Zeitschrift

für

Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 12.

15. Juni 1912.

Band 23.

Beiträge zur Kenntnis der Glyceride der Fette und Öle.

III. Heptadekylsäure und Triheptadekylin.

Von

A. Bömer und R. Limpricht.

Von H. Kreis und A. Hafner¹⁾ ist im Schweinefett als schwerlöslichstes Glycerid ein solches vom Schmelzpunkt 66,0° [51,8°] gefunden worden, das sie für ein Heptadekyldestearin hielten.

Durch diese Untersuchungen war somit die Frage des Vorkommens einer Säure von der Formel $C_{17}H_{34}O_2$ in natürlichen Fetten wieder aufgerollt worden. Kreis und Hafner wollen auch diese Säure aus Schweinefett rein dargestellt haben. D. Holde²⁾ hat jedoch schon an einer kleinen Probe der von Kreis und Hafner selbst dargestellten Säure nachgewiesen, daß sie nicht rein war; er ist vielmehr der Ansicht, daß das Vorkommen von Heptadekylsäure in den natürlichen Fetten einstweilen nicht anzunehmen sei. Immerhin ist aber durch die Untersuchungen Holde's noch nicht der volle Beweis erbracht, daß die Angabe von Kreis und Hafner über das Vorkommen von Heptadekylsäure im Schweinefette unrichtig ist.

Im Anschlusse an die früheren Untersuchungen über die Glyceride der Talge³⁾ hatte der eine von uns (Bömer) auch die Untersuchung der Glyceride des Schweinefettes begonnen, um insbesondere nachzuprüfen, ob das von Kreis und Hafner darin gefundene Glycerid tatsächlich ein Heptadekyldestearin war.

Um hierbei zu einem möglichst zuverlässigen Ergebnisse zu kommen, hatten wir uns die Aufgabe gestellt, die Heptadekylsäure synthetisch darzustellen und ihre Eigenschaften genau zu bestimmen, um sie mit der etwa natürlich vorkommenden Heptadekylsäure und ihrem im Schweinefett vorkommenden Glyceride zu vergleichen.

Bevor wir über die Ergebnisse dieser Untersuchungen berichten, sei zunächst die ziemlich umfangreiche Literatur über die Heptadekylsäure und ihr Vorkommen in den natürlichen Fetten hier einer kurzen Betrachtung unterzogen.

Literatur.

E. Chevreul⁴⁾, dem wir die erste genauere Kenntnis der Fette und ihrer Säuren verdanken, fand in fast allen von ihm untersuchten Fetten Fettsäuren, deren Schmelzpunkt zwischen 50 und 60° lag. Diesen Säuren gab er den Namen Margarinsäure. Chevreul selbst sagt von diesen Säuren: „Das Vorkommen der Margarinsäure als besondere Art

¹⁾ Diese Zeitschrift 1904, 7, 641.

²⁾ Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1905, 38, 1247 und Mitteil. Kgl. Materialprüfungsamt 1905, 23, 36.

³⁾ Diese Zeitschrift 1907, 14, 90—117 u. 1909, 17, 353—396.

⁴⁾ E. Chevreul, Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale. Paris 1815 bis 1823; Neudruck 1889, 364.

ist nicht so sicher wie das der Stearinsäure oder der Ölsäure, wenn man bedenkt, daß zahlreiche Ähnlichkeiten zwischen ihr und der Stearinsäure bestehen; doch konnte ich nicht umhin, sie von ihr zu unterscheiden, 1. da sie 10° niedriger schmilzt, 2. da es mir nicht gelungen ist, das Kaliumsalz durch Behandeln mit Alkohol in Stearat und Oleat zu trennen, 3. da die Margarinsäure mehr Sauerstoff als Stearinsäure und Ölsäure enthält¹⁾.

Nach Chevreul nahmen erst Liebig und seine Schüler die Untersuchungen über die Fette wieder auf. Liebig²⁾ selbst glaubte nach seinen Berechnungen unter Zugrundelegung der von Chevreul angegebenen Zahlen annehmen zu dürfen, daß Margarinsäure eine Verbindung von Ölsäure und Talgsäure (Stearinsäure) sei, derart, daß je 1 Molekül Talgsäure und Ölsäure mit 2 Molekülen Wasser 2 Moleküle Margarinsäure bildeten.

Diese Annahmen schienen die Untersuchungen von Varrentrap³⁾ zu bestätigen. Er fand, wie schon Bussy beim Ochsentalg, bei der Destillation der verschiedensten Fette Säuren von gleicher Zusammensetzung und gleichen Eigenschaften. Aus der Analyse der Säuren und ihrer Salze berechnete er ihre Molekularformel zu $C_{34}H_{68}O_4$. Die aus Menschenfett dargestellte Margarinsäure zeigte dieselben Eigenschaften wie die durch Destillation gewonnene, ebenso eine von Meyer aus Olivenöl abgeschiedene Säure.

C. Bromeis⁴⁾ will in den durch Einwirkung von Salpetersäure auf Stearin- und Ölsäure erhaltenen Zersetzungsprodukten Margarinsäure nachgewiesen haben. Ebenso fand J. Redtenbacher⁵⁾ bei der Destillation von Talgsäure Margarinsäure. Er leitete Margarinsäure und Talgsäure von demselben Radikal ($C_{34}H_{66}$) ab und gab der Margarinsäure die Formel $C_{34}H_{66} + 3O + H_2O$ und der Talgsäure die Formel $C_{34}H_{66} + 5O + H_2O$.

Pelouze und Boudet⁶⁾ fanden in Palmöl Ölsäure und Margarinsäure. Von Fremy⁷⁾ wurde jedoch nachgewiesen, daß es Ölsäure und eine neue Säure war, die er Palmitinsäure nannte, was auch von J. Stenhouse⁸⁾ bestätigt wurde.

J. Stenhouse vermutete, daß in der Kakaobutter neben der Stearinsäure (Schmelzpunkt 69°) noch eine andere Säure (Schmelzpunkt 60°) wahrscheinlich Margarinsäure enthalten sei. — Laurent und Gerhardt⁹⁾ hielten Talgsäure und Margarinsäure für identisch, d. h. für Modifikationen derselben Säure und schrieben ihnen die Formeln $C_{34}H_{68}O_4$ und $C_{17}H_{34}O_2$ zu. Thomson und Wood¹⁰⁾ fanden in der Sheabutter eine perlmutterglänzende Säure, die bei $61,1^{\circ}$ schmolz. Nach der Analyse des Silbersalzes deuteten sie diese als Margarinsäure; auch im chinesischen Pflanzentalg sollte nach ihren Angaben diese Säure in grösserer Menge enthalten sein.

In neue Bahnen wurde die Analyse der Fette durch die Untersuchungen von W. Heintz gelenkt, der es unternahm, die durch Verseifen der Fette erhaltenen Fettsäuren durch Umkrystallisieren zu trennen. Bei der Untersuchung von Menschenfett¹¹⁾ entdeckte er neben Margarinsäure ($C_{17}H_{34}O_2$, Schmelzpunkt 60°) und Palmitinsäure ($C_{16}H_{32}O_2$, Schmelzpunkt 62°), eine neue Säure ($C_{17}H_{34}O_2$ vom Schmelzpunkt 56°), der er den Namen Anthropinsäure gab, und die er mit der von Luck gefundenen Madiasäure für identisch hielt. Ebenso fand er¹²⁾ im Walrat neben Palmitin- und anderen Säuren als Hauptbestandteil Margarinsäure (Schmelzpunkt 60°). Bei seinen späteren Untersuchungen über Hammeltalg¹³⁾ kam Heintz jedoch

¹⁾ Chevreul kannte die Palmitinsäure (Schmelzpunkt $62-63^{\circ}$) noch nicht.

²⁾ Ann. d. Chemie u. Pharm. 1840, 33, 1.

³⁾ Daselbst 1840, 35, 65.

⁴⁾ Daselbst 1840, 35, 86.

⁵⁾ Daselbst 1840, 35, 46.

⁶⁾ Ann. d. Pharmacie 29, 44.

⁷⁾ Ann. d. Chemie u. Pharm. 1840, 36, 44.

⁸⁾ Daselbst 1840, 36, 50.

⁹⁾ Jahresberichte u. d. Fortschritte d. Chemie 1849, 341.

¹⁰⁾ Daselbst 1849, 344.

¹¹⁾ Poggendorff's Annalen d. Physik u. Chemie 1851, 84, 238.

¹²⁾ Daselbst 1852, 87, 21.

¹³⁾ Daselbst 1852, 87, 553.

zu dem Ergebnis, daß Palmitin- und Stearinsäure Mischungen eingehen können, die ganz die Eigenschaften von neuen Säuren tragen. Diese Mischungen lassen sich nicht durch Umkrystallisieren, sondern nur durch teilweise Fällung mittels Magnesium- oder Bariumacetat trennen. Darnach soll Margarinsäure eine Mischung von 1 Teil Stearinsäure mit 9 bis 10 Teilen Palmitinsäure sein. Die von ihm zunächst entdeckte Anthropinsäure erklärt er für eine Mischung von 5 Teilen Stearinsäure mit 7 Teilen Palmitinsäure. Er ging sogar schließlich soweit, den Satz auszusprechen, daß Säuren mit ungerader Kohlenstoffatomzahl in natürlichen Fetten nicht vorkommen. Alle bis dahin als Margarinsäure bezeichneten Säuren hielt er für solche Gemische von Palmitin- und Stearinsäure. — Eine von Collet¹⁾ im Olivenöl gefundene und für Margarinsäure gehaltene Säure hat Heintz²⁾ als Palmitinsäure erkannt.

Als Heintz die Behauptung aufstellte, daß Säuren von der Formel $C_{17}H_{34}O_2$ in natürlichen Fetten nicht vorkämen, blieben auch die Versuche nicht aus, diese Säure wenigstens auf synthetischem Wege zu gewinnen. So haben fast gleichzeitig, jedoch unabhängig voneinander, Becker und Heintz Margarinsäure aus Cyancetyl synthetisch dargestellt.

G. Becker³⁾ ging von Jodcetyl aus, das er aus dem aus Walrat gewonnenen Cetylalkohol darstellte. Dieses führte er mit Cyankalium in Cyancetyl über und gewann hieraus durch Verseifen die Säure. Sie zeigte den Schmelzpunkt 52–53°; die Analyse der Säure und ihrer Salze stimmte auf die Formel $C_{17}H_{34}O_2$.

Schon früher versuchte H. Köhler⁴⁾ unter Leitung von Heintz die Darstellung der Margarinsäure. Ebenfalls ausgehend von Cetylalkohol aus Walrat stellte er zunächst durch Behandeln mit Schwefelsäure cetylschwefelsaures Kalium her, das dann durch Schmelzen mit Cyankalium Cyancetyl lieferte. Die Ausbeute war jedoch so gering, daß nach der Verseifung mit Kalilauge der Nachweis der Margarinsäure nicht erbracht werden konnte.

W. Heintz⁵⁾ setzte die Arbeiten von Köhler fort. Auf demselben Wege kam er zu einem Säuregemisch, aus dem er durch fraktionierte Fällung mit Magnesiumacetat schließlich eine bei 59,9° schmelzende Säure erhielt. Die Elementaranalyse der schuppig krystallinisch aussehenden Säure stimmte genau auf die Formel $C_{17}H_{34}O_2$, ebenso die Analyse des Silber- und Bariumsalzes.

Während Becker und Heintz, von einer Verbindung mit geringerem Kohlenstoffgehalt ausgehend, die Margarinsäure aufbauten, ging F. Krafft⁶⁾ von der Stearinsäure aus. Er destillierte ein Gemisch von Bariumstearat und Bariumacetat. Das so erhaltene gemischte Keton oxydierte er und kam so zu einer Säure $C_{17}H_{34}O_2$ von dem Schmelzpunkt 59,8°, die mit der von Heintz dargestellten Säure identisch zu sein scheint. Ihr Siedepunkt bei etwa 100 mm Druck lag bei 277°.

Bei der Untersuchung von Leichenwachs will H. Ebert⁷⁾ neben Palmitinsäure auch Margarinsäure (Schmelzpunkt 59°) gefunden haben. Ob diese mit der künstlich erhaltenen identisch ist, ist unentschieden geblieben.

Im Jahre 1890 hat dann E. Gérard⁸⁾ aus dem fetten Öl der Samen von Datura Stramonium eine Säure $C_{17}H_{34}O_2$ dargestellt, der er, da ihre Eigenschaften von denen der synthetisch erhaltenen Margarinsäure verschieden waren, den Namen Daturinsäure gegeben hat. Die reine Säure bildete weiße, nadelförmige Krystalle, die bei 55° schmolzen und bei 54°

1) Jahresberichte ü. d. Fortschritte d. Chemie 1854, 460.

2) Daselbst 1854, 461.

3) Daselbst 1857, 354.

4) Zeitschrift f. d. gesamten Naturwissenschaften 1856, 7, 352.

5) Poggendorff's Annalen d. Physik u. Chemie 1857, 102, 257.

6) Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1879, 12, 1668.

7) Daselbst 1875, 8, 775.

8) Daselbst 1890, 23, Ref. 688 u. Compt. rend. Paris 1890, 111, 305–507.

zu krystallinischen Schuppen erstarrten¹⁾. Das Vorkommen dieser Säure wurde von Armand in Zweifel gezogen, der sie für ein Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure hielt. Von Gérard wurde jedoch durch fraktionierte Krystallisation der Säure selbst, ihrer Alkylester sowie ihrer Salze die Einheitlichkeit der Säure als bewiesen angesehen. Ihr Schmelzpunkt lag bei 54,5⁰²⁾.

H. Nördlinger³⁾ fand unter den festen Fettsäuren des Palmöls neben Palmitin- und Stearinsäure auch eine Säure $C_{17}H_{34}O_2$ mit dem Schmelzpunkt 57⁰ (Siedepunkt bei 15 mm Druck 223–225⁰), die er für Daturinsäure hielt.

In neuerer Zeit fanden Holde und Stange⁴⁾ im Olivenöl ebenfalls eine Säure von der Zusammensetzung $C_{17}H_{34}O_2$, die sie, wenn es ihnen auch nicht gelang, sie in vollkommen reinem Zustande zu gewinnen, für identisch mit der von Gérard gefundenen Daturinsäure hielten. Da jedoch durch eine eingehende fraktionierte Fällung der Säure mit Magnesiumacetat allmählich verschiedene Fraktionen erhalten wurden, wurde die Gegenwart von 2 isomeren Säuren $C_{17}H_{34}O_2$ und von Palmitinsäure wahrscheinlich. Holde behielt sich daher eine genauere Prüfung der Säure vor⁵⁾.

Neuerdings haben dann H. Kreis und A. Hafner⁶⁾ — wie schon eingangs erwähnt wurde — gelegentlich ihrer Arbeiten „Über natürlich vorkommende und synthetisch dargestellte gemischte Fettsäureglyceride“ aus Schweinefett eine Fettsäure mit 17 Kohlenstoffatomen dargestellt. Die Sorgfalt, die auf die Reindarstellung und Bestimmung dieser Säure verwendet wurde, schien kaum einen Zweifel an ihrer Einheitlichkeit übrig zu lassen. Ihr Schmelzpunkt lag bei 55,5⁰. Da es unentschieden war, ob sie mit der von Gérard gefundenen Daturinsäure identisch war, gaben sie ihr nach der Zahl der Kohlenstoffatome den Namen Heptadekylsäure.

Im Jahre 1905 hat dann Holde⁷⁾ die Ergebnisse seiner Untersuchungen über die natürlich vorkommende Heptadekylsäure veröffentlicht. Da die in der Natur gefundenen Heptadekylsäuren verschieden hoch, aber niedriger als die synthetische Säure schmolzen, (53–57⁰ gegenüber 59,9⁰), mußten mindestens 3–4 Iso-Säuren vorkommen, ein besonders auffallendes Ergebnis, da alle höher molekularen ebenso wie auch fast alle niedriger molekularen Fettsäuren eine normale Kohlenstoffkette besitzen. Die Untersuchungen von Holde haben nun ergeben, daß das Vorkommen einer natürlichen Heptadekylsäure einstweilen nicht anzunehmen ist. Die Ursache der irrtümlichen Schlüsse liegt nach Holde im wesentlichen darin, daß die Heintz'sche Methode der fraktionierten Fällung nur bei Gegenwart von 2 Säuren in verhältnismäßig kurzer Zeit eine Trennung ermöglicht, daß sie aber bei Gegenwart von mehreren Säuren leicht zu irrigen Schlüssen veranlassen kann, da sie dann nur bei Anwendung größerer Substanzmengen und wiederholter Ausführung zum Ziele führt.

Die Untersuchungsergebnisse Holde's waren kurz folgende:

1. Heptadekylsäure aus Olivenöl. Die fraktionierte Fällung mit Magnesiumacetat ergab in 15 Fraktionsreihen anfangs noch Fraktionen, deren Schmelzpunkt und Molekulargewicht auf Heptadekylsäure stimmten. In den letzten Fraktionen wurde aber die Anwesenheit fast reiner Palmitinsäure (Schmelzpunkt 61,8⁰, Molek.-Gew. 256,3), Stearinsäure und einer hochmolekularen Säure (Schmelzpunkt 74–76⁰, Molek.-Gew. größer als 290) erwiesen.

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1893, 26, IV, 287 u. Ann. Chimie et Phys. [6], 27, 549–566.

²⁾ Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1895, 28, IV, 278; Compt. rend. Paris 1895, 120, 565–567.

³⁾ Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1892, 25, Ref. 578.

⁴⁾ Dasselbst 1901, 34, 2402.

⁵⁾ Dasselbst 1902, 35, 4320.

⁶⁾ A. Hafner: „Über natürlich vorkommende und synthetisch dargestellte gemischte Fettsäureglyceride.“ Inaug.-Dissertation Basel 1904 und diese Zeitschrift 1904, 7, 641.

⁷⁾ Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1905, 38, 1247 u. Mitteil. Kgl. Materialprüfungsamt 1905, 23, 36.

Aus Olivenöl unmittelbar konnte eine Säure erhalten werden, deren Schmelzpunkt bei 72—72,8° lag und deren Molekulargewicht 368,7 war.

2. Die Kreis- und Hafner'sche Heptadekylsäure. Da die fraktionierte Fällung die Anwesenheit von Stearinsäure ergab, mußte auch sie als ein Gemisch angesehen werden.

3. Die Gérard'sche Heptadekylsäure. Schon die Gérard'schen Beweise für die Einheitlichkeit der Säure waren nicht ganz einwandfrei. Neue Versuche mit 60 g einer von Holde frisch dargestellten Säure aus Daturaöl zeigten, daß in den konstant schmelzenden und scheinbar einheitlichen Fraktionen, deren Molekulargewicht auch auf $C_{17}H_{34}O_2$ stimmte, eine hochmolekulare Fettsäure vorhanden war, die die irrümlichen Befunde Gérard's verursacht hatte.

4. Die Nördlinger'sche Heptadekylsäure. Aus 320 g Palmfettsäuren konnte durch fraktionierte Destillation in 15 Fraktionsreihen und nachherige fraktionierte Fällung (in 4 Fraktionsreihen) der die Nördlinger'sche Heptadekylsäure scheinbar enthaltenden Fraktionen keine Spur einer einheitlichen Säure mit dem Schmelzpunkt 56° und dem Molekulargewicht 270 abgetrennt werden.

Holde kommt durch diese Untersuchungen zu dem Schluß, daß wahrscheinlich auch die übrigen Säuren mit unpaarer Kohlenstoffatomzahl, die in der Natur vorkommen sollen, auf Mischungen mehrerer Säuren mit paarer Kohlenstoffatomzahl zurückzuführen sind.

Schließlich ist noch eine Untersuchung von H. Rondel Le Sueur¹⁾ zu erwähnen; er gewann durch Erhitzen von α -Oxystearinsäure Margarinaldehyd $C_{16}H_{33}CHO$. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhielt er daraus Margarinsäure, von der er auch einige Derivate, wie den Methyl- und Äthylester, das Amid u. a. dargestellt hat.

Die vorstehenden Auszüge aus der Literatur lassen erkennen, daß ein vollgültiger Beweis für das Vorkommen von Heptadekylsäure in natürlichen Fetten bisher nicht erbracht worden ist. Auch bei einer Probe der von Kreis und Hafner aus dem Schweinefette dargestellten Heptadekylsäure ist von Holde zwar nachgewiesen worden, daß sie noch Stearinsäure enthielt, allein ein Beweis dafür, daß in ihr keine Heptadekylsäure vorhanden war, hat Holde wegen Mangels an Material, wie schon eingangs erwähnt wurde, nicht erbracht.

Inzwischen hat nun der eine von uns (Bömer) nachgewiesen²⁾, daß das unlöslichste Glycerid des Schweinefettes nicht, wie Kreis und Hafner annehmen, ein Heptadekyldistearin, sondern ein Palmitodistearin ist. Damit verlor die ursprüngliche Absicht, das von Kreis und Hafner für das Schweinefett angenommene Heptadekyldistearin synthetisch darzustellen, an Interesse, und daher haben wir uns darauf beschränkt, aus der inzwischen schon synthetisch dargestellten Heptadekylsäure nur das bisher ebenfalls noch nicht bekannte einfache Triglycerid der Heptadekylsäure, das Triheptadekylin, darzustellen.

A. Synthetische Darstellung der Heptadekylsäure.

Für die Darstellung der Heptadekylsäure benutzten wir das Verfahren von F. Kräfft³⁾, da es von den beiden bekannten Verfahren als das einfachere erschien

¹⁾ Proceedings Chem. Soc. 1904, 20, 132—133 u. Journ. Chem. Soc. London 1904, 85, 827—838; Chem. Zentralblatt 1904, II, 304 u. 509.

²⁾ Diese Untersuchungsergebnisse werden demnächst veröffentlicht werden.

³⁾ Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1879, 12, 1668.

und die größte Ausbeute versprach. Als Ausgangsstoff diente Stearinsäure¹⁾ vom Schmelzpunkt 69,9° (korrig.). Die Bestimmung der Verseifungszahl ergab 198,11 (2,3996 g Säure verbrauchten 0,4754 mg Kaliumhydroxyd). Die Berechnung ergibt für $C_{18}H_{36}O_2$ die Verseifungszahl 197,60. Aus der Säure wurde nach den Angaben von Krafft²⁾ das Bariumsalz dargestellt. Bei der Analyse des sorgfältig getrockneten Salzes wurden gefunden:

0,5000 g Substanz gaben 0,1644 g Bariumsulfat, entsprechend 19,35 % Barium; berechnet für $Ba(C_{18}H_{35}O_2)_2 = 19,52$ % Barium.

1. Zur Gewinnung des gemischten Ketons, des Methylheptadekylketons, $CH_3 \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$, wurde das Bariumsalz zusammen mit Bariumacetat³⁾ in einer Retorte unter vermindertem Druck erhitzt. Die Aufzeichnungen über die einzelnen Destillationen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

No. der Destil- lation	Menge des angewendeten		Destillations-			Menge des Destillats g
	Bariumstearats g	Bariumacetats g	Temperatur ° C	Druck mm	Dauer Std.	
I	50	50	250—330	40—60	8¾	15,3
II	100	100	170—340	50—60	12½	43,1
III	106	106	200—330	50—70	12	46,6
IV	52,5	79	220—320	80	9½	17,8
V	52,5	79	180—340	60—70	9¾	18,4

Zu Beginn der Destillationen gingen zuerst Wasser und etwas Aceton über, die aus der Vorlage durch Aufgießen von warmem Wasser leicht entfernt werden konnten. Nach etwa ¾ Stunden zeigte sich bei der angegebenen Temperatur im Halse der Retorte die erste Tropfenbildung. Die Hauptmenge des Destillats ging bei 275 bis 330° über.

Die Reinigung des schwach gelblich gefärbten Rohketons (Schmelzpunkt unscharf 50—60°) wurde durch fraktionierte Lösung vorgenommen. Aus den 141,2 g Rohketon konnten 3 Hauptfraktionen getrennt werden:

1. Ein dunkelbraun gefärbter flüssiger Anteil, von dessen weiterer Untersuchung abgesehen wurde.

2. Ein weißer feinkristallinischer Anteil mit dem Schmelzpunkt 56,1° (korrig.). Dieser Teil bildete die Hauptmenge (63,5 g). Er ist das gesuchte Methylheptadekylketon.

3. Ein weißer ebenfalls feinkristallinischer Anteil mit dem Schmelzpunkt

¹⁾ Die Stearinsäure war von E. Merck-Darmstadt als „Acidum stearinicum purissimum“ bezogen; sie zeigte den Schmelzpunkt 64,6° (korrig.), der nach den bekannten von Heintz aufgestellten Tabellen einem Gehalt von etwa 75% Stearinsäure und 25% Palmitinsäure entspricht. Die Säure war also nicht rein; sie wurde daher zunächst durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus Alkohol (98%) gereinigt. Die Fraktionen mit dem Schmelzpunkt 69,0—70,0° wurden zusammen in Benzol gelöst, filtriert und im Filtrat wieder mit Alkohol gefällt. Die Ausbeute aus 1 kg betrug 361 g.

²⁾ Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1879, 12, 1664.

³⁾ Das Bariumacetat war von E. Merck bezogen. Die Bariumbestimmung ergab: 0,5000 g Substanz lieferten 0,4266 Bariumsulfat, entsprechend 50,22 % Barium oder 99,93 % Bariumacetat $[(C_2H_3O_2)_2 Ba + H_2O]$.

88,6° (korrig.). Dieser Teil ist wahrscheinlich Stearon ($C_{17}H_{35}$)₂·CO, für das Fr. Krafft¹⁾ den Schmelzpunkt 87,8° gefunden hat.

Das Verhältnis von Methylheptadekylketon zu Stearon stellte sich bei den einzelnen Destillationen, wie folgt:

Nr. der Destillationen	Methylheptadekylketon ($CH_3 \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$)	Stearon ($[C_{17}H_{35}]_2 CO$)	Auf 100 g Methylheptadekylketon kommen demnach Stearon
I—III	51,5 g	7,45 g	14,4 g
IV—V	12,0 g	0,75 g	6,3 g

Durch den großen Überschuß von Bariumacetat bei den Destillationen IV und V ist also die Bildung des Stearons sehr herabgedrückt worden. Ein störendes Schäumen des Retorteninhalts, wie es Krafft bei der Darstellung der Undecylsäure bei einem größeren Überschuß von Bariumacetat gefunden hat, war nicht zu beobachten.

Als Lösungsmittel bei der fraktionierten Lösung diente anfangs Alkohol (98 %-ig), später Aceton, das sich als besonders geeignet zur Trennung des gemischten Ketons vom Stearon erwies.

Für die Löslichkeit der beiden Ketone in verschiedenen Lösungsmitteln ergab sich folgendes:

Bezeichnung der Ketone	Lösungsmittel			
	Äther	Benzol	98%-iger Alkohol	Aceton
Methylheptadekylketon	leicht löslich	leicht löslich	schwer löslich; in der Wärme leicht löslich	löslich; in der Wärme leichtlöslich
Stearon	löslich	löslich	schwer löslich	fast unlöslich; in der Wärme schwer löslich

Die Siedepunktsbestimmung des reinen Methylheptadekylketons im Vakuum des Kathodenlichts konnte leider nur mit einer geringen Substanzmenge ausgeführt werden, da bereits die Hauptmenge weiter verarbeitet war. Der Siedepunkt wurde im Vakuum des Kathodenlichtes (Kathodenlicht gut, Glimmlicht nur noch ganz schwach) bei einer Steighöhe der Dämpfe von 15 mm über der Quecksilberkugel zu 92° gefunden. Nach Abzug der Korrektur, die sich nach Fr. Krafft zu $0,00073 \times 282,3 \times 15 = 3,1$ ergibt, berechnet sich demnach der Siedepunkt bei 0 mm Druck zu 89°.

2. Die Oxydation des Methylheptadekylketons zu Heptadekylsäure wurde nach den Angaben von Fr. Krafft mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure vorgenommen. Die Heptadekylsäure wurde aus dem Reaktionsgemisch

¹⁾ F. Beilstein, Handbuch der organ. Chemie (III. Auflage), 1, 1006.

durch Überführen in das Bariumsalz, Ausziehen mit Äther und Zersetzen des Rückstandes mit Salzsäure gewonnen. Die Versuchsbedingungen bei den einzelnen Oxydationen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

No. der Oxydation	Angewendete Mengen			Oxydationsdauer Stdh.	Oxydationsgemisch		Zurückgewonnenes Keton			Gewonnene Fettsäuren		
	Heptadekyl- methyliketon	Kalumbichromat	Schwefelsäure (1 : 1)		Aussehen des er- starrten Fett- kuchens	Chromsäure- reaktion des Filtrates	g	% des angewen- deten Ketons 	Schmelz- punkt ° C	g	% des angewen- deten Ketons 	Schmelz- punkt ° C
	g	g	cem									
I	5	8,75	45	19¾	gelblich	negativ	0,93	18,6	55,7	1,99	39,8	55,5—56,7
II	10	20	90	10¾	weiß	starke Reaktion	5,7	57,0	55,9	3,81	38,1	57,8
III	10	20	90	16	"	"	22,69	47,9	56,0—57,0	18,91	40,1	56,8
IV	10	20	90	28¾	"	schwach. Reakt.						
V	10	20	90	28¾	"	negativ						
VI	10	20	90	20½	"	"						
VII	7,4	14,8	67,5	18½	"	schwach. Reakt.	13,77	46,5	—	11,75	39,7	56,1
VIII	10 ¹⁾	20	90	14½	gelblich	negativ						
IX	13 ¹⁾	26	115	14½	"	"						
X	6,6 ¹⁾	13,3	60	14½	"	"						
XI	10,95 ²⁾	21,9	100	12	gelblich	starke Reaktion	4,61	33,4	—	5,54	40,1	51,5—53,8
XII	2,82 ²⁾	5,6	25	12	braun	negativ						

Die erhaltenen Fettsäuren, zusammen 42 g, wurden zunächst aus 100 cem (98⁰/o-igem) Alkohol und die hierbei gewonnenen Krystalle nochmals aus 75 cem (98⁰/o-igem) Alkohol umkrystallisiert. Die Krystalle zeigten jetzt den Schmelzpunkt 59,9⁰, den auch Heintz und Krafft für Margarinsäure angeben (Fraktion A). Die beiden Mutterlaugen wurden zu einer Fraktion vereinigt (Fraktion B). Die weitere Reinigung geschah durch Destillation an der Quecksilberluftpumpe. Vor der Vakuumdestillation wurde jedoch die Substanz zunächst an der WasserstrahlLuftpumpe unter beständigem Durchleiten eines getrockneten Luftstromes unter vermindertem Druck (16—20 mm) langsam im Metallbade bis auf eine Temperatur von 175—200⁰ erhitzt, um die leichter flüchtigen Anteile, die, wenn auch nur in Spuren vorhanden, bei der Vakuumdestillation störend wirken konnten, zu entfernen.

Fraktion A.

Die Fraktion wurde bei nahezu vollständigem Vakuum (Kathodenlicht gut, Kathodenglimmlicht noch vorhanden) destilliert. Die Substanz ging bis auf einen geringen braunen Rückstand bei 151—158⁰ (Steighöhe etwa 45—60 mm) über.

Das Destillat war rein weiß und krystallinisch; die Ausbeute betrug 22,1 g vom Schmelzpunkte 60,2⁰.

1 g des Destillates wurde mit Magnesiumacetat nach Heintz fraktioniert gefällt. Es wurden dabei folgende Fraktionen erhalten:

¹⁾ Zurückgewonnenes Keton von Nr. I—VII.

²⁾ Zurückgewonnenes Keton von Nr. VIII—X.

	Menge	Schmelzpunkt
Erste Fraktion	0,06 g	60,2°
Zweite „	0,66 „	60,2°
Dritte „	0,27 „	59,0°

Es war also die Heptadekylsäure nur durch geringe Mengen einer niedriger schmelzenden Fettsäure verunreinigt. Sie wurde deshalb nochmals aus 75 ccm (98 0/0-igem) Alkohol umkrystallisiert; die hierbei erhaltenen Krystalle wurden im Vakuumexsikkator getrocknet und zu den folgenden Bestimmungen benutzt:

1. Die Schmelzpunktbestimmung ergab 60,5° (korrig.).

2. Die Bestimmung des Siedepunktes im Vakuum unter Beobachtung der nötigen Vorsichtsmaßregeln lieferte folgende Ergebnisse:

Bei 152,5° ging die ganze Substanz über; Steighöhe 45 mm (Kathodenlicht sehr gut, Glimmlicht nicht mehr vorhanden). Die Korrektur berechnet sich nach Krafft zu $0,00073 \times 270,3 \times 45 = 8,88^{\circ}$, der Siedepunkt im absoluten Vakuum war also 143,6°.

Fr. Krafft und H. Weiland¹⁾ haben für die bekannten Fettsäuren die Siedepunkte im Vakuum ermittelt. Unter Berücksichtigung der Korrektur ergeben sich nach ihren Zahlen für Palmitin- und Stearinsäure folgende Siedepunkte:

	Siedepunkt (0 mm)
Palmitinsäure	133,3°
Stearinsäure	149,2°

Der Siedepunkt der Heptadekylsäure liegt somit zwischen den Siedepunkten der Stearin- und Palmitinsäure.

3. Die Säurezahl bzw. das Molekulargewicht wurde, wie bei der Bestimmung der Verseifungszahl, mit alkoholischer 1/2 N.-Kalilauge in der Wärme bestimmt.

Angewendete Substanz	Verbrauch an Kaliumhydroxyd	Säurezahl		Molekulargewicht	
		gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
I. 2,0282 g	0,42096 g	207,55	Mittel 207,97	270,04	270,27
II. 1,9135 „	0,39793 „	207,96			
III. 2,0156 „	0,41894 „	207,84			

4. Krystallform: Durch einen Zufall hatten sich gut ausgebildete Krystalle aus ätherischer Lösung gebildet. In einem kleinen Schälchen hatte sich an der Oberfläche durch die schnelle Verdunstung eine Krystallkruste gebildet; im Innern waren infolgedessen die Krystalle nur langsam gewachsen. Unter dem Mikroskop zeigten die Krystalle sich als mikroskopische Plättchen von rhombischem Umriß (Fig. 1), deren spitzer Winkel $76\frac{1}{2}^{\circ}$ betrug und deren Auslöschungsrichtungen diagonal lagen.

Die verschiedenen Versuche, auch aus alkoholischer Lösung gut ausgebildete Krystalle zu erhalten, schlugen fehl. Die besten Krystalle ließen zwar einen rhombischen Umriß erkennen, die Auslöschungsrichtungen lagen diagonal, aber eine genaue Messung der Winkel war nicht möglich; doch ergab das Mittel aus zahlreichen Messungen für den spitzen Winkel ebenfalls etwa $76\frac{1}{2}^{\circ}$.

Fig. 1.

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1896, 29, 1316.

5. Löslichkeit in absolutem Alkohol.

a) Löslichkeit bei 0°: Es wurden 3 Bestimmungen ausgeführt: Bei den beiden ersten Bestimmungen wurde je 1 g Heptadekylsäure in 25 ccm absolutem Alkohol in der Wärme bei 50—60° gelöst, darauf 5 Stunden bei Zimmertemperatur und dann weiter 24 Stunden in Eiswasser bei 0° unter öfterem Umschütteln gehalten. Hierauf wurde abfiltriert und in 20 ccm des Filtrats die gelöste Säure durch Verdunsten des Alkohols bestimmt.

Bei der dritten Bestimmung wurde 1 g Heptadekylsäure mit 25 ccm absolutem Alkohol 30 Stunden lang in Eiswasser bei 0° unter öfterem Umschütteln digeriert, dann abfiltriert und in 20 ccm des Filtrats die gelöste Säure bestimmt. Gefunden wurde folgende Löslichkeit:

Erste Bestimmung: 0,2373 g = 1,1865 g in 100 ccm

Zweite " 0,2356 " = 1,1780 " " " "

Dritte " 0,2159 " = 1,0795 " " " "

Im Mittel lösen also 100 ccm absoluter Alkohol bei 0° = 1,15 g Heptadekylsäure.

Kreis und Hafner¹⁾ hatten für die Löslichkeit ihrer aus Schweinefett erhaltenen vermeintlichen „Heptadekylsäure“ gefunden, daß 100 ccm 95°/o-iger Alkohol 0,971 g der Säure bei 0° lösen.

b) Löslichkeit bei 15°: Die Bestimmung geschah in ähnlicher Weise wie bei a. Bei den beiden ersten Bestimmungen wurden je 1,5 g Säure in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst und dann 2½ Stunden bei 15° unter öfterem Umschütteln gehalten, bei der dritten Bestimmung wurden 1,5 g Säure 3 Stunden bei 15° unter häufigem Umschütteln digeriert. Nach dem Abfiltrieren der ausgeschiedenen Säure wurde in 20 ccm des Filtrates die gelöste Säure bestimmt.

Gefunden wurde folgende Löslichkeit:

Erste Bestimmung: 0,7140 g = 3,5700 g in 100 ccm

Zweite " 0,6984 " = 3,4920 " " " "

Dritte " 0,6781 " = 3,3905 " " " "

Im Mittel lösen also 100 ccm absoluter Alkohol bei 15° = 3,48 g Heptadekylsäure.

6. Von Salzen der Heptadekylsäure wurde nur das Zinksalz dargestellt. Die Säure wurde in (98°/o-igem) Alkohol gelöst, unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator mit alkoholischer Kalilauge neutralisiert und mit der berechneten Menge Zinkacetat gefällt. Die Krystalle wurden abfiltriert und mit Alkohol (98°/o-ig) gewaschen. Das getrocknete Zinksalz begann bei 127° zu schmelzen, schmolz aber nicht vollständig. Eine Zinkbestimmung ergab zu hohe Werte. Es wurde deshalb eine weitere Reinigung des Salzes versucht. Zu dem Zwecke wurde es mit kochendem 98°/o-igem Alkohol digeriert und heiß filtriert. Aus dem Filtrat schied sich dann das Zinksalz wieder aus. Der Schmelzpunkt war jedoch immer noch nicht scharf, auch ging jedesmal nur sehr wenig Substanz in Lösung.

Schneller führte die Krystallisation aus Benzol zum Ziele. In siedendem Benzol löste sich das Salz fast vollständig und beim Erkalten fiel es wieder vollständig aus. Es wurde daher in der Siedehitze das Ungelöste abfiltriert. Das aus dem Filtrate sich in mikroskopischen Sphärökrystallen abscheidende Zinksalz schmolz jetzt scharf bei 126,6°. Die Analyse des so gereinigten Zinksalzes ergab:

¹⁾ A. Hafner, Über natürlich vorkommende und synthetisch dargestellte gemischte Fettsäureglyceride. Inaug.-Dissertation, Basel 1904, S. 54 und diese Zeitschrift 1904, 7, 661.

0,4000 g wurden verascht. Gefunden 0,0549 g, entsprechend 13,72% Zinkoxyd; berechnet für $(C_{17}H_{33}O_2)_2Zn = 13,48\%$ Zinkoxyd.

Die aus dem Zinksalz wieder abgeschiedene Fettsäure zeigte den Schmelzpunkt $59,9^\circ$.

Fig. 2.

Aus Alkohol krystallisierte das Zinksalz in mikroskopischen dünnen Nadeln von nebenstehenden Formen. Die Auslöschungsrichtung war wegen der geringen Dicke und Größe der Krystalle sehr schwer zu erkennen; sie lag ungefähr in der Richtung der Längsachse der Krystalle. Aus dem gleichen Grunde war auch die Messung der Winkel nicht sehr genau; aus zahlreichen Messungen ergaben sich für die Winkel folgende Mittelwerte:

$$\alpha = 123^\circ, \beta = 107^\circ, \gamma = 130^\circ, \delta = 57^\circ.$$

Die Löslichkeitsbestimmung wurde in ähnlicher Weise wie bei der Heptadekylsäure vorgenommen. 100 ccm absoluter Alkohol lösten:

Bei 15° : 3,0 mg, 1,5 mg, 1,5 mg, im Mittel 2,0 mg Zinkheptadekylat.

Bei 0° : 0,5 mg, 1,5 mg, 1,0 mg, im Mittel 1,0 mg Zinkheptadekylat.

Praktisch ist also das Zinksalz in absolutem Alkohol bei 15° fast unlöslich.

Fraktion B.

Die Fraktion B wurde ebenfalls an der Quecksilberluftpumpe bei nahezu 0 mm Druck (Kathodenlicht sehr gut, Glimmlicht ganz schwach) destilliert.

Die Säuren gingen bei $145-160^\circ$ (Steighöhe 45—65 mm) über. Gegen Schluß der Destillation stieg das Thermometer plötzlich bis 165° . Der Kolbeninhalt fing an zu spritzen und das Vakuum verschlechterte sich merklich. Die Destillation wurde deshalb abgebrochen. Ausbeute 16,44 g; Schmelzpunkt $52,0^\circ$.

Der Rückstand war dunkelbraun gefärbt (zusammen mit dem Rückstand von A = 2,38 g), das Destillat war rein weiß und roch etwas nach niederen Fettsäuren. Es wurde durch nochmalige Destillation in zwei Fraktionen geteilt.

Fraktion	Siedepunkt (0 mm)	Steighöhe	Ausbeute	Schmelzpunkt
I	142—149,5°	45—50 mm	7,55 g	51,5°
II	150—160°	45—65 „	7,97 g	54,2°

Die Fraktion I roch stark nach niederen Fettsäuren, während die Fraktion II, ähnlich wie auch die Fraktion A nur einen schwachen Geruch hatte.

Die weitere Reinigung wurde wieder durch Krystallisation aus Alkohol (98%ig) vorgenommen. Auf diese Weise konnten noch weitere Mengen reiner Heptadekylsäure vom Schmelzpunkt $60,5^\circ$ (korrig.) gewonnen werden. Die Untersuchung der Mutterlaugen ergab, daß sich bei der Oxydation des Methylheptadekylketons neben der Heptadekylsäure noch Fettsäuren von niederem Molekulargewicht gebildet hatten.

So wurden unter anderen z. B. folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion	Menge	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Molekulargewicht
A	2,6 g	57,4°	209,6	267,9
B	1,5 „	53,2°	212,9	263,8
C	1,3 „	50,4°	219,8	255,5

B. Synthetische Darstellung des Triheptadekyllins.

Seit M. Berthelot¹⁾ die neutralen Glycerinester, sowohl die Triglyceride wie auch Mono- und Diglyceride, aus ihren Bestandteilen Glycerin und Fettsäuren aufbauen gelehrt hat, sind zahlreiche Glyceride von den verschiedensten Forschern synthetisch dargestellt worden. Diese arbeiteten teils nach der alten Vorschrift von Berthelot, indem sie Glycerin und Fettsäure in verschiedenem Verhältnis mischten und im Einschlußrohr erhitzen, teils haben sie auch neue Verfahren angegeben. Einige Bedeutung hat das Verfahren von Guth²⁾ erlangt, der Halogenhydrine mit der Säure bezw. deren Kaliumsalz durch Erhitzen in Fettsäureester und Halogensäure bezw. Halogenkalium umsetzte. Guth suchte auf diese Weise Aufschluß über die Stellung der Säurereste im Molekül zu erhalten. Auch gelang es ihm, gemischte Fettsäureglyceride darzustellen. So zahlreich nun auch die bisher synthetisch dargestellten Glyceride sind, so muß man doch fast alle Angaben mit einem gewissen Mißtrauen ansehen, da z. B. für den Schmelzpunkt eines und desselben Körpers von den verschiedenen Darstellern Zahlen angegeben werden, die oft um mehr als 10° voneinander abweichen. Es rührt dies offenbar daher, daß die Reaktionsprodukte nicht immer hinreichend gereinigt worden sind.

Das Triheptadekylin, dessen Darstellung und Eigenschaften im folgenden beschrieben sind, ist, soweit aus der zugänglichen Literatur zu ersehen war, bisher noch nicht dargesellt worden.

Ein Versuch Berthelot's³⁾, Trimargarin aus Glycerin und Margarinsäure aus Menschenfett zu gewinnen, schlug fehl; dieser Umstand hat schon Berthelot auf die Vermutung gebracht, daß die Margarinsäure kein einheitlicher Körper oder mit der Palmitinsäure identisch sei.

1. Versuch. Für die Darstellung des Triheptadekyllins wurden 4,93 g Heptadekylsäure (korrigierter Schmelzpunkt 60,5°) in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Kalilauge unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator genau neutralisiert. Der Alkohol wurde dann abdestilliert, und die Seife nach dem Pulvern unter vermindertem Druck (etwa 50 mm) bei 115—120° im Ölbad 1 Stunde getrocknet. Darauf wurde nach den Angaben von Partheil und v. Velsen⁴⁾ die getrocknete Seife (5,48 g) mit der berechneten Menge (1,67 g) Tribromhydrin⁵⁾ und wenig Xylol innig verrieben und dann in einem Kolben im Ölbad unter Durchsaugen eines getrockneten Luftstromes erhitzt. In der ersten halben Stunde ging bei 145—150° das Xylol über. Darauf wurde noch 2 Stunden auf 180—190° erhitzt, wobei sich der größte Teil des Kolbeninhalts verflüssigte. Der braungefärbte Rückstand wurde gepulvert und dreimal mit Äther in der Wärme ausgezogen. In den Äther waren 1,71 g übergegangen. Der Rückstand des Ätherauszuges wurde dann zur Reinigung in wenig Benzol gelöst und mit der 4—5-fachen Menge Alkohol gefällt. Die Ausbeute betrug 0,45 g. Der übrige in Lösung gebliebene Teil bestand aus schmierigen gelbgefärbten Nebenprodukten. Der Schmelzpunkt des ausgefällten Glycerids war 60,7 (50,0) 60,3°.

¹⁾ M. Berthelot; *Chimie organique fondée sur la synthèse*, Paris 1860, 2, 65—76.

²⁾ *Zeitschrift für Biologie* 1903 [N. F.], 26, 78.

³⁾ Berthelot, *Chimie organique fondée sur la synthèse*, Paris 1860, 2, 73 u. 74.

⁴⁾ *Archiv der Pharmazie* 1900, 238, 261.

⁵⁾ Das Tribromhydrin (Kahlbaum) wurde vorher unter vermindertem Druck (etwa 15 mm) destilliert; der Siedepunkt bei 16 mm war 100,5°.

Der Umwandlungspunkt beweist, daß ein Triglycerid vorliegt, da Mono- und Diglyceride einen solchen nicht zeigen.

2. Versuch. Der in Äther unlösliche Rückstand vom ersten Versuche wurde in Wasser gelöst und mit Salzsäure zerlegt. Erhalten wurden 4,24 g Fettsäure. Der Rückstand bestand also zum größten Teil aus unveränderter Seife. Die erhaltene braungefärbte Fettsäure wurde einmal aus Alkohol (70%-ig) umkrystallisiert (Schmelzpunkt $60,3^{\circ}$) und dann wieder in das Kaliumsalz verwandelt, und dieses wie oben getrocknet; die getrocknete Seife (3,38 g) wurde wieder mit der berechneten Menge Tribromhydrin (1,02 g) innig vermischt. Von einer Beimengung von Xylol wurde diesmal abgesehen, da es nicht ausgeschlossen war, daß dieses in dem ersten Versuche beim Abdestillieren Tribromhydrin mit fortgerissen hatte. Das Gemisch wurde dann in einem Kolben im Ölbad 2 Stunden auf $180-190^{\circ}$ erhitzt, wobei sich der Inhalt fast vollständig verflüssigte. Nach dem Erkalten wurde aus der dunkelbraunen Reaktionsmasse das gebildete Glycerid wie oben mit Äther ausgezogen (Ätherlösliches 2,08 g) und durch Lösen in Benzol und Umfällen mit Alkohol gereinigt (Ausbeute 0,38 g); der Schmelzpunkt war $60,0$ ($50,5$) $60,2^{\circ}$. Es hatte sich diesmal also mehr Seife zersetzt, doch hatten sich dabei auch mehr Nebenprodukte gebildet. Das Glycerid, das immer noch bräunlich gefärbt war und auch nach dem Umkrystallisieren diese Farbe behielt, wurde mit etwas gereinigter Tierkohle entfärbt und nochmals aus 50 ccm Äther bei 4° umkrystallisiert. Die jetzt rein weißen Krystalle schmolzen bei $62,7$ ($50,7$) $61,0^{\circ}$.

Die bei beiden Versuchen erhaltenen Glyceridmengen wurden dann durch fraktionierte Lösung aufgeteilt und dadurch die Einheitlichkeit des Glycerids bewiesen.

Von den Eigenschaften des Triheptadekylins wurden folgende bestimmt:

1. Der korrigierte Schmelzpunkt des aus Lösung krystallisierten Glycerides betrug $62,7^{\circ}$; der Umwandlungspunkt lag bei $51,0^{\circ}$.

2. Die aus dem Glyceride wieder abgeschiedene Fettsäure zeigte den Schmelzpunkt $60,7^{\circ}$ (korrig.).

3. Das Triheptadekylin krystallisierte aus Äther in kleinen Drusen, die nach der mikroskopischen Untersuchung aus sehr zahlreichen feinen Nadelchen (Fig. 3a) bestanden. Bei stärkerer Vergrößerung stellten diese Nadelchen lange dünne Krystallblättchen (Fig. 3b) mit schräger Endbegrenzung dar.

4. Löslichkeit in Äther:

a) Löslichkeit bei 0° : 0,385 g Triheptadekylin wurden in 50 ccm wasserfreiem Äther gelöst und unter häufigem Umschütteln zunächst 6 Stunden bei $3-4^{\circ}$, dann 1 Stunde bei genau 0° gehalten. Dann wurde schnell filtriert und in 25 ccm des Filtrates die gelöste Menge bestimmt. Gefunden wurden 0,0072 g in 25 ccm. 100 ccm Äther lösen demnach bei 0° 0,0288 g Triheptadekylin.

b) Löslichkeit bei 15° : Die Bestimmung geschah in ähnlicher Weise wie bei a. Die Lösung wurde zunächst 15 Stunden bei $18-15^{\circ}$ und dann noch 1 Stunde bei genau 15° gehalten. In 25 ccm blieben gelöst 0,0805 g. 100 ccm Äther lösen demnach bei 15° 0,322 g Triheptadekylin.

Fig. 3.