

mit Salzsäure, sondern geben nur eine tief rothe Lösung, so dass sie keiner Diazoverbindung zugehören können. Sie sind vielmehr ein Doppelsalz von Amidoazobenzol mit Quecksilberchlorid von der Formel



Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{Cl}_2\text{Hg}$.

Procente: N 8.98, Cl 15.13, Hg 42.77.

Gef. » » 9.12, 9.13, » 15.53, 15.02, » 42.00, 43.02.

Der Beweis für diese Formel wurde auch dadurch erbracht, dass beim Vermischen einer Lösung von Amidoazobenzol mit Quecksilberchlorid dieselbe Substanz erhalten wurde.

Erwähnenswerth ist die hieraus folgende Thatsache, dass sich Diazoamidobenzol nicht nur durch die bekannten Mittel, sondern auch durch das bekanntlich nur spurenweise hydrolysirte Quecksilberchlorid in Amidoazobenzol umlagert.

Würzburg, im Mai 1897.

246. Rob. Henriques: Cerotinsäure und Cerylalkohol.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Im Verfolg einer grösseren analytisch-technischen Arbeit über die sogenannte »kalte Verseifung« hatte ich neuerdings Gelegenheit, eine seltene Wachsart, das chinesische oder Insecten-Wachs näher zu studiren. Dieselbe wird von dem auf der chinesischen Esche (*Fraxinus chinensis*) lebenden *Coccus ceriferus* Fabr. producirt und in China offenbar in grösseren Mengen gewonnen, während sie in Europa bisher nur schwer aufzutreiben ist. Mir lagen zwei verschiedene, direct aus China bezogene Muster vor, die sich in ihrem Aeusseren sowohl, als auch in ihren Eigenschaften nicht unwesentlich unterschieden: das erstere war strahlig-krystallinisch, leicht zerreibbar und schmolz unscharf bei $81\frac{1}{2}^\circ$, während das zweite dichter und mehr körnig krystallisirt war, sich schwieriger pulvern liess und etwas höheren Schmelzpunkt — bis 83° — zeigte. Im Uebrigen bildeten beide schneeweisse, dem Walrath ähnliche, flache, runde Kuchen. Beide Sorten enthalten neben Estern ungesättigter Alkohole von offenbar verschiedener Natur als Hauptproduct Cerotinsäurecerylester, denselben Körper, den schon Brodie¹⁾ vor langer Zeit aus dem Insectenwachs isolirt und näher untersucht hatte. Krystallisirt man das Wachs aus Petroleumbenzin (Sdp. $115-135^\circ$) um, so erhält man schon nach der vierten Krystallisation den eben erwähnten reinen

¹⁾ Ann. d. Chem. 67, 199.

Ester, der bei weiterem Reinigen weder den Schmelzpunkt noch die Verseifungszahl ändert. Den ersteren fand ich zu $81\frac{1}{2}^{\circ}$ (Brodie: 82°) Die Verseifungszahl der verschiedenen Fractionen wurde wie folgt gefunden:

4.	Krystallisation der 1. Partie:	73.1
5.	» » 1. »	75.9 (?)
4.	» » 2. »	73.1
5.	» » 2. »	74.0
6.	» » 2. »	74.0
6.	» » 2. »	73.3.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl wurden 3g Substanz in heissem Petroleumbenzin gelöst, 25 ccm alkoholische *n*-Natronlauge zugefügt und entweder 12 Stunden in der Kälte stehen gelassen oder 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht. Alsdann wurde mit alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Salzsäure zurücktitrirt (da die cerotinsauren Salze durch Wasser sehr leicht gespalten werden, giebt wässrige Säure falsche Resultate) und die verbrauchte Alkalimenge in Zehntelprocent Kalihydrat in Rechnung gestellt (Verseifungszahl). In Bezug auf die näheren Details der Verseifung verweise ich auf die ausführliche Arbeit in der Zeitschrift f. angew. Chem.

Der Mittelwerth obiger Verseifungszahlen ist 73.9 oder, mit Vernachlässigung der einen, wohl ungenauen Titration: 73.6. Der theoretische Werth für die Brodie'sche Formel $C_{54}H_{108}O_2$ aber beträgt nur 71.1, während meine um 2 Einheiten höheren Zahlen scharf auf die um 2 Kohlenstoff ärmere Formel $C_{52}H_{104}O_2$ (ber. 73.7) stimmen würden.

Nun ist in der That die Brodie'sche Formel des Esters keine absolut sichere, ebensowenig wie die seiner Componenten Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$ und Cerylalkohol $C_{27}H_{55}.OH$. Schon C. Hell und O. Hermanns¹⁾ drückten einige Zweifel betreffs der Brodie'schen Cerotinsäureformel aus, und ganz neuerdings hat P. Marie²⁾ in einer sehr umfangreichen Arbeit den Nachweis zu führen gesucht, dass die Cerotinsäure aus Bienenwachs — deren Identität mit derjenigen aus Insectenwachs Brodie gezeigt hatte — die Formel $C_{25}H_{50}O_2$ besäße. Mit Analysen von Salzen und Derivaten solcher hochmolekularer Säuren lässt sich nun die Frage nach der richtigen Formel nur schwer entscheiden, und so sind denn auch die Schlussfolgerungen Marie's, die er an die Elementaranalysen der freien Säure, ihrer Methyl- und Aethyl-Ester, der verschiedenen Glycerate, des Chlorids, Amids und Nitrils, sowie der Substitutionsproducte der Säure knüpfte, die durch Eintritt von Brom-, Oxy-, Amido-, Cyan- und Carboxyl-Gruppen entstehen, zwar soweit ziemlich beweisfähig, als die Zugehörigkeit der

¹⁾ Diese Berichte, 13, 1721.

²⁾ Ann. chim. phys. 29, VII, 145.

Cerotinsäure zur Gruppe C_{27} definitiv ausgeschlossen erscheint, dagegen bei den geringen in Frage kommenden Differenzen nicht ausreichend, um zwischen den Formeln $C_{26}H_{52}O_2$ und $C_{25}H_{50}O_2$ sicher zu entscheiden. Etwas grössere Unterschiede zeigen die ebenfalls analysirten Barium- und Silber-Salze, hier aber spricht die Analyse des eines Salzes für die höhere, die andere für die niedere Formel:

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{52}O_2$	Proc.: Ba-Salz	14.77,	Ag-Salz	21.47,
» » $C_{25}H_{50}O_2$	»	• 15.23,	»	22.09.
Gef.	»	» 14.83,	»	22.01, 22.32.

Wenn sich daher Marie schliesslich für die niedere Formel entscheidet, so geschieht dies hauptsächlich, weil der aus der Cerotinsäure mit Jod und Phosphor gewonnene Kohlenwasserstoff bei $53\frac{1}{2}$ — 54^0 schmilzt. Krafft¹⁾ hatte nun früher für den Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{50}$ den Schmp. 51.1^0 , für $C_{27}H_{56}$ 59.5^0 gefunden und angegeben, dass für je ein Kohlenstoffatom die Schmelztemperatur um rund 3^0 steigt. Es würde demnach der aus Cerotinsäure gewonnene Kohlenwasserstoff die Stelle von $C_{25}H_{52}$ einzunehmen haben. Man wird zugeben, dass auch dieser Grund ziemlich trügerisch ist.

Dagegen versprach die Titration der freien Cerotinsäure, die merkwürdiger Weise noch nicht ausgeführt wurde, weit sichere Ergebnisse, sobald sie mit nicht zu geringen Mengen Substanz unternommen wurde. Je 2 g dieser Säure erfordern nämlich an $\frac{n}{2}$ -Alkali bei der Zusammensetzung:

$C_{26}H_{50}O_2$: 10.47 ccm, $C_{26}H_{52}O_2$: 10.10 ccm, $C_{27}H_{54}O_2$: 9.76 ccm.

Unterschiede, die weit ausserhalb der Fehlergrenzen liegen.

Es wurde deshalb aus dem reinen Cerotinsäurecerylester die Cerotinsäure derart abgeschieden, dass nach vollendeter Verseifung mittelst obiger Methode die verdünnte alkalische Lösung durch Kochen von Alkohol und Benzin befreit und mit Chlorcalcium versetzt wurde. Das Gemisch der ausfallenden Calciumsalze und des Cerylalkohols wurde an der Pumpe abgesaugt und ausgewaschen, dann auf Thon getrocknet und im Soxhlet'schen Extractionsapparat mit Aceton getrennt. Aus dem hier zurückbleibenden Kalksalz wurde schliesslich die Säure regenerirt und durch wiederholte Krystallisation gereinigt. Dieselbe erfolgt am besten aus Benzin oder Eisessig, wogegen die Reinigung aus Alkohol durchaus vermieden werden muss. Eine hieraus krystallisirte Säure zeigte eine zu niedrige Säurezahl und ergab eine Verseifungszahl, enthielt mithin Aethylester, der sich trotz Abwesenheit von Mineralsäure durch blosses Kochen der Componenten gebildet hatte. Uebrigens macht auch Marie darauf aufmerksam, dass nur beim Krystallisiren aus Petroläther und Aether, nicht aber aus Alkohol scharf schmelzende Säure erhalten werde, ohne den Grund hierfür

¹⁾ Diese Berichte, 15, 1687 und 1711.

zu erkennen. Die so erhaltene reine Cerotinsäure schmolz scharf bei $78\frac{1}{2}^{\circ}$ (Marie giebt an 77.5° uncorr. und 77.9° corr.) und ergab beim Bestimmen der Säurezahl folgende Resultate:

Verbrauch an $\frac{n}{2}$ -NaOH auf 2 g Substanz	Säurezahl	Theorie für		
		$C_{25}H_{50}O_2$	$C_{26}H_{52}O_2$	$C_{27}H_{54}O_2$
10.10 ccm	141.4	143.6	141.4	136.6
10.17 »	142.4			
9.98 »	139.7			
10.00 »	140.0			
10.04 »	140.5			
10.10 »	141.4			

Die Bestimmung der Säurezahl wurde durch Titration von je 2 g Substanz, in heissem Petroläther gelöst, mit $\frac{n}{2}$ - oder $\frac{n}{4}$ -Alkali vorgenommen. Es erscheint hiernach die Formel $C_{26}H_{52}O_2$ für die Cerotinsäure vollkommen sichergestellt. Allerdings fehlt, genau genommen, noch der Nachweis von der Identität der aus Bienen- und chinesischem Wachs hergestellten Säure, wenn man die alten Brodie'schen Angaben und die fast völlige Uebereinstimmung aller physikalischen Eigenschaften zwischen der Marie'schen und meiner Säure nicht als ausreichend betrachten will.

Der Cerylalkohol muss nach früheren Untersuchungen derselben Reihe angehören, wie die Cerotinsäure, denn er ist mit Natronkalk glatt in jene überzuführen. Um aber sicher zu gehen, wurde der durch Spaltung des Cerotinsäurecerylestere gewonnenene und, wie oben angegeben, isolirte Alkohol mit Essigsäureanhydrid in sein Acetat übergeführt, und dieses durch Krystallisation aus Benzin gereinigt. Es schmolz bei $63\frac{1}{2}^{\circ}$ und ergab bei der Verseifung folgende Resultate:

Verbrauch an $\frac{n}{2}$ -Alkali auf 2 g Substanz	Verseifungs- zahl	Theorie für					
		$C_{26}H_{51} \cdot C_2H_3O_2$		$C_{26}H_{53} \cdot C_2H_3O_2$		$C_{27}H_{55} \cdot C_2H_3O_2$	
		$\frac{n}{2}$ -Alkali auf 2 g Substanz	Versei- fungszahl	$\frac{n}{2}$ -Alkali auf 2 g Substanz	Versei- fungszahl	$\frac{n}{2}$ -Alkali auf 2 g Substanz	Versei- fungszahl
9.42 ccm	131.9						
9.36 »	131.0						
9.26 » (?)	129.6						
9.51 »	133.1	9.76 ccm	136.6	9.44 ccm	131.1	9.12 ccm	172.9

Es ist also auch für den Cerylalkohol die Formel $C_{26}H_{54}O$ und somit für den Cerotinsäurecerylester, in Uebereinstimmung mit den bei der Verseifung erhaltenen Resultaten, die Zusammensetzung $C_{26}H_{51}O_2 \cdot C_{26}H_{53} = C_{52}H_{104}O_2$ sicher erwiesen.