

Über das Candelillawachs

von

Hans Meyer und Walther Soyka.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

Auf der Jahresausstellung von San Antonio in Texas wurde 1907 ein größeres Muster eines neuen Pflanzenwachses gezeigt, über dessen Ursprung und chemische Zusammensetzung zuerst R. J. Hare und A. P. Bjerregaard¹ Mitteilungen gemacht haben.

Sie berichten, daß das Wachs die ganze Oberfläche einer Pflanze, die in den halbtrockenen Gebieten Nordmexikos und Südtexas wild wächst, bedeckt. In Bündeln blätterloser, schilfrohrähnlicher Stiele, von 2 bis 4 Fuß Höhe und $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser bedeckt sie weite Landstriche. Die Mexikaner nennen sie gemeiniglich »Candelilla« oder, nach Niederstadt, »Canutilla«. Kompetente botanische Autoren halten sie für *Euphorbia antisiphylitica*; nach Niederstadt² und Lüdecke³ soll dagegen eine andere Euphorbiacee, *Pedilanthus Pavonis*, die Stammpflanze des fraglichen Wachses sein. Niederstadt² beschreibt den *Pedilanthus* als kaktusartige Pflanze ohne Stacheln, mit glatter Rinde, 1 bis $1\frac{1}{2}$ m hoch, mit Seitenästen von $\frac{1}{2}$ cm Durchmesser. Bei reichlichen Niederschlägen wächst die Pflanze sehr schnell. Ihr Standort ist das Gebirge und die

¹ Journ. of Ind. and Engin. Chem., 2, 203 (1910).

² Chem. Ztg., 35, 1190 (1911).

³ Lüdecke, Seifensiederzeitung, 39, 793, 829 (1912).

Abhänge; die harte Oberhaut hält die Feuchtigkeit sehr fest, so daß sie nicht unter der Trockenheit leidet. Außer in verschiedenen Staaten Südamerikas soll sie auch in Niederkalifornien heimisch sein.

Die Ausbeute an Wachs wird einerseits zu $3\frac{1}{2}$ bis 5% , andererseits nur zu $2\frac{1}{2}\%$ angegeben. Es kommen gegenwärtig jährlich 15.000 Kilo davon auf den amerikanischen Markt; nach Europa ist noch nicht viel davon gelangt.

Es soll zu Lacken, Phonographenwalzen und Telephonkabeln, sowie als Ersatz von Bienenwachs Verwendung finden.

Zur Gewinnung des Wachses werden¹ die frischen oder getrockneten Kräuter in Stücke geschnitten und in Säcke oder Drahtkörbe eingebunden, die man in siedendes Wasser hängt. Das extrahierte Wachs wird von der Oberfläche des Wassers abgeschöpft. Nach einer anderen Methode werden die zerschnittenen Pflanzen in besonderen Kesseln mit Wasserdampf behandelt, wobei das Wachs mit dem Kondenswasser abtropft.

Hare und Bjerregaard halten es für wahrscheinlich, daß das Candelillawachs gleich dem Carnaubawachs ein Gemisch eines Alkohols, eines Esters und etwas freier Fettsäure sei; nähere Angaben machen sie aber nicht, sondern berichten nur, daß ihre Bemühungen, den »Alkohol« zu acetylieren, vergeblich gewesen seien. Einige Konstanten des Wachses, die sie bestimmt haben, sind weiter unten angeführt.

G. S. Fraps und J. B. Rather² haben sich zu gleicher Zeit mit der Untersuchung dieses Wachses beschäftigt.

Sie isolierten einen Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 68° , dem sie die Formel eines Hentriacontans geben. Außerdem trennten sie ein bei 55° schmelzendes Harz und noch eine bei 85° schmelzende Substanz ab, die sie ebenfalls für einen Kohlenwasserstoff erklären.

Endlich gibt Connel Sanders³ in einer kurzen Notiz an, gleichfalls Hentriacontan und außerdem Myricylalkohol nach-

¹ Lüdecke, Seifensiederzeitung, 39, 793, 829 (1912).

² Journ. of Ind. and Engin. Chem., 2, 454 (1910).

³ Proc. Chem. Soc. 27, 250 (1911).

gewiesen zu haben. Über seine Arbeitsweise macht er keine Angaben.

Außer diesen wenigen, und wie wir zeigen werden, unrichtigen Mitteilungen ist, abgesehen von einigen kaufmännischen und technologischen Notizen¹ nichts über das Candelillawachs bekannt gemacht worden.

Die Wachs konstanten gibt nach den zitierten Autoren die folgende Tabelle wieder:

Konstanten des Candelillawachses.

Beobachter	Schmelzpunkt	Jodzahl	Unverseifbares	Säurezahl	Verseifungszahl
Hare und Bjerregaard	67 bis 68°	33·6 bis 36·8	84·2 bis 91·17 ⁰ / ₁₀	12·4 bis 17·4	64·9 bis 84·1
Fraps und Rather	66°	14·6	—	19·0	59·7
Sanders	67·5°	16·6	77·0 ⁰ / ₁₀	14·4	46·8
Niederstadt	68·4°	—	—	19·162 (!) bis 21·135 (!)	54·951 (!) bis 55·232 (!)
Lüdecke	68 bis 70°	15 bis 20	65 bis 75 ⁰ / ₁₀	13 bis 18	50 bis 60
Evans	65 bis 83°	—	zirka 50·0 ²	12 bis 24	38 bis 66

Den Brechungsindex bestimmten Hare und Bjerregaard bei 71·5° zu 1·4555, den Aschengehalt zu 0·34 bis 0·64⁰/₁₀. Das spezifische Gewicht schwankt von 0·870 bis 0·993 (bei 15°).

Wir haben zunächst zahlreiche Vorversuche gemacht, um einen geeigneten Gang für die Trennung der Wachsbestandteile ausfindig zu machen.

¹ Ljubowski, Seifensiederzeitung, 37, 709 (1910). — Journal of the Royal Society of Arts, 39, 578, 617 (1912); 57, 644 (1910). — Evans, Analytical Notes for 1911, Nr. 6 (1912).

² Kohlenwasserstoffgehalt.

Schließlich sind wir bei nachfolgendem Verfahren verblieben.

Da das Wachs die Liebermann-Storch'sche Reaktion der Phytosterine und Harze (mit Essigsäureanhydrid und Chloroform auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure violettrote Färbung und dunkelgrüne Fluoreszenz) zeigt, wurde zunächst die Abtrennung des Bestandteiles versucht, der diese Farbenreaktion bedingt.

Dies gelingt durch viermaliges Auskochen von je 100 g fein gepulverten Wachses mit jedesmal 3 l 96prozentigen Alkohols.

Man läßt nach dem Auskochen vollständig erkalten und trennt das Ungelöste durch Kolieren und Abpressen von der bräunlichen bis gelblichen alkoholischen Lösung. Letztere hinterläßt nach dem Abdunsten des Alkohols eine gelbe, weiche, fadenziehende harzige Masse, die beim Kochen mit Wasser, ohne sich zu lösen, hart und brüchig wird.

Weder durch Oxydation mit Permanganat, noch mit Salpetersäure konnten wir daraus krystallisierte Spaltungsprodukte erhalten. Auch gelang es nicht, den Acetyl- oder Benzoylrest einzuführen.

Etwas befriedigender war das Resultat der Zinkstaubdestillation, die wir unter Benutzung von entfetteter Zinkwolle im Wasserstoffstrom ausführten.

Das terpenartig riechende Destillat wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei ein nahezu farbloses Öl überging, während wenig dunkle Schmiere zurückblieb.

Das Destillat wurde in Äther aufgenommen, einige Stunden mit Natrium am Rückflußkühler gekocht und nach dem Entfernen des Äthers fraktioniert.

Das Produkt ging ohne sichtbare Zersetzung fast vollständig zwischen 235 und 245° über und zeigte die Eigenschaften eines Sesquiterpens.

Das Harz, welches sich im Candelillawachs findet, dürfte wohl nur durch die Bereitungsweise des letzteren hineinkommen, nicht aber ein integrierender Bestandteil desselben sein. Es macht aber einen ziemlich großen Teil des Handels-

produktes (18 bis 20%) aus und bedingt seine Jodzahl und Säurezahl.

Das vom Harze befreite Wachs, welches nunmehr die Liebermann-Storch'sche Reaktion nicht mehr oder nur mehr spurenweise zeigt, wird nun wieder getrocknet, geschmolzen und nach dem Erkalten fein gepulvert, mit ausgeglühtem Sand gemischt und im Soxhlet'schen Apparat so lange extrahiert, als noch merkliche Mengen in den als Lösungsmittel benutzten Äther gehen.

Durch diese Operation werden mehr als dreiviertel¹ des Wachses extrahiert. Aus dem erkalteten Äther krystallisiert ein schön perlmutterglänzendes, farbloses Produkt aus; nicht unbeträchtliche Mengen der gleichen Substanz werden aus den Mutterlaugen gewonnen.

Die Substanz, welche zunächst bei 69 bis 70° schmolz, zeigte noch spurenweise die Harzreaktion. Sie wurde, nach einem Verfahren, das sich für ähnliche Zwecke im hiesigen Laboratorium schon öfters bewährt hat,² mit Thionylchlorid gekocht, wobei die harzigen Verunreinigungen verkohlen und beim nachfolgenden Umkrystallisieren als unlösliche schwarze Klümpchen zurückbleiben.

Nachdem die Harzreaktion vollständig zum Verschwinden gebracht worden war und das Produkt nochmals aus Chloroform und Essigester umkrystallisiert war, zeigte es den konstanten Schmelzpunkt 71°.

Die Elementaranalyse erwies das Vorliegen eines Kohlenwasserstoffes der Fettreihe.

0·1114 g gaben 0·3489 g Kohlendioxyd und 0·1467 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden
C	85·4
H	14·6

Die Elementaranalyse kann hier, wie es in so vielen Fällen, natürlich nicht zur Aufstellung der empirischen Formel

¹ 74 bis 76% des Rohwachses.

² Monatsb., 31, 1232 (1910).

führen, dagegen konnte man hoffen, den Kohlenwasserstoff, dem man nach allen Erfahrungen in der Fettchemie normale Struktur zuzuteilen berechtigt war, auf Grund seiner physikalischen Konstanten zu identifizieren. Wies nun schon der Schmelzpunkt 71° auf das Vorliegen von Dotriacontan $C_{32}H_{66}$, so konnte auch noch durch die mit aller Sorgfalt, unter Benutzung eines abgekürzten Thermometers, mittels der Ölpumpe bei 15 *mm* Druck ausgeführte Siedepunktsbestimmung hierfür ein Beleg erbracht werden.

Der Kohlenwasserstoff ging nämlich fast unzersetzt und ganz konstant bei 310° über, genau der Temperatur, welche Krafft¹ als die Siedetemperatur des normalen Dotriacontans unter gleichem Minderdruck bestimmt hat.

Das schwach gelblich gefärbte Destillat war nach einmaligem Umkrystallisieren aus Äther wieder vollkommen farblos und hatte den Schmelzpunkt 71° .

Um vollkommen sicher zu gehen, haben wir unseren Kohlenwasserstoff noch mit synthetischem Dotriacontan verglichen.

Zur Darstellung des letzteren, welche uns nach den Literaturangaben² nicht recht gelingen wollte, sind wir folgendermaßen vorgegangen:

9 g Cetyljodid wurden in 23 g absoluten Äthers gelöst und 2 g Natriumband hinzugefügt. Der Äther wurde nun auf dem elektrischen Bade weggekocht und das Erhitzen fortgesetzt. Das Natrium schmolz, überzog sich mit einer blauen Schichte, die beim Umschütteln sich immer wieder ablöste, bis nach zirka $1\frac{1}{2}$ Stunden die Hauptmenge des Natriums verbraucht war. Dann wurden noch $\frac{1}{2}$ g Natriumdraht und 50 *cm*³ absoluten Äthers zugefügt und am Rückflußkühler 2 Stunden lang gekocht. Nun wurde erkalten gelassen, der Überschuß an Natrium durch Alkohol unschädlich gemacht und in Wasser gegossen.

Das nach der Gleichung $2C_{16}H_{33}J + 2Na = C_{32}H_{66} + 2NaJ$ entstandene Produkt wurde abgetrennt, gepreßt und zweimal

¹ B. 19, 2219 (1886).

² Lebedew und Alechin (Ch. Ztg. 9, 62, 1885); Krafft (B. 19, 2219, 1886); Sorabji (Soc. 39, 1885).

aus Äther umkrystallisiert. Es besaß nunmehr ganz das Aussehen und die physikalischen Konstanten des Kohlenwasserstoffes aus Candelillawachs und gab vor allem auch, in den verschiedensten Mengen mit diesem gemischt, durchaus keine Schmelzpunktsdepression. Wir sind darnach berechtigt, den Kohlenwasserstoff des Candelillawachses als normales Dotriacontan anzusprechen.

Zur Frage des Vorkommens von Hentriacontan in Pflanzenstoffen.

Wie wir schon angeführt haben, vermeinen sowohl Fraps und Rather als auch Sanders, im Candelillawachs Hentriacontan aufgefunden zu haben.

Worauf Sanders seine Angabe stützt, gibt er nicht an; er wird sich wohl, ebenso wie die beiden anderen Forscher, mit der Schmelzpunktsbestimmung des nicht besonders sorgfältig gereinigten Produktes und der Elementaranalyse begnügt haben. Daß hier nicht der Kohlenwasserstoff mit 31 Kohlenstoffatomen, sondern der mit 32 Kohlenstoffatomen vorliegt, haben wir ausführlich erörtert; aber auch die sonst wiederholt gemeldeten Befunde vom Vorkommen des Hentriacontans erscheinen uns überaus zweifelhaft.

Das erste Mal wurde das Hentriacontan respektive ein dafür angesehenener Kohlenwasserstoff von Schwalb¹ im Bienenwachs gefunden.

Er erhielt ein bei 68° schmelzendes Produkt, das er ausschließlich aus Äther umkrystallisierte, in so kleiner Menge, daß für die Vakuumdestillation nicht viel über $\frac{1}{2}$ g zur Verfügung stand. Bei 11 mm Druck siedete diese Substanz zwischen 295 und 300°, während nach Krafft² das Hentriacontan unter 15 mm Druck bei 302° siedet. Es muß also als gewagt erscheinen, auf Grund dieser, zudem mit ganz ungenügenden Materialmengen ausgeführten Versuche den Bienenwackohlenwasserstoff als Hentriacontan anzusprechen, und Schwalb hat sich zu dieser Identifizierung auch nur ent-

¹ Annalen, 235, 106 (1886).

² B. 15, 1714 (1882).

geschlossen, weil nach seiner Meinung die Melissinsäure die Formel $C_{31}H_{62}O_2$ und der Myricylalkohol die Formel $C_{31}H_{64}O$ besitzt und der Kohlenwasserstoff durch weitergehende Reduktion aus diesen beiden Substanzen hervorgegangen sein soll.

Man weiß aber jetzt, daß der Melissinsäure die Formel $C_{30}H_{60}O_2$ und dem Myricylalkohol die Formel $C_{30}H_{62}O$ zukommt; es ist daher, wenn man sich Schwalb's Argumentation zu eigen macht, jetzt kein Grund mehr vorhanden, dem Kohlenwasserstoff aus Bienenwachs die Formel $C_{31}H_{64}$ zuzuerteilen. Falls die Substanz überhaupt einheitlich ist, so dürfte sie viel eher nicht ganz reines Dotriacontan sein; keinesfalls aber kann man sie auf Grund der vorliegenden Daten mit irgendwelcher Wahrscheinlichkeit für Hentriacontan erklären.

Ebenso unsicher sind die Angaben von Thorpe und Holmes,¹ welche aus Tabakblättern zwei Kohlenwasserstoffe durch Extraktion mit Petroläther und Trennung mittels Äther erhalten haben. Der eine schmilzt bei $67\cdot8$ bis $68\cdot5^\circ$ und ergab nach der Siedepunktmethode in Äther Molekulargewicht 412 bis 419 »which agree fairly well with that demanded by the formula $C_{31}H_{64}$ (mol. wt. 436). Indeed there can be little doubt that this hydrocarbon is identical with Krafft's hentriacontan, $C_{31}H_{64}$, which has the meltingpoint $68\cdot1^\circ$ «. Von dem zweiten, bei $59\cdot3$ bis $59\cdot8^\circ$ schmelzenden Kohlenwasserstoff heißt es dagegen: »A determination of molecular weight by Beckmann's method gave somewhat higher values (433—440) than those obtained in the case of the other hydrocarbon, but the results of the analysis and the melting point indicate that the second hydrocarbon is in all probability heptacosane, $C_{27}H_{56}$, the melting point of which was found by Krafft to be $59\cdot5^\circ$ «.

Wie haltlos diese Angaben sind, braucht wohl nicht näher begründet werden; es mag nur daran erinnert werden, daß die Werte für einen Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{42}$ und $C_{60}H_{122}$ im Kohlenstoff nur von $85\cdot1$ bis $85\cdot5\%$ und im Wasserstoffgehalt von $14\cdot9$ bis $14\cdot5\%$ variieren.

¹ Soc., 79, 985 (1901).

In den letzten Jahren ist nun das »Hentriacontan« auffallend oft in Pflanzenextrakten gefunden worden und namentlich zwei Forscher, Power und Tutin, haben besonderes Glück in dieser Beziehung gehabt; fast in jeder Pflanze, die sie studiert haben, konnten sie die Anwesenheit dieses Kohlenwasserstoffes feststellen, der somit zu den verbreitetsten Pflanzenstoffen gehören müßte.

Leider ist aber die Art der Identifizierung hier in allen Fällen ungenügend; der stets nur in geringer Menge erhaltene Kohlenwasserstoff, dessen vollständige Reinigung, selbst wenn sie erstrebt worden wäre, mithin gar nicht möglich gewesen wäre, wird stets nur durch den Schmelzpunkt, für den Zahlen von 65 bis 68·5° angeführt werden, höchstens durch die nichtsagende, meist außerdem schlecht stimmende Analyse charakterisiert.

Nachfolgend das Verzeichnis der Pflanzen, die Hentriacontan enthalten sollen (mit Ausnahme des schon erwähnten Tabaks):

- Brucea sumatrana* (Power und Lees),¹
Gymnema sylvestre (Power und Tutin),²
Grindelia robusta (Power und Tutin),³
Micromeria Chamissonis (Power und Salway),⁴
Morinda longiflora (Barrowcliff und Tutin),⁵
Ecballium elaterium (Power und Moore),⁶
Ipomea orizabensis (Power und Rogerson),⁷
Olea europaea (Power und Tutin),⁸
Oenanthe crocata (Tutin),⁹
Prunus Serotina (Power und Moore),¹⁰

¹ Pharm. Journ. (4), 17, 183 (1903).

² Pharm. Journ. (4), 19, 234 (1904).

³ Abhandl. Wellcome Chem. Research Laborat. Nr. 57 (1905).

⁴ Am. Soc., 30, 251 (1908).

⁵ Soc., 91, 1907 (1907).

⁶ Soc., 95, 1987 (1909).

⁷ Soc., 101, 9 (1912).

⁸ Soc., 93, 891 (1908).

⁹ Pharm. Journ. (4), 33, 296 (1911).

¹⁰ Soc., 97, 1101 (1910).

Lippia scaberrima (Power und Tutin),¹
Trifolium pratense (Power und Salway,² Rogerson³),
Citrullus Colocynthis (Power und Moore),⁴
Withania somnifera (Power und Salway).⁵

Außer diesem Vorkommen in Pflanzen wird noch von Schreiner und Shorey⁶ angegeben, daß sie den fraglichen Kohlenwasserstoff aus einem Torfboden in Nordcarolina isoliert hätten. Sie finden den Schmelzpunkt 68° und führen noch eine schlecht stimmende Analyse an, deren mangelhaftes Resultat sie damit begründen, daß es schwer sei, Kohlenwasserstoffe vollkommen rein zu erhalten. Sie stützen ihre Annahme, daß Hentriacontan vorliege, wieder auf die Arbeiten von Schwalb, Thorpe und Holmes, Power und Tutin.

Zusammenfassend können wir sagen, daß für das Vorkommen von Hentriacontan in Naturprodukten⁷ bisher kein Beweis erbracht worden ist. Es ist viel wahrscheinlicher, daß das vermeintliche Hentriacontan entweder, wie wir für das Candelillawachs gezeigt haben, Dotriacontan oder das auch schon in Pflanzen signalisierte⁸ Triacontan,⁹ oder aber ein Gemisch dieser beiden Kohlenwasserstoffe mit gerader Kohlenstoffzahl bildet.

Nach der Extraktion des Candelillawaxes mit Äther verbleibt ein Rückstand, der aus Benzol, Essigester und Eisessig wiederholt umkrystallisiert wurde.

¹ Arch. Pharm., 245, 337 (1907).

² Soc., 97, 248 (1910).

³ Soc., 97, 1012 (1910).

⁴ Soc., 97, 99 (1910).

⁵ Soc., 99, 500 (1911).

⁶ Am. Soc., 33, 81, 255 (1911).

⁷ Im Petroleum scheint Hentriacontan vorhanden zu sein. Mabery, Am. Soc., 33, 251 (1905).

⁸ Power und Tutin, 54. Jahresvers. d. Americ. Pharm. Assoc. zu Indianapolis, Sept. 1906. — Tutin, Pharm. Journ. (4) 33, 296 (1911).

⁹ Der Schmelzpunkt des Triacontans liegt nach Petersen, Z. Elektr., 12, 141 (1906) bei 66·1, nach Gascard, C. r., 153, 1484 (1911) bei 65·2 bis 65·5.

Er bildet alsdann eine farblose krystallinische Masse, deren ursprünglicher Schmelzpunkt (85°) nunmehr bei 88° konstant bleibt.

Die Substanz reagiert neutral und ist in alkoholischer Lösung gegen Permanganat beständig. Weder mittels Essigsäureanhydrid und Katalysatoren, noch mit Phtalsäureanhydrid mit und ohne Verdünnungsmittel, konnte eine Einwirkung erzielt werden; ebensowenig ließ sich der Benzoylrest einführen.

Diese Substanz ist offenbar mit jener identisch, die Fraps und Rather als bei 85° schmelzenden Kohlenwasserstoff beschrieben haben.

Die Substanz ist aber, trotz ihrer Indifferenz gegen viele Gruppenreagenzien, kein Kohlenwasserstoff, wie schon aus der Elementaranalyse hervorgeht.

I. 0·1839 g gaben 0·5172 g Kohlendioxyd und 0·2065 g Wasser.

II. 0·1941 g gaben 0·5483 g Kohlendioxyd und 0·2143 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	
	I.	II.
C	76·7	77·0
H	12·5	12·3

Kocht man die Substanz mehrere Stunden lang mit alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler, so krystallisiert beim Erkalten ein Kaliumsalz in Blättchen aus, das sehr hohen Schmelzpunkt besitzt und nach dem Waschen mit Alkohol und Äther und Trocknen im Vakuum analysiert wurde.

0·5373 g, unter Zusatz von Schwefelsäure verascht, hinterließen 0·1843 g Kaliumsulfat.

In 100 Teilen:

	Gefunden
K	7·7

Das Kaliumsalz ist in Wasser löslich. Säuert man diese Lösung an, so erhält man keine Säure, sondern den ursprünglichen, bei 87 bis 88° schmelzenden neutralen Körper. Diesem Verhalten und der Analyse nach ist die Substanz als ein Oxy-

lakton anzusprechen. Zur Unterstützung dieser Ansicht haben wir versucht, die Substanz, respektive das Kaliumsalz der zugehörigen Oxyssäure, nach Schotten-Baumann zu benzoylieren; wir erhielten aber stets nur das Lakton zurück.

Dagegen gelang eine, wenn auch nur partielle Methylierung durch mehrstündiges Kochen mit Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure. Die alkylierte Substanz ist in Methylalkohol schwer löslich und zeigt den Schmelzpunkt 70 bis 72°, den zweimaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol nicht veränderte.

0·1039 g lieferten bei der Methoxylbestimmung, unter Benützung von Phenol als Lösungsmittel, 0·0302 g Jodsilber.¹

In 100 Teilen:

	<u>Gefunden</u>
CH ₃ O	3·8

Der Ester wurde mit methylalkoholischer Lauge verseift und mit Salzsäure zersetzt. Das Lakton wurde nun weiter energisch durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt und so der Schmelzpunkt auf 88 bis 88·5° erhöht.

Durch Verseifen wurde daraus das Lithiumsalz dargestellt, das bei sehr vorsichtiger Zerlegung (es war vorher durch Extraktion mit Petroläther von neutralen Substanzen befreit worden) ein Gemisch von Lakton und Säure gab, dessen Titration aber keine stimmenden Werte gab (das gefundene Molekulargewicht lag zwischen 460 und 911), wie das ja bei einem Fettsäurelakton nicht anders zu erwarten war.²

Dasselbe Lakton wird auch erhalten, wenn man das ursprüngliche Wachs, oder das von Harz und Kohlenwasserstoff

¹ Das Jodsilber war, wie man das sonst wohl nur bei N-CH₂-Bestimmungen beobachtet, durch mitausgeschiedenes Silber dunkel gefärbt und mußte mit Salpetersäure ausgekocht werden.

² Über das Vorkommen und die Eigenschaften von Laktonen in Fetten und Wachsorten siehe Stürcke, *Ann.*, 223, 283 (1886). — Lewkowitsch, *Proc.* (1889), p. 69. — *Soc. Chem. Ind.* (1890), p. 844; (1892), p. 39; (1896), p. 14; (1897), p. 392. — Bougault und Bourdier, *C. r.*, 147, 1311 (1909). — Bougault, *Journ. Pharm. Chim.* (6), 30, 10 (1909). — *C. r.*, 150, 874 (1910). Estolide.

teilweise durch Auskochen mit Alkohol befreite Produkt mit Natronkalk nach der Methode von Hell¹ behandelt.

Das scheint uns der Schlüssel für die Angabe von Sanders zu sein, daß das Candelillawachs Myricylalkohol enthalte.

Wenn dieser Forscher, wie das in der Fettchemie üblich ist, zum Nachweis von Alkoholen die Hell'sche Reaktion ausgeführt hat, so mußte er zu einer Substanz vom Schmelzpunkt der Melissinsäure gelangen, die beim Verestern ein Derivat vom Schmelzpunkt des Melissinsäureesters gab — nichts liegt näher, als anzunehmen, daß dieser »Melissinsäure« ursprünglich vorhanden gewesener Myricylalkohol zugrunde gelegen habe.

Was nun die Formel dieses zweiten Bestandteiles des Candelillawaxes anbelangt, so führen die analytischen Daten zu $C_{30}H_{58}O_3$, wie die folgende Zusammenstellung ergibt:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{58}O_3$
C (Im Mittel)...	76·9	77·2
H (Im Mittel)...	12·4	12·4
K	7·7	7·6

Ein Oxylakton der gleichen Formel, vom Schmelzpunkt 86° und nahezu den gleichen Eigenschaften haben nun Darmstaedter und Lifschütz² aus dem Wollfett isoliert und Lanocerinsäurelakton genannt. Mit dieser Substanz muß unser Oxylakton, wenn nicht identisch, so doch isomer sein.

Das Candelillawachs setzt sich demnach aus

18 bis 20% Harz,

74 bis 76% Dotriacontan und

5 bis 6% Oxylakton $C_{30}H_{58}O_3$ (Lanocerinsäurelakton?)

zusammen. Es besitzt alle Eigenschaften eines richtigen Waxes, aber seine chemische Zusammensetzung entspricht nicht der, welche die übliche Definition der Wachse, »Ester

¹ A. 223, 269, 274, 295 (1884).

² Berl. Ber., 29, 1474 (1896).

von hochmolekularen Fettsäuren mit hochmolekularen Alkoholen, mit meist geringem Nebengehalt an Kohlenwasserstoffen«, voraussetzt.

Es gleicht bezüglich seines hohen Kohlenwasserstoffgehaltes dem Flachswachs, vorausgesetzt, daß die Angaben über dieses Wachs richtig sind, was wir zu untersuchen begonnen haben.
