Zur Kenntnis des Ghedda- oder ostindischen Wachses.

III. Kohlenwasserstoffe und die Säuren;¹⁾

von

A. Lipp† und E. Casimir.

[Mitteilung aus dem org.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule München.²⁾]

(Eingegangen am 1. Juli 1919.)

Bisher ist bei der Untersuchung des ostindischen Wachses keine Rücksicht darauf genommen worden, welche Säuren im freien Zustande und welche als Ester darin vorkommen. Diese Frage suchte ich gemeinsam mit E. Casimir durch eine weitere Untersuchung dieser Wachsort zu entscheiden. Dabei sollten die bisherigen Ergebnisse besonders auch bezüglich der Kohlenwasserstoffe kontrolliert und erweitert und gleichzeitig die Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandteile annähernd festgestellt werden.

Vorweg sei folgendes erwähnt. Von den Säuren bilden den Hauptbestandteil Oxymargarinsäure und Margarinsäure. Die höchstschmelzende Säure (Schmp. 91° bzw. 93—94°) ist keine Melissinsäure, wie früher vermutet³⁾, sondern eine Säure mit höherem Kohlenstoffgehalt, der wir den Namen Ghedda-säure gegeben haben. Außerdem stellten wir das Vorkommen einer geringen Menge einer isomeren Oxymargarinsäure, dann von Palmitinsäure und Cerotinsäure, sowie Spuren von Essig-

¹⁾ I. Abh. dies. Journ. 86, 184 (1912). II. Abh. s. vorhergehende Abhandlung.

²⁾ E. Casimir, Über das Gheddawachs; Diss., Techn. Hochschule München 1914.

³⁾ E. Kuhn, Über Gheddawachs; Diss. der Techn. Hochschule München 1909.

säure fest. Von diesen Säuren sind die Ghedda- und Cerotinsäure im freien Zustande im Gheddawachs enthalten, alle übrigen aber als Cerylester.

Von den Kohlenwasserstoffen, die seinerzeit nur dürftig untersucht werden konnten¹⁾, ist damals das Vorkommen zweier gesättigter Vertreter festgestellt worden; wir gaben ihnen die Formeln $C_{26}H_{54}$ und $C_{30}H_{62}$. Die Frage, ob noch ein dritter Kohlenwasserstoff im Gheddawachs enthalten ist, mußte offen gelassen werden. Die beiden Kohlenwasserstoffe sind, wie in vorliegender Abhandlung festgestellt, Heptacosan, $C_{27}H_{56}$ und Hentriacontan, $C_{31}H_{64}$. Ein dritter kommt nicht, wenigstens nicht in isolierbarer Menge vor.

A. Kohlenwasserstoffe.

Zu ihrer Gewinnung wurden 300 g Wachs mit 1500 ccm einer alkoholischen Normallösung von Ätzkali 10 Stunden lang am Rückflußkühler im kochenden Wasserbad erhitzt. Von dem Verseifungsprodukt wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand wiederholt mit Wasser eingedampft und schließlich scharf getrocknet. In geschmolzenem Zustande mischten wir ihn mit so viel trockenem Quarzsand, daß ein lockeres, nicht mehr zusammenbackendes Produkt entstand, das wir dann der Extraktion mit Petroläther (Siedep. 30—70°) unterwarfen. Die Kohlenwasserstoffe sind bedeutend löslicher als der Cerylalkohol. Sie befinden sich, wie schon früher festgestellt wurde, in den ersten Auszügen. Deshalb wurde zunächst eine Extraktion ausgeführt, die nur $\frac{3}{4}$ Stunde dauerte.

Beim Erkalten dieses Auszuges schied sich zuerst ein Körper vom Schmp. 72—73° ab (4 g), der nach zweimaligem Umkrystallisieren auf 75° stieg, was auf das Vorliegen von Cerylalkohol (Schmp. 76°) schließen ließ. Die Mutterlauge lieferte beim teilweisen Verdunsten des Lösungsmittels nacheinander 5 Krystallisationen; die Mengen und Schmelzpunkte dieser Krystallisate, sowie des Rückstandes, der nach völligem Abdunsten des Petroläthers zurückblieb, sind in folgender Tabelle aufgeführt:

¹⁾ A. Lipp u. E. Kuhn, dies. Journ. [2] 86, 196 (1912).

Krystallisation	Menge	Schmelzpunkt
I.	1,12 g	63—64°
II.	10,0	61—62°
III.	1,5	60—63°
IV.	4,35	58—61°
V.	5,4	53—55°
VI. Rückstand	26,2	—

Allen Fraktionen und dem Rückstand war noch Cerylalkohol in größerer oder geringerer Menge beigemengt. Um ihn zu entfernen, wurde jedes Krystallisat für sich mit der vierfachen Menge Natronkalk gemischt und bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung erhitzt (erreichte Höchsttemperatur 300°). Durch Extraktion mit Petroläther im Soxhletapparat wurden dem Reaktionsprodukt jeweils die Kohlenwasserstoffe entzogen. Die aus den Natriumsalzen freigemachte Säure schmolz durchweg bei 77—78°, war also Cerotinsäure, der den Fraktionen beigemengte einzige Alkohol Cerylalkohol. Die Gesamtmenge der so erhaltenen Säure betrug 27,4 g, entsprechend 26,5 g Cerylalkohol, die Gesamtmenge der rohen Kohlenwasserstoffe 48,57 g, das Nettogewicht der Kohlenwasserstoffe also $48,57 - 26,5 = \text{rund } 22 \text{ g}$ (aus 300 g Gheddawachs). Dies entspricht einem Kohlenwasserstoffgehalt des Ausgangsmaterials von 7,3%.

Nachstehende Tabelle enthält die Menge und Schmelzpunkte der einzelnen Fraktionen nach Entfernung des Cerylalkohols:

Krystallisation	Menge	Schmelzpunkt
I.	0,44 g	66—67°
II.	2,46	66—66,5°
III.	0,6	65—66°
IV.	1,81	59—60°
V.	3,5	59—60°
Rückstand	13,3	55—57°

Danach lassen sich die Gheddawachskohlenwasserstoffe in drei Fraktionen zerlegen:

I.	Schmelzpunkt	65—67°
II.	„	59—60°
III.	„	55—57°

Es war zu vermuten, daß Fraktion II lediglich ein Gemisch aus I und III darstellt.

a) Anteil vom Schmp. 65—67°.

Die verhältnismäßig geringe Menge (3,5 g) schloß eine fraktionierte Vakuumdestillation aus. Zur Reingewinnung durch Umkrystallisieren eignet sich am besten Essigester mit 20% Alkoholzusatz. Zuletzt wurde reiner Essigester angewandt. Nach siebenmaligem Umkrystallisieren war Konstanz des Schmelzpunktes bei 68—68,5° eingetreten. Weiteres fünfmaliges Umkrystallisieren brachte den Schmelzpunkt von erster und zweiter Ausscheidung nicht ganz zum Zusammenfallen. Trotz einer kleinen Differenz zwischen dem Schmelzpunkt des Hauptkrystallisates und der Ausscheidung aus der Mutterlauge muß das Produkt vom Schmp. 68—68,5° als rein und einheitlich bezeichnet werden. Lipp und Kuhn fanden früher für den gleichen Kohlenwasserstoff den Schmp. 70°;¹⁾ die jetzige und niedrigere Angabe dürfte die richtige sein. Im übrigen stimmen seine Eigenschaften mit den früher erwähnten überein. Die schönen, silberglänzenden Blättchen sind in Benzol, Petroläther und Ligroin auch in der Kälte leicht löslich, etwas schwerer in Äther; in der Wärme löst er sich leicht in Essigester und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig wieder aus. In Alkohol ist er auch in der Wärme schwer löslich. Lipp und Kuhn gaben diesem Kohlenwasserstoff, um ihn in nähere Beziehung zur Melissinsäure zu bringen, die Formel $C_{30}H_{62}$; indessen stimmen seine Eigenschaften so vollkommen mit jenen überein, die Krafft für den Kohlenwasserstoff aus Palmiton angab²⁾, namentlich der Schmelzpunkt, den Krafft zu 68,1° fand, daß wir nunmehr die Formel $C_{31}H_{64}$ bevorzugen. Den Beweis dafür erbrachte der eine von uns zusammen mit Popp, indem wir einerseits den Myricylalkohol des Carnaubawaxes zur Melissinsäure oxydierten, für die wir, entgegen der Annahme Maries, einwandfrei die Formel $C_{31}H_{62}O_2$ festlegten, andererseits zum Hentriakontan reduzierten, das sich identisch mit unserem Kohlenwasserstoff, Schmp. 68—68,5°,

¹⁾ Dies. Journ. [2] 86, 197 (1912).

²⁾ Ber. 15, 1714 (1882).

aus Gheddawachs erwies.¹⁾ Dieser steht ohne Zweifel in Zusammenhang mit der Melissinsäure und entsteht vielleicht daraus durch Reduktion im Bienenorganismus.

Die Analysenwerte können natürlich nicht als Beweis für die Formel $C_{31}H_{64}$ angesehen werden, da $C_{30}H_{62}$ nahezu die gleichen Zahlen fordert.

0,1776, 0,1725 g gaben 0,5557, 0,5385 g CO_2 u. 0,2354, 0,2286 g H_2O .

Gef. $C_{31}H_{64}$ für C (85,22) +0,12, -0,08 %;
für H (14,78) +0,05, +0,05 „.

Der Kohlenwasserstoff vom Schmp. 68—68,5° ist, nach allen angeführten Eigenschaften zu schließen, Hentriakontan, das von Schwalb auch aus gewöhnlichem Bienenwachs isoliert worden ist. H. Meyer und W. Soyka sind der Ansicht²⁾, daß das bisher aus verschiedenen Pflanzen und Wachsarten gewonnene Hentriakontan nicht die Zusammensetzung $C_{31}H_{64}$ habe, sondern aus unreinem Dotriakontan $C_{32}H_{66}$ bestehe, das sie aus Candelillawachs isoliert zu haben glauben. Indessen hat der eine von uns gemeinsam mit Stämpfli den Nachweis erbracht³⁾, daß dieser Kohlenwasserstoff aus Candelillawachs ebenfalls Hentriakontan ist.

b) Anteil vom Schmp. 55—57°.

Als Lösungsmittel beim Umkrystallisieren diente gleichfalls zunächst alkoholhaltiger, dann reiner Essigester. Es gelang so eine Trennung in eine bei 58—59° schmelzende Hauptfraktion und geringe Menge einer zunächst öligen Kohlenwasserstofffraktion, die einstweilen nicht näher untersucht wurde. Der Schmelzpunkt der Hauptfraktion hatte nach viermaligem Umkrystallisieren aus reinem Essigester bei 59—59,5° vollkommene Konstanz erreicht (Schmelzpunkt der zweiten Ausscheidung aus der Mutterlauge 57—58°). Das so gewonnene

¹⁾ Popp, Über die aus dem Myricylalkohol des Carnaubawachses dargestellte Melissinsäure. Diss., Techn. Hochschule München 1916. Die Veröffentlichung des dort niedergelegten experimentellen Materials soll einer weiteren Abhandlung vorbehalten bleiben.

²⁾ Monh. 34, 1159 (1913).

³⁾ G. Stämpfli, Über das Candelillawachs. Diss., Techn. Hochschule München 1915. Veröffentlichung a. a. O. folgt später.

Produkt bildete derbe, silberglänzende Blättchen, leicht löslich in Aceton, Petroläther, Ligroin, in der Wärme leicht löslich in Essigester, schwer in Alkohol.

0,1813, 0,1816 g gaben 0,5647, 0,5669 g CO_2 u. 0,2403, 0,2424 g H_2O .

Gef. $\text{C}_{27}\text{H}_{56}$ für C (85,16) $-0,21, -0,02\%$;
für H (14,84) $-0,02, +0,09\%$.

Der Kohlenwasserstoff kommt in größerer Menge im Gheddawachs vor als das Hentriakontan. Lipp und Kuhn erhielten ihn seinerzeit nur in geringer Ausbeute.¹⁾ Sie gaben den Schmelzpunkt zu 58° an und machten für ihn die Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{54}$ wahrscheinlich, um ihn in Beziehung zur Cerotinsäure zu bringen. Nach den neu gewonnenen Resultaten muß er jedoch als Heptakosan, $\text{C}_{27}\text{H}_{56}$, angesprochen werden, da seine Eigenschaften, besonders sein Schmelzpunkt, mit dem von Krafft aus Myriston gewonnenen Heptakosan²⁾, Schmp. $59,5^\circ$ übereinstimmt. Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode ergab ein Resultat, das jedenfalls das Hexakosan ausschließt.

0,6216, 1,0377 g erniedrigten in 14,62, 14,62 g Naphtalin den Erstarrungspunkt um $0,750, 1,225^\circ$.

Gef. f. Mol.-Gew. $\text{C}_{27}\text{H}_{56}$ (380,6) $+10,4, +19,2$.

In nachstehender Tabelle sind die Konstanten der Nachbarkohlenwasserstoffe zum Vergleich zusammengestellt:

	Schmelzpunkt		Molekulargewicht	
	n. Literatur	Gefunden	Berechnet	Gefunden
Hexakosan . .	$56,7^\circ$	—	366	—
Heptakosan . .	$59,5^\circ$	$59-59,5^\circ$	380,6	395 (Mittel)
Octakosan . .	$61,6^\circ$	—	394	—

Octakosan, das am besten zum Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmung passen würde, ist ausgeschlossen, da es einen Schmelzpunkt von $61,6^\circ$ aufweist.

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Ber. 15, 1714 (1882).

Schwalb hat das Heptakosan aus dem Bienenwachs¹⁾ mit einem Schmelzpunkt von $59,5^{\circ}$ und Stürcke mit dem gleichen Schmelzpunkt aus dem Carnaubawachs isoliert.²⁾

c). Anteil vom Schmp. $59-60^{\circ}$.

Kontinuierliches Ansteigen des Schmelzpunktes beim Umkrystallisieren aus alkoholhaltigem Essigester erwies diesen Anteil als ein Gemisch aus Heptakosan und Hentriakontan, die auch beide mit all ihren charakteristischen Eigenschaften daraus isoliert werden konnten.

Der Gehalt des Gheddawaxes an Kohlenwasserstoffen beträgt rund $7,3\%$. Davon entfallen etwa 2% auf Hentriakontan, 5% auf Heptakosan unter der Voraussetzung, daß die mittlere Fraktion vom Schmp. $59-60^{\circ}$ zu gleichen Teilen aus den beiden Kohlenwasserstoffen besteht.

B. Säuren des Gheddawaxes.

1. Trennungsmethode. Freie Säuren.

Wie schon aus der Säurezahl des Gheddawaxes zu schließen, die zwischen 5 und $7,5$ schwankt, ist die Menge der freien Säuren im ostindischen Wachs nur eine geringe. Zur Ermittlung ihrer Natur wurden 150 g Wachs so lange mit Alkohol ausgekocht, bis der verbleibende Rückstand nicht mehr sauer reagierte. Dazu war ungefähr die zehnfache Gewichtsmenge Alkohol nötig. Die warme, gelblich gefärbte alkoholische Lösung³⁾ wurde unter Anwendung von Phenolphthalein mit 1 prozent. alkoholischen Kali neutralisiert, der Alkohol verjagt, der Rückstand mit Wasser eingedampft und schließlich getrocknet. Zur Trennung der Kaliumsalze von den übrigen Anteilen (Kohlenwasserstoffen) wurde nach dem Mischen mit Quarzsand bis zur Erschöpfung mit Petroläther (Siedep. $30-70^{\circ}$) im Soxhletapparat ausgezogen. Den Hülseninhalt (samt Sand) behandelten wir in einem Scheidetrichter mit HCl und Äther

¹⁾ Ann. Chem. **235**, 106 (1886).

²⁾ Ann. Chem. **223**, 283 (1884). Über Heptakosan aus Steinkohlenteer vgl. Gluud, Ber. **52**, 1039 (1919).

³⁾ Sie erstarrte beim Erkalten zu einer breiigen Masse.

und erhielten so eine gelblich gefärbte ätherische Lösung, die einen in Äther unlöslichen Körper suspendiert enthielt.

a) Ätherunlösliche freie Säure.

Aus Essigester bis zur Schmelzpunktkonstanz umkrystallisiert, bildet diese weiße Nadelchen, die zu moosartigen Gebilden verwachsen sind. Aus dem Schmelzfluß erstarrt, besitzt sie grobkristallinen Bruch. Schmp. 94,5—95°. Sie ist ausgezeichnet durch ihre Schwerlöslichkeit in verschiedenen organischen Solventien, so in Äther, Aceton, Methyl- und Äthylalkohol. In der Wärme löst sie sich leicht in Amylalkohol und Essigester. Ursprünglich (vgl. vorangehende Abhandlung) sprachen wir diese Säure als Melissinsäure an. Damit stimmen aber nicht überein der Schmelzpunkt [Schmelzpunkt der reinen Melissinsäure ist 91,5°¹⁾], Analyse und Säurezahl.

0,1768, 0,1788 g gaben 0,5218, 0,5282 g CO₂ u. 0,2120, 0,2144 g H₂O.

Ber. für C ₈₁ H ₆₈ O ₂ :		C ₈₄ H ₆₈ O ₂ :		Gefunden:	
C	79,74		80,25	80,50	80,57 %
H	13,40		13,47	13,42	13,42 „

Als Lösungsmittel für die Bestimmung der Säurezahl dient zweckmäßig reiner Amylalkohol. Um zu verhindern, daß sich Salz abscheidet, muß während der Titration schwach erwärmt werden.

0,5203, 0,5373 g verbrauchten 10,31, 10,68 ccm n/10-alkohol. Kali.

Ber. für C ₈₁ H ₆₈ O ₂ :		C ₈₄ H ₆₈ O ₂ :		Gefunden:	
Säurezahl	120,3		110,4	109,9	111,5.

Als Formel muß dieser Säure vorbehaltlich weiterer Versuche C₈₄H₆₈O₂ zugesprochen werden. Wir haben ihr den Namen Gheddasäure gegeben. Vielleicht ist sie früher schon einmal beobachtet worden; Schalfefee gibt nämlich an, aus Brodies Cerotinsäure aus Bienenwachs eine Säure vom Schmp. 91° isoliert zu haben, welche die Formel C₈₄H₆₈O₂ besitzen soll.²⁾ Nafzger kam allerdings bei einer späteren Untersuchung zur Ansicht, daß die Schalfefeefische Säure Melissinsäure sei.³⁾

¹⁾ Popp, Diss., Techn. Hochschule München 1916, S. 31.

²⁾ Ber. 9, 278 (1876); Journ. russ. phys.-chem. Ges. 8, 76, 325.

³⁾ Ann. chem. 224, 249 (1884).

b) Ätherlösliche freie Säure.

Die oben erwähnte ätherische Lösung schied nach dem Einengen und längeren Stehen noch etwas unreine Gheddassäure ab. Die Mutterlauge wurde nun vollständig eingedampft und in wenig Aceton aufgenommen. Hierbei fiel nach einiger Zeit ein Produkt vom Schmp. $73-74^{\circ}$ aus. Vermaliges Umkrystallisieren aus Aceton erhöhte den Schmelzpunkt auf 76 bis 77° . Aus petrolätherischer Lösung schießt die Säure in moosartigen Aggregaten aus sichelförmig gebogenen Nadelchen, aus alkoholischer Lösung dagegen in haarförmigen Nadeln an, die zu Warzen verwachsen sind.

$0,1415, 0,1343$ g gaben $0,4095, 0,3886$ g CO_2 u. $0,1662, 0,1579$ g H_2O .

Gef. $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{O}_2$ für C $(78,71) +0,22, +0,20\%$:

für H $(13,22) -0,08, -0,06\%$ „ .

$0,4177$ g verbrauchten $10,54$ ccm $n/10$ -Kalilösung.

Gef. Säurezahl $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{O}_2$ $(141,5) +0,1$.

Eigenschaften und Analysenwerte kennzeichnen die Säure als Cerotinsäure, für die Henriques einen Schmelzpunkt von $78,5^{\circ}$ angegeben hat.¹⁾

Weitere Produkte waren in der Acetonlösung nicht mehr enthalten. Als freie Säure kommen also im Gheddawachs lediglich eine als Gheddassäure bezeichnete Fettsäure von der wahrscheinlichen Formel $\text{C}_{34}\text{H}_{68}\text{O}_2$ und Cerotinsäure $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$ vor. Ihre Menge, berechnet auf 100 Teile Wachs, beträgt rund 2 bzw. $0,8-1$ Teil.

2. Esterifizierte Säuren.

Zur Kontrolle der in vorstehender Abhandlung mitgeteilten Resultate schlugen wir einen ähnlichen Weg ein wie dort angegeben. Wir nahmen jedoch eine größere Menge des Ausgangsmaterials in Arbeit und führten die Trennung durch fraktioniertes Extrahieren möglichst quantitativ durch.

Alkohol und Kohlenwasserstoffe: Zunächst wurde die Menge des Cerylalkohols, über die Lipp und Kuhn keine Angaben gemacht hatten²⁾, bestimmt, indem wir sämtliche petrolätherischen Auszüge, die Cerylalkohol enthielten, zur

¹⁾ Ber. 30, 1415 (1897).

²⁾ A. a. O.

Trockne brachten und den Rückstand wogen. Dazu kam die bei der Isolierung der Kohlenwasserstoffe als Cerotinsäure gewonnene Menge des Alkohols (vgl. S. 258), so daß die Gesamtmenge des im Gheddawachs vorkommenden Cerylalkohols rund 48% beträgt.

Gheddasäure: Eine Extraktion der vom Cerylalkohol und den Kohlenwasserstoffen befreiten rohen Wachsseife mit Alkohol zeigte, daß sich so eine fast vollkommene Trennung vom gheddasauren Kali erreichen läßt, das wegen seiner Schwerlöslichkeit zurückbleibt. Aus den frei gemachten Säuren konnte der letzte Rest der Gheddasäure durch Aufnehmen in wenig Äther entfernt werden, wobei sie im Gegensatz zu allen übrigen Gheddawachssäuren ungelöst zurückbleibt.

Cerotinsäure: Dampft man die ätherische Lösung vollkommen ein, nimmt in wenig Aceton auf und läßt längere Zeit stehen, so scheidet sich die Cerotinsäure größtenteils ab.

Flüchtige Säuren: Sie sind, wie früher, aus der wäßrigen Schicht, die sich beim Ansäuern der Wachsseife bildet, mit Wasserdampf abgetrieben und die übergehende Ameisensäure mit HgCl_2 quantitativ bestimmt worden. 300 g Wachs lieferten 0,9678 g Hg_2Cl_2 , entsprechend 0,03% Ameisensäure. Das Vorkommen von Spuren von Buttersäure konnte bestätigt werden; daneben dürften auch Spuren von Essigsäure im Gheddawachs enthalten sein.

In Äther und Aceton lösliche, nicht flüchtige Säureanteile.

Brom in Chloroformlösung wurde von diesen so gut wie nicht aufgenommen. Ungesättigte Säuren kommen also nicht in Betracht.

a) Palmitinsäure: Ein durch fraktionierte Extraktion mit Petroläther gewonnener Anteil vom Schmp. 23—32° zerfiel nach dem Esterifizieren mit Methylalkohol bei der fraktionierten Vakuumdestillation im wesentlichen in drei Fraktionen¹⁾, deren erste vom Siedep. 188—195° (10 mm) und der mittleren Ver-

¹⁾ Bezüglich der Einzelheiten der Trennung sei auf die Dissertation von E. Casimir und das dort wiedergegebene umfangreiche Tabellenmaterial verwiesen.

seifungszahl 206,6 sich als Palmitinsäuremethylester erwies. Er bildete seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 27—28°, die fast in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich waren.

0,1692 g gaben 0,4672 g CO_2 und 0,1884 g H_2O .

Gef. $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{CH}_3$ für C (75,47) $-0,16\%$; für H (12,68) $-0,22\%$.

Verseifungszahl für $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{CH}_3$ ber. 207,6; gef. 206,6.

(Mittel aus vier Bestimmungen.)

Die durch Verseifen frei gemachte Säure krystallisierte aus Alkohol in perlmutterglänzenden Schuppen vom Schmp. 62—63°.

0,1753 g gaben 0,4812 g CO_2 und 0,1943 g H_2O .

Gef. $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2$ für C (74,92) $-0,05\%$; für H (12,59) $-0,19\%$.

0,5600, 0,7150 g verbrauchten 21,85, 28,03 ccm n/10-Kalilösung.

Gef. Säurezahl f. $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2$ (219,0) $-0,01$, $+0,9$.

Der Gesamtgehalt des Gheddawachses an Palmitinsäure wurde zu 8—9% gefunden.

b) Margarinsäure ist in einer Menge von 9—10% neuerdings aus dem ostindischen Wachs isoliert und als solche durch das Amid und Zn-Salz genauer identifiziert worden. Letzteres wurde durch Umsatz von margarinsaurem Kali mit $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ in alkoholischer Lösung gewonnen. Es ist in Alkohol ziemlich schwer löslich und krystallisiert daraus in verfilzten, gebogenen Nadelchen vom Schmp. 120°. Nach L. Schneider schmilzt es bei 122°.¹⁾

0,2658 g gaben 0,0348 g ZnO .

Gef. $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Zn}/2$ für Zn (10,82) $-0,3\%$.

Die Neigung der Margarinsäure, schon beim Umkrystallisieren aus Alkohol eine geringe Veresterung zu erleiden²⁾, fanden wir bestätigt. Wird nämlich bei der Bestimmung der Säurezahl mit überschüssigem Alkali in der Hitze gearbeitet und der Überschuß dann mit Normalsäure zurückgenommen, so werden auf 0,8 g umkrystallisierte Säure durchschnittlich 8 mg Alkali mehr verbraucht als beim kalten Neutralisieren.

c) Oxymargarinsäure vom Schmp. 55—56° wurde in einer Esterfraktion vom Siedep. 210—220° (10 mm) und der Verseifungszahl 188 gleichfalls bestätigt. Sie macht rund 24—25% des Gheddawachses aus.

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Vgl. vorhergehende Abh. S. 249.

d) Isomere Oxymargarinsäure. Aus dem letzten Petrolätherextrakte mit den schwer löslichen Säuren des ostindischen Waxes ließ sich durch Umkrystallisieren aus Aceton und dann aus Petroläther neben der schon bekannten Oxymargarinsäure ein Produkt vom konstanten Schmp. $71-72^{\circ}$ gewinnen. Es schießt aus petrolätherischer Lösung in flachen, büschelig verwachsenen, perlmutterglänzenden Nadeln an und bildet beim raschen Verdunsten des Petroläthers charakteristische, sägeartig verwachsene Blättchen.

0,1977, 0,1118 g (über das Ca-Salz gereinigt) gaben 0,5134, 0,2912 g CO_2 und 0,2104, 0,1194 g H_2O .

0,4946, 0,4086 g verbrauchten 17,37, 14,34 ccm n/10-Kalilösung.

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$:		$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$:		Gefunden:	
C	75,97	71,26		70,85	71,04 %
H	12,77	11,97		11,91	11,95 „
Säurezahl	197,4	196		197,1	196,9

Die Analyse schließt also Stearinsäure (Schmp. $70-71^{\circ}$), die außer Oxymargarinsäure noch in Frage kommen könnte, aus. Sie unterscheidet sich von der zuerst isolierten isomeren Säure nicht nur durch den Schmelzpunkt, sondern auch durch Aussehen, Krystallform und geringere Löslichkeit in Petroläther; in Äther, Essigester, Aceton und Benzol ist sie dagegen ebenso leicht löslich; aus dem Schmelzfluß erstarrt sie zu einer leicht zerbröckelnden Krystallmasse, während die Oxymargarinsäure vom Schmp. 56° dabei eine harte, hornartige Masse bildet.

Kalksalz: Aus der alkoholischen Lösung des Kaliumsalzes fällt es mit Calciumnitrat amorph aus. Es läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren und bildet dann kleine kugelige Warzen. Schmelzpunkt zwischen 134 und 144° ohne Zersetzung. Schmelzpunkt des α -oxymargarinsäuren Ca 203° .¹⁾

0,1634 g gaben 0,0149 g CaO .

Gef. $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Ca}/2$ für Ca (6,57) — 0,05 %.

Der Gehalt des Gheddawaxes an dieser Säure beträgt rund $1,5-2\%$.

¹⁾ L. Schneider, Diss., Techn. Hochschule München 1913, S. 27.

e) Harzsubstanzen. Ist das Säuregemisch mit Petrol-äther erschöpft, so lassen sich schließlich mit Aceton noch Spuren harzartiger Substanzen extrahieren, die in Chloroform mit braunroter Farbe löslich sind.

Die quantitative Zusammensetzung des untersuchten Gheddawaxes ist also annähernd folgende. 100 Gew.-Teile Wachs enthalten rund:

48 Gew.-Teile	Cerylalkohol,
7	„ Kohlenwasserstoffe und zwar rund 5% Heptakosan, 2% Hentriakontan. Daneben kommt in Spuren ein tief schmelzender Kohlenwasserstoff vor.
24—25	„ Oxymargarinsäure, Schmp. 55—56°,
1,5—2	„ einer zweiten isomeren Oxymargarinsäure vom Schmp. 71—72°,
9—10	„ Margarinsäure,
8—9	„ Palmitinsäure,
2	„ „Gheddasäure“ $C_{84}H_{68}O_2$, Schmp. 94,5—95°,
1	„ Cerotinsäure.

Außerdem kommen in Spuren Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Harzsubstanzen vor.

Cerotin- und Gheddasäure sind hauptsächlich im freien Zustande im Gheddawachs enthalten, die übrigen Säuren dagegen als Cerylester.