

Über das Wachs der Hummeln.

III. Mitteilung.

Sind die Alkohole des Psyllawaxes und des Hummelwaxes identisch?

Von

Ernst Edw. Sundwik.

(Der Redaktion zugegangen am 11. Mai 1911.)

Resumee: Ich habe in zwei früheren kurzen Abhandlungen (diese Zeitschrift, Bd. 26, S. 56, und Bd. 53, S. 365) die großen Übereinstimmungen hervorgehoben, die diese beiden Alkohole zeigen: dieselbe Kristallform, soweit es möglich ist, diese zu bestimmen, denselben Schmelzpunkt, 69—70° C. Die Moleküle sind gleich. Die Analyse ergab die Formel $C_{33}H_{67} \cdot OH = 480$. Nach Beckmann bekam ich für den Alkohol des Hummelwaxes 476, 480, 455 und nach einem in diesen Tagen gemachten Versuche 475.

0,3954 g Substanz in 44 g Benzol (= 50 ccm) gelöst = 0,891%, ergaben t° , — t° 0,050, danach das Molekül gleich 475.

Die beiden Alkohole sind dazu etwas klebrig anzufühlen; beim Losmachen vom Papier (als trocken) werden beide stark elektrisch, d. h. festgehalten, bezw. umherschleudert. Die Lösungsverhältnisse sind auch ziemlich gleich. Bei vorsichtigem Erhitzen verflüchtigen sich beide ohne nennenswerte Zersetzung.

Dessenungeachtet wäre es ja noch möglich, daß man durch andere Reaktionen die Nichtidentität nachweisen könnte. Dies ist mir in der Tat gelungen, und zwar infolge einer zufälligen Beobachtung.

Der Psyllaalkohol läßt sich mit überschüssigem Kali in alkoholischer Lösung ohne Zersetzung erhitzen, und zwar auch dann, wann der größte Teil des Alkohols sich verflüchtigt hat über einer Gasflamme, nicht nur im Wasserbade. Beim Ausführen derselben Operation mit Hummelwachs trat auf einmal eine heftige Reaktion ein, die die Masse fast zum Überlaufen

brachte. Diese Reaktion gab mir die Anregung, die beiden Alkohole mit Natronkalk zu erhitzen.

a) Verhalten des Psyllaalkohols.

In ein etwa 35 cm langes Analysenrohr wurden zuerst etwa 5 cm Natronkalk, dann eine innige Mischung von Alkohol und Natronkalk, zuletzt nur Natronkalk gebracht, doch so, daß etwa 10 cm des Rohres leer blieben. Die Erhitzung geschah auf einem Verbrennungsofen, und zwar von vorne so, daß der leere Teil außerhalb des Ofens blieb. Das Rohr war mit Asbest umgeben, oben und unten mit 2 Metallrinnen umgeschlossen und neben das Rohr ein Druckthermometer gelegt. Die Mündung des Rohres war durch einen mit sehr engem Glasrohr versehenen Korkpfropf geschlossen und die Erhitzung bis 360—370° C. nach und nach gesteigert. Gasentwicklung (H_2), kein Destillat mit Ausnahme von etwas Wasser.

Der Inhalt des erkalteten Rohres wurde mit Salzsäure behandelt, der abfiltrierte, ausgewaschene und getrocknete Rückstand in absolutem Alkohol gelöst, mit $BaCl_2$ und etwas $Ba(OH)_2$ gefällt. Die reine, getrocknete Masse wurde mit absolutem Alkohol und Äther heiß ausgezogen, dann mit Salzsäure beim Erhitzen versetzt und die ausgeschiedene Säure aus Alkohol krystallisiert erhalten. Die Säure fiel zum Boden, brachte nicht wie die Alkohole die ganze Lösung zum Erstarren, schmolz bei 93°, 93,5° und 94° C., bildete rautenförmige Krystalle mit Winkeln von 74° und 106°,¹⁾ also alles Eigenschaften, die der Psyllasäure eigen sind.

Beim Erhitzen des Psyllaalkohols mit Natronkalk bildet sich also dieselbe Säure, die im Psyllawachs zu finden ist: die Psyllasäure.

b) Verhalten des Alkohols des Hummelwaxes.

Der Versuch wurde ganz, wie beim Psyllaalkohol angegeben ist, gemacht. Da aber schon unter 200° C. ein Stoff, der im kälteren Teil des Rohres erstarrte, sich zu entwickeln begann,²⁾ so wurde nur bis höchstens 320° C. erhitzt. Der übergegangene Stoff, aus Aceton mehrmals umkrystallisiert, zeigt den Schmelzpunkt 56—56,5° C. und siedet fast unzersetzt bei 310—314° C. Das Mittel aus 3 Analysen (die überein-

¹⁾ Die Winkelmessung wurde in Gegenwart des Herrn Dozenten der Physik Dr. Ohlm gemacht.

²⁾ Durch die Wasserdämpfe übergetrieben.

stimmend waren) ergab: $C = 84,05\%$, $H = 14,60\%$, ein Resultat, welches den Formeln: $(C_{33}H_{67})_2O$ ($C = 84,28\%$, $H = 14,22\%$), oder auch: $(C_{32}H_{65})_2CO$ ($C = 84,23\%$, $H = 14,03\%$) nahe entspricht.

Eine solche Annahme ist aber ganz unmöglich. Durch 5 zu verschiedener Zeit gemachten Molekulargewichtsbestimmungen nach Beckmann steht es fest, daß das Molekulargewicht des Stoffes etwa 360 ist. Es muß sich hier der Alkohol gespalten und neben Kohlenwasserstoff von niedrigerem Kohlenstoffgehalt auch Ketone sich gebildet haben. Auch kann sich ein Teil des Alkohols verflüchtigt haben, und so bei der Analyse etwa 1,6% Sauerstoff geliefert. — Siehe: Hell, Best. des Molekulargewichts und der Atomigkeit der höheren Alkohole; Ann. d. Chemie u. Physik, 223, S. 281; auch Destrem: Ann. de Chim. et de Physique (5) 27, 7, ref. in Beilsteins Handb. 1, S. 973. —

Beim Einhalten einer etwas niedrigeren Temperatur während der Behandlung mit Natronkalk (220—260° C.) bekommt man kleine Mengen einer Säure (über die Behandlung siehe beim Psyllaalkohol oben) mit dem Schmelzpunkt etwa 78° C. Die Säure bringt auch hier nicht die ganze Lösung zum Erstarren wie die Alkohole, sondern sinkt zum Boden. Weiteres hierüber jedoch erst später, da mir eine genügende Menge Rohmaterial nicht zur Verfügung steht. Nur sei noch bemerkt, daß sich aus dem Silbersalz das Molekulargewicht 507 statt 494 ergab ($Ag = 17,53\%$ statt $17,97\%$).

Durch diese Untersuchungen geht hervor, daß der Psyllaalkohol und der Alkohol des Hummelwachses nicht identisch sein können. Das zeigt nicht nur das verschiedene Verhalten beim Behandeln mit Natronkalk, sondern auch die erhaltenen Säuren, die einen verschiedenen Schmelzpunkt (94° bzw. 78° C.) und auch eine verschiedene Form zeigen. Die Säure des Hummelalkohols (ich will diesen Namen für den Alkohol des Hummelwachses gebrauchen) krystallisiert in Formen, die den Teichmannschen Häminkrystallen gleichen, und die Krystalle sind sehr klein. Die Winkel können darum nicht gemessen werden.

Hierzu möchte ich nur noch bemerken, daß ich zwar eine eingehendere Untersuchung über diese beiden Alkohole angestellt habe, bis auf weiteres aber auf einen ausführlichen Bericht verzichten muß. Die meisten der Untersuchungen stammen schon vom Winter 1909/10, aber die Unmöglichkeit, ein reichlicheres Rohmaterial zu ernten, hat viele nötigen Kontrollversuche unmöglich gemacht. Vielleicht wird der kommende Sommer mir hinreichend Rohwachs bringen. Auch die Furcht, daß unrichtige Angaben, die später schwer zu berichtigen wären, durch Referate und dergleichen verbreitet werden könnten, hat mich dazu bewegt, dies zu publizieren.

Helsingfors, Physiologisch-chemisches Institut.
