Zur Kenntniss des Bienenwachses.

Von E. Zatzek.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juli 1882.)

Das Bienenwachs, gewiss eines der interessantesten Naturproducte, war nicht allzuhäufig Gegenstand chemischer Untersuchungen. Eine der eingehendsten Arbeiten hierüber verdanken wir Brodie (Ann. Chem. Pharm. 67, 180), welcher in demselben die Cerotinsäure als einen der Hauptbestandtheile erkannte.

Die Säure wurde von diesem Forscher durch vier- bis fünfmaliges Auskochen des Bienenwachses mit Alkohol, Umkrystallisiren, Fällen mit alkoholischer Bleizuckerlösung etc. dargestellt und als ein einheitliches Product beschrieben, während Heinz von dem nach der Vorschrift Brodie's erhaltenen Producte schon vor längerer Zeit bezweifelte, dass es einheitlich sei. (Kolbe Org. Chem., 2. Aufl., I, 843.)

Nach einer Untersuchung von Schalfeef, welche mir indessen nur im Auszuge bekannt ist (Berlin, Ber. IX, 278, 1688), schien diese Vermuthung begründet. Derselbe gibt an, dass es ihm gelungen sei, aus der nach der Vorsehrift von Brodie dargestellten Säure, bei Anwendung der fractionirten Fällung mit essigsaurem Bleioxyd verschiedene Säuren zu gewinnen, von welchen er einer die Formel $C_{34}H_{68}O_{2}$ beigelegt hat.

In der Absicht verschiedene Derivate der Cerotinsäure genauer zu studiren, unternahm ich es, eine grössere Menge der Säure aus Bienenwachs darzustellen, wobei ich, wie selbstverständlich, die oben erwähnten Erfahrungen Schalfeef's zu berücksichtigen mich bemüht habe. Ich habe demgemäss zunächst nach der Vorschrift von Brodie aus etwa ein Kilo gelben Bienenwachses ein bei etwa 70° C. schmelzendes Rohproduct dargestellt, dieses durch Behandeln mit der annähernd stöchiometrischen Menge alkoholischer Kalilauge verseift und die Kaliseife in alkoholischer Lösung mit einer weingeistigen Bleizuckerlösung fractionirt gefällt.

Für die erste Fraction wurde etwa ein Drittel von der zur vollständigen Fällung erforderlichen Bleizuckermenge aufgewendet und dadurch eine nicht sehr reichliche Menge eines fast rein weissen Niederschlages erhalten, welcher von der heissen stark bleihältigen Lösung durch Filtration, Auswaschen mit siedendem Alkohol und kräftiges Pressen zwischen Leinwand getrennt wurde. Nach dem Trocknen wurde der Niederschlag gewogen und durch sorgfältiges Abreiben mit verdünnter Schwefelsäure, welche im kleinen Überschuss aufgewendet wurde, zersetzt, die Masse in einem Kolben an einem Rückflusskühler mit Alkohol wiederholt ausgekocht, das Bleisulfat durch Filtration abgeschieden und das alkoholische Filtrat mittelst Schwefelwasserstoff auf Blei geprüft. Es erwies sich als vollständig bleifrei und aus der Lösung schied sich beim Abkühlen eine weisse, blättrig krystallinische Substanz in so reichlicher Menge aus, dass die Lösung zu einem steifen Brei erstarrte. Der Brei wurde nach längerem Stehen im bedeckten Becherglase mittelst einer Wasserstrahlpumpe abgenutscht, der feste Rückstand aus heissem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle wiederholt umkrystallisirt, die krystallinische Masse schliesslich auf einem Platinfilterchen gesammelt, gepresst, getrocknet und gewogen. Das Gewicht dieser ersten Fraction betrug in gereinigtem Zustande nicht mehr als etwa zwölf Gramme, wozu bemerkt werden muss, dass von dem aufgewendeten Bienenwachs mehr als zwei Drittel durch kochenden Alkohol gelöst wurden.

Das Product war rein weiss, blättrig, krystallinisch, fettglänzend, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol so gut wie unlöslich hingegen in kaltem. Unter dem Mikroskope erschien es vollständig homogen und es konnte demnach in der Substanz, in Hinblick auf die für die fractionirte Fällung geltenden Regeln, nicht die Cerotinsäure sondern die von Schalfeef aufgestellte Säure $\rm C_{34}H_{68}O_2$ oder doch zum mindesten ein Gemenge beider vermuthet werden.

Die Elementaranalyse hat indessen, wie die folgenden Zahlen zeigen, diese Voraussetzung in keinerlei Weise bestätigt.

I. 0.2410 Grm. Substanz gaben 0.6960 Grm. Kohlendioxyd und 0.2895 Grm. Wasser.

II. 0.2540 Grm. Substanz gaben 0.7345 Grm. Kohlendioxyd und 0.3020 Grm. Wasser.

	Gefunden		Berechnet	
I	II	Mittel		Schalfeef's
			Cerotinsäure	Säure
Kohlenstoff 78.76	$6^{\circ}/_{0}$ $78.87^{\circ}/_{0}$	$78.82^{\circ}/_{\circ}$	$79.03^{\circ}/_{0}$	$80.32^{\circ}/_{\circ}$
Wasserstoff 13.33	5 13.21	13.28	13.17	13.39

Ein Blick auf die vorstehende Zusammenstellung zeigt, dass die erzielten analytischen Werthe sehr gut auf Cerotinsäure $(C_{27}H_{54}O_2)$ aber durchaus nicht auf die Säure $C_{34}H_{68}O_2$ stimmen und es kann demnach gesagt werden, dass wenigstens in dem von mir verarbeiteten Bienenwachse die Säure Schalfeef's nicht enthalten ist.

Das analysirte Präparat hat nach mehreren übereinstimmenden Beobachtungen einen Schmelzpunkt von 78.5° C. (uncorregirt), lässt sich im Vacuum ohne Zersetzung destilliren, indem das Destillat nach einiger Zeit genau den Schmelzpunkt der nicht destillirten Säure zeigt und stimmt in allen Eigenschaften mit der Cerotinsäure Brodie's überein.

Ich behalte mir vor, noch weitere Wachssorten in der eben beschriebenen Weise einer Untersuchung zu unterziehen.