}H_{34}O_2$  darzustellen schienen, wurden nun mit den ihnen ähnlichen Fractionen 8 und 9 vereinigt (im ganzen 17 g) und ergaben bei nochmaliger Fractionirung in den ersten 3 Fällungen folgende Zahlen:

Tabelle 6.

Fractionirung der Daturasäure-Fällungen 3—7 aus Tabelle 5.

Fraction	g	Schmp.	Mol.-Gew.
1	0.702	53 — 54.5	291
2	1.001	53.5 — 53.8	286.4
3	1.071	53.8 — 54	280.8

Sowohl diese Versuche als obige Fractionirung, Tabelle 5, zeigen, dass das Constantbleiben des Schmelzpunktes oder des Molekular-

gewichtetes oder beider gleichzeitig bei 4—5 Fractionen einer Fällungsreihe, besonders bei Anwendung von nur wenigen Gramm Ausgangsmaterial, keineswegs die Einheitlichkeit der Fällung beweist. Erst wenn die einheitlich erscheinenden Fractionen bei nochmaliger vollständiger Fractionirung mit genügend grossen Materialmengen genau constant im Schmelzpunkt und Molekulargewicht bleiben, kann von einer einheitlichen Säure gesprochen werden.

Da Stearinsäure das Molekulargewicht 284 besitzt, die Fractionen 1—2 der zuletzt angeführten Fractionsreihen aber schon Molekulargewichte von 286.4—291 hatten, so sind offenbar kleine Mengen höhermolekularer Säuren wie Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure usw. neben Stearinsäure (?) und der in den Endfractionen nachgewiesenen Palmitinsäure zugegen.

Obwohl hiernach bereits die Nichteinheitlichkeit der Daturasäure genügend erwiesen erschien, wurde noch versucht, durch sorgfältige Vacuumdestillation die Gegenwart hochmolekularer Säuren und damit die Ursache des irrthümlichen Befundes Gérard's nachzuweisen.

Die Destillation wurde bei 15 mm Druck in folgenden 4 Etappen vorgenommen:

Tabelle 7.

Ausgangsmaterial 36 g Mutterlaugensäuren von der Magnesiumfällung 1—11, Tabelle 5.

Siedebeginn 222°, allmählich bis zu Ende der Destillation auf 235° steigend.

Fraction	g	Schmp.	Mol.-Gew.
1	10	60.2—60.6	259.6
2	3.2	59.6—60.2	—
3	8.1	58.8—59.5	260
4	5.2	55 — 56	267.6
5	0.6	53 — 53.5	277.3
Rückst.	3	—	—

Tabelle 8.

Ausgangsmaterial 27 g Säure der Fractionen 1—11 von Tabelle 5 und Fractionen 4—5 von Tabelle 7.

Fraction	g	Sdp.	Schmp.	Mol. Gew.
1	7.3	221—222	56.5—58	262.7
2	8.2	222—223	56 — 57	264.2
3	6.2	223—224	54.5—55.2	—
4	3.4	224—230	54.5—55	273.2
Rückst.	3.0	—	—	—



Tabelle 9.

Ausgangsmaterial 60 g frisch bereitete, feste Daturaölsäuren.

Fraction	g	Sdp.	Schmp.	Mol.-Gew.
1	19.6	220—222	—	—
2	18.2	222—224	56—59.5	—
3	7.9	224—226	56—58.5	—
4	6.1	226—228	54.7—55.5	264.4
5	2.6	228—230	54—54.7	269.5
Rückstand	6	—	—	—

Der Destillationsrückstand der letzten Fraction zeigte nach Ab-scheidung geringfügiger Mengen bei der Destillation gebildeter unver-seifbarer Stoffe (0.3 g) und nach mehrfachem Umkrystallisiren aus 90- und 96-procentigem Alkohol einen von 57—58.5° auf 63—64° stei-genden Schmelzpunkt und ein schliesslich bis 329 steigendes Mole-kulargewicht, also höher als Arachinsäure.

In welchem Maasse sich hiernach schon in den letzten Fractionen hochmolekulare Säuren ansammeln können, beweist auch folgender Destillationsverlauf:

Tabelle 10.

Ausgangsmaterial: Fractionen 1—2 von Tab. 9 und 1—3 von Tab. 8 vereinigt und dann mehrfach durchdestillirt (Siedebeginn etwa 216), wurden nach Ab-trennung der unter 220° siedenden Fractionen mit den Fractionen 3—5 von Tabelle 9 vereinigt (Druck 14—15 mm).

Fraction	g	Sdp.	Schmp.	Mol.-Gew.
1	14	219	56—56.5	—
2	10	219—222	54—56	263
3	5	222—223	54—55.5	269
4	2	223—230	54—56.5	280
Rückstand	—	—	—	—

Fraction 4 gab nach 3-maligem Umkrystallisiren aus 90-procen-igem Alkohol Schmp. 64—64.5° und Molekulargewicht 289.6, d. i. also höher als Stearinsäure.

#### 4. Die Nördlinger'sche Heptadecylsäure.

320 g fester Palmfettsäuren (aus 690 g Palmfett abgeschieden) wurden unter immer erneuter Abtrennung der am leichtesten siedenden, jedoch am höchsten schmelzenden, palmitinsäurereichen Fractionen in 15 Fractionsreihen mit im ganzen 66 Einzelfractionen so häufig im Vacuum destillirt, dass schliesslich 3 Portionen, im ganzen 19 g unter 57° schmelzende und bei 15 mm Druck über 230° siedende Fractionen resultirten. Diese Fractionen hatten die Einzelschmelzpunkte 55.5°, 55.7° und 56.0°; gemischt schmolzen sie auch nach 2-maligem Um-krystallisiren bei 56—56.8° und hatten das Molekulargewicht 272.7. Sie müssten demnach die Nördlinger'sche Heptadecylsäure ange-

reichert enthalten und wurden daher mit Magnesiumacetat wie folgt fractionirt (Tabelle 11—14):

Tabelle 11.

Fractionirte Fällung von 19 g festen Palmfettsäuren (Schmp. 56—56.8°, Mol.-Gew. 272.7).

Fraction	Menge	Mol.-Gew.	Schmp.
1	1.46	282.4	59
2	1.83	275.6	58
3	—	—	57
4	1.49	271.6	56.7
5	—	—	56.4
6	—	—	56.0
7	0.62	270	55.6
8	—	—	55.7
9	0.53	263.1	59.0
10	—	—	60.3
11	0.35	262.5	60.7

Tabelle 12.

Ausgangsmaterial: Die nahe bei 56° schmelzenden Fractionen 4—7 von Tabelle 11 (Mol.-Gew. 270—271.6).

Fraction	Menge	Mol.-Gew.	Schmp.
1	0.52	276.4	58.7—59.7
2	0.73	275.8	58—59
3	0.62	275.7	56.5—57.5
4	0.58	269	55.6—56.6
5	0.54	268.6	56—56.7
6	0.54	{ 269.9 267.8	55.8—56.5
7	0.58	266.2	55.0—55.7
8	0.3	261.9	57.2—59.2
9	0.26	262.8	59.5—60.2

Tabelle 13.

Ausgangsmaterial: die nahe bei 56.5° schmelzenden Fractionen 4—6 der vorhergehenden Fractionsreihen von Tabelle 12 (Mol.-Gew. 268—270).

Im Ganzen 1.6 g.

Fraction	Menge	Mol.-Gew.	Schmp.
1	0.16	} 279	60—60.7 <sup>1)</sup>
2	0.26		59.0—60.2 <sup>1)</sup>
3	0.23	} 274	58.5—59.0
4	0.21		56—57.0
5	0.2	} 270	56—56.8
6	0.16		56—57.0
7	0.22	270.3	56—57

<sup>1)</sup> Durch Umkrystallisiren steigt der Schmelzpunkt auf 66—67°.

Tabelle 14.

Ausgangsmaterial: die zwischen 56° und 59° schmelzenden Fractionen 3—7 der Tabelle 13 (Mol.-Gew. 270—274).  
Im Ganzen 1.0 g.

Fraction	Menge	Mol.-Gew.	Schmp.
1	0.3153	277	58.0—59.5
2			57.5—58.7 <sup>1)</sup>
3			56.5—57.2
4	0.3348	271	56.0—56.5
5			56.5—57.0 <sup>2)</sup>
6			56.0—56.3
7	0.22	263	54.5—55.7
8			59.0—59.5
9			59.0—60.0

Schliesslich wurde noch eine fractionirte Fällung der Fractionen 1—3 von Tabelle 11 und 12 vorgenommen. Die durchschnittlich in Menge von 0.6 g gewonnenen Einzelfällungen der Säuren hatten von 64° bis allmählich auf 57° abfallende Schmelzpunkte und von 285 allmählich auf 273 abfallende Molekulargewichte. Beim Umkrystallisiren der Säuren der ersten 2 Fractionen wurde eine Säure vom Schmp. 68—68.5° und Molekulargewicht 288 erhalten.

Nach vorstehender Untersuchung war auch noch nicht der geringste Antheil einer Heptadecylsäure vom Schmp. 56° oder einem naheliegenden Schmelzpunkt aus den Palmfettsäuren zu isoliren. Wenn mehrere Fractionen wiederholt, wie Tabelle 11—13 zeigen, hintereinander constante Schmelzpunkte nahe bei 56° und das Molekulargewicht der Heptadecylsäure zeigten, so ist diese Erscheinung nur, wie in anderen, bereits erledigten Fällen, auf innigstes Zusammenhaften von sehr hochmolekularen Säuren mit Palmitinsäure zurückzuführen.

Die HH. Nördlinger und Gérard sind nicht mehr im Besitz ihrer vor 13 Jahren in kleinen Mengen abgeschiedenen Heptadecylsäure und können deren mühselige Neuherstellung auch einstweilen nicht wieder aufnehmen, sodass eine unmittelbare Nachprüfung der Säuren, wie bei dem Kreis'schen Material, nicht vorgenommen werden kann. Nach den gemachten Erfahrungen ist kaum daran zu zweifeln, dass auch die Gérard'sche und Nördlinger'sche Säure das Schicksal der anderen Heptadecylsäuren theilen.

Bekanntlich sind vereinzelt noch einige andere Säuren mit unpaarer Kohlenstoffatomzahl aus Fetten isolirt worden, nämlich die Isocetsäure  $C_{15}H_{30}O_2$  aus Curcasöl, die Hyänasäure  $C_{25}H_{50}O_2$  aus

1) Durch Umkrystallisiren steigt der Schmelzpunkt auf 67—67.4°.

2) Durch Umkrystallisiren steigt der Schmelzpunkt auf 59—60.5°.