

Über das Wachs der Hummeln.

II. Mitteilung.

Psyllaalkohol, ein Bestandteil des Hummelwachses.

Von

Ernst Edw. Sundwik.

(Der Redaktion zugegangen am 23. August 1907.)

Im Jahre 1898 (diese Zeitschrift, Bd. XXVI, S. 56) habe ich meine ersten Untersuchungen über das Wachs der Hummeln publiziert. Als Rohstoff für die Darstellung des Alkohols hatte ich die zur Umhüllung der Eier und Larven von den Hummeln aufgespeicherte Masse gebraucht, indem ich dieselbe mit Chloroform extrahierte und durch Behandeln mit alkoholischer Alkalilauge usw. reinigte. Diese Methode, besonders das Umkrystallisieren, war mit großem Verluste verbunden. In der Folge habe ich nicht nur besseres Material, sondern auch in Aceton ein besseres Lösungsmittel gefunden. Es war also möglich, unter viel besseren Umständen zu arbeiten.

Ich entdeckte im August 1906 ein Riesennest von *Bombus terrestris*, das mit einer dicken Wachshülle versehen war. Diese Hülle war vielleicht von Humussubstanzen etwas dunkel gefärbt, zeigte sich jedoch als ein sehr gutes Material, zumal da es von Pollen und Fett möglichst frei war. Diese Masse wurde in Chloroform gelöst, filtriert, das Chloroform abdestilliert und der Rückstand mit starker, alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade längere Zeit behandelt. Nach dem Ausfällen mit viel Wasser wurde die Fällung abfiltriert, mit Wasser völlig ausgewaschen und getrocknet, dann mit Benzol extrahiert und das dadurch erhaltene, fast völlig farblose Produkt aus Aceton wiederholt umkrystallisiert. Leider vergaß ich den in Benzol unlöslichen Rückstand zu untersuchen (der möglicherweise das

Kalisalz einer Säure enthielt). Nach dem letzten Umkrystallisieren wurde die Krystallmasse nicht ausgepreßt, sondern nur auf Fließpapier gebracht, um das Lösungsmittel teilweise durch Einsaugen ins Papier, teilweise durch Verdunsten zu entfernen.

Der Alkohol bildet dann eine lockere, blendend weiße, seideglänzende Krystallmasse, scheinbar aus äußerst feinen, biegsamen Nadeln bestehend. Zwischen gekreuzten Nickols erscheint sie jedoch in Form feiner Schuppen, deren schwarze Krystallkanten Nadeln vortäuschen. Die Krystallform kann nicht bestimmt werden. Der Schmelzpunkt lag bei allen seit 1898 gemachten Darstellungen bei $69-69,5^{\circ}\text{C}$. Die Analysen ergaben:

1. (1903) 0,1225 g gaben 0,3700 g CO_2 und 0,1557 g H_2O
2. (1906) 0,1550 » » 0,4694 » » » 0,1983 » »

$\text{C}_{33}\text{H}_{68}\text{O}$. Berechnet: C = 82,50, H = 14,17%

Gefunden: 1. C = 82,37, H = 14,12%

2. C = 82,58, H = 14,19%

3. C = 82,23, H = 14,10% } Früher (l. c.) angef.

4. C = 82,41, H = 14,30% } Analysen (1898).

Ich hatte 1898 die Formel $\text{C}_{34}\text{H}_{70}\text{O}$ als möglich angenommen. Als ich später mit Untersuchungen des Psyllawachses beschäftigt war, bemerkte ich die auffallende Ähnlichkeit jenes Alkohols aus dem Hummelwachs mit dem Psyllaalkohol, den ich eben analysiert hatte. Auch die im Jahre 1878 gefundenen Procente stimmten gleich gut mit der Formel $\text{C}_{33}\text{H}_{68}\text{O}$. Weitere Untersuchungen haben keinen Unterschied zwischen den beiden, aus so verschiedenen Quellen hervorgehenden Alkoholen ergeben können.

Molekularbestimmungen nach Beckmann ergaben:

(1904) 0,197 g in 44 g Benzol gelöst (= 0,4457%); $t^{\circ}-t'^{\circ} = 0,025^{\circ}\text{C}$.

(1906) 0,4926 » » 44 » » » (= 1,112%); $t^{\circ}-t'^{\circ} = 0,062^{\circ}\text{C}$.

(1907) 0,9883 » » 44 » » » (= 2,2%); $t^{\circ}-t'^{\circ} = 0,129^1$)

also: M. = 476, 480 und 455 anstatt 480.

In allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ist der Alkohol in der Kälte schwer-, bzw. unlöslich, in Benzol und Chloroform am leichtesten löslich. Heißes Aceton löst ihn in fast unbegrenzter Menge, kaltes schwer. Beim vorsichtigeren Erhitzen ist

¹⁾ Spuren von Wasser.

er fast unzersetzt flüchtig. Der Alkohol ist hygroskopisch, etwas klebrig anzufühlen; auch wird er bei ganz leisem Reiben (Lösen vom Papier) stark elektrisch. Er bildet, wie schon früher genannt wurde, feine Krystalschuppen mit dem Schmelzpunkt 69° — $69,5^{\circ}$ C (unkorr.). Eine Löslichkeitsbestimmung gab unter gleichen Verhältnissen für Psyllaalkohol 0,20, für Hummelalkohol 0,24% in Aceton bei niedriger Winterkälte.

Ich halte es darum als bewiesen, daß Psyllaalkohol einen Teil des Hummelwachses ausmacht. Die Psyllasäure, wenn diese im Wachs vorkommt, habe ich nicht untersuchen können. Diese Untersuchung soll meine nächste Aufgabe werden. Myricylalkohol, Cerotinsäure und Palmitinsäure habe ich bis jetzt nicht aufgefunden.

Der in feinen, biegsamen Nadeln krystallisierende Essigsäure-Ester, erhalten durch Erhitzen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenem Rohr bei 150° — 160° C, war schwer zu reinigen. Er ist sehr voluminös. Selbst eine geringe Menge in einem Überschuß von Aceton gelöst, bringt beim Erkalten das Ganze zum Gestehen.

0,1399 g gaben 0,4130 g CO_2 und 0,1707 g H_2O
oder C = 80,50%, H = 13,56%.

$\text{C}_{33}\text{H}_{67} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ erfordert 80,46% C und 13,41% H.

Im Hummelwachs tritt also ein Alkohol auf, der früher im Excrete von der Psylla Alni gefunden wurde. Die Hummeln sind die nächsten Verwandten der Biene, haben hinsichtlich der Lebensweise dieselben Gewohnheiten. Sie brauchen als Nahrung, bzw. zur Wachsbereitung Pollen und Nektar der Blüten und besitzen dieselben Organe zur physiologischen Honig- und Wachsbereitung, obgleich die betreffenden Organe hier Cerotinsäure und Myricylalkohol, dort Psyllaalkohol (vielleicht neben anderen Produkten) bereiten. Die beiden Tierarten nisten aber unter ganz verschiedenen Verhältnissen: — die Biene in trockenen Bienenhäusern, die Hummeln auf oder in feuchtem, kaltem Boden. Vielleicht hat man hier die Ursache der verschiedenen Zusammensetzung der betr. Wachsarten zu suchen. Das für die Bedürfnisse der Biene anwendbare Wachs ist wahrscheinlich für die Bedürfnisse der Hummeln unbrauchbar. Ich habe gezeigt (Öfver-

sikt af Finska Wet. Soc-s Förhandl., Bd. XLV, 1902/1903), daß der Hummelhonig und Bienenhonig eine ganz verschiedene Zusammensetzung haben und habe auch gefunden, daß jener mit der Jahreszeit betr. der Zusammensetzung wechselt. —

Die Bedeutung der Hummeln in der Haushaltung der Natur kann nicht hoch genug geschätzt werden. Eine Übertreibung liegt aber in der Behauptung, daß die Hummeln die exklusivsten Nektaraufsucher unter den Insekten seien. So sagt Hoffer (Hummeln Steiermarks, Bd. I, S. 37—38), «Honig gewinnt die Hummel in der Regel nur aus dem Nektar der Blüten. Während alle anderen Blumenwespen, Faltenwespen usw., z. B. Honigbienen, Wespen, Hornissen, nebenbei Obst, besonders Trauben, Zuckerraffinerien, Honigvorräte, ja selbst die honigsezernierenden Blattläuse als erwünschte Honigquellen ansehen, begnügt sich die Hummel mit dem Honigsuchen auf den Blumen. Andere Forscher haben ebenfalls nie Hummeln anderswo als in den Blüten Honig suchen gesehen». —

Ich kann nicht beurteilen, inwiefern diese Behauptung vielleicht in Deutschland und überhaupt in Mitteleuropa mit ihrem Blumenreichtum der richtigen Sachlage nahe kommt. In Finnland, also in Nordeuropa, steht die Sache anders. Hier halten sich die Hummeln ¹⁾ oft den ganzen Tag in Tannenzwäldern auf, fliegen von Zweig zu Zweig, um, wie ich unlängst fand, den durch Schildläuse zum Heraussickern gebrachten, harzig-süßen Honigtau zu naschen. Ebenso sieht man sie auf Laubbäumen (*Populus tremula*) nistende Aphiden besuchen und emsig die heraussickernde, süßliche Flüssigkeit aufsaugen, — wozu? Ohne Zweifel für die Honigbereitung und also auch für die Bereitung des Wachses. Hierfür sprechen auch folgende Tatsachen:

Honigtau, von Kreis (Pharm. Zentralbl. f. Deutschl. 1907, S. 577) untersucht, enthielt neben verschiedenen Zuckerarten 40% Dextrin. Im Juni gesammelter Hummelhonig enthielt meiner

¹⁾ Besonders sieht man *Bombus terrestris* und *B. lapidarius* die Tannen durchsuchen. Der Honigtau befindet sich unter den manschettenartig den Anfang der letzten drei Jahressprossen umgebenden Schuppen. Mitte Juli war der Honigtau nicht mehr zu finden — auch keine Hummeln auf den Bäumen.

Untersuchung nach etwa 30⁰/₁₀₀ desselben Stoffes mit $[\alpha]_D = 174$, daneben unvergärbaren Zucker und ein unbekanntes Disaccharid. Die Übereinstimmung zwischen Honigtau und diesem im Frühsommer gesammelten Hummelhonig ist auffällig. Der Bienenhonig enthält keine oder nur Spuren von Dextrin, höchstens einige Prozente und, wie ich glaube, nur spureweise Zucker, der nicht vergärt. — Eine Verschiedenheit in der Lebensweise bringt als natürliche Folge auch eine Verschiedenheit in bezug auf den Honig und mithin auch das Wachs mit sich, besonders da der Honig zur Wachsbereitung von allen Apidae und Bombidae gebraucht wird.

Beim Umkrystallisieren des Alkohols aus Aceton bemerkt man bisweilen eine in rhombischen oder monoklinischen Krystallen sich ausscheidende, schwerer lösliche Substanz, wahrscheinlich von höherem Molekulargewicht, als der oben genannte Alkohol. Da auch andere unbekannte Körper sicher zugegen sind, ist eine völlige Übereinstimmung der Analysen des Alkohols von verschiedener Darstellung kaum zu erwarten. Hoffer (l. c.) sagt, daß die Hummeln vor dem Gebrauche das Wachs gewöhnlich mit verschiedenen harzigen und anderen klebrigen Stoffen vermengen, so daß es in diesem Falle kaum als Wachs zu erkennen ist. Solche Stoffe habe ich nicht finden können, und das Durchsuchen der Bäume dürfte, wie oben angegeben ist, einem ganz anderen Zweck als der Harzgewinnung gelten. Am reinsten scheint mir das Hüllewachs zu sein; und aus diesem gewinnt man am leichtesten den reinen Alkohol.

Helsingfors, Physiologisch-Chem. Inst.
