

stoff eingeleitet. Das Zinksulfidfiltrat wurde durch Wasserdampfdestillation von der Essigsäure befreit und auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand zeigt keine Neigung zur Krystallisation. Aus diesem Grunde wurde versucht, das erwartete Reaktionsprodukt in Form eines Silbersalzes abzuscheiden in der Weise, daß die neutralisierte Lösung mit Silbernitrat versetzt wurde.

Es kam dabei zu einer Abscheidung, die aus Bromsilber und aus organischer Substanz bestand. Durch Behandeln des Niederschlages mit Salpetersäure konnte zwar eine gewisse Menge herausgelöst werden, aber die Masse war von Zersetzungsprodukten derartig verunreinigt, daß von einer Untersuchung Abstand genommen werden mußte.

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut zu Stockholm.

Ueber den Brodie'schen Kohlenwasserstoff Melen, $C_{30}H_{60}$.

Von Yngve Funcke.

(Eingegangen den 11. II. 1921.)

Die Trockendestillationsprodukte des Bienenwachses sind wiederholt Gegenstand von Untersuchungen gewesen. John¹⁾ hat gefunden, daß durch die einfache Trockendestillation des Wachses Kohlenwasserstoffgas, ölerzeugendes Gas, Wasser, Essigsäure, brenzliches Oel und ein fettes Destillat (Wachsbutter) entstehen. Später hat Ettling²⁾ im Jahre 1832 in Liebig's Laboratorium in Gießen Wachsöl durch eine derartige einfache Trockendestillation dargestellt und untersucht. Poleck³⁾ und Brodie⁴⁾, die in derselben Weise arbeiteten, widmeten ihre Aufmerksamkeit hauptsächlich dem festen Teil des Destillats. Der erstere hat dabei die kohlenstoffreichen Fettsäuren, der letztere dagegen den ungesättigten Kohlenwasserstoff Melen, $C_{30}H_{60}$, aufgefunden.

Neuerdings haben Ekecrantz und Lundström⁵⁾ das unter dem Namen Wachsöl fortwährend als Heilmittel für äußerlichen Gebrauch angewandte Produkt einer eingehenden Untersuchung unterworfen und gezeigt, daß die Hauptmenge des bei der Trockendestillation mit Calciumoxyd erhaltenen festen Produktes aus dem gesättigten Kohlenwasserstoff Nonokosan, $C_{29}H_{60}$ ⁶⁾, besteht. Die genannten Verfasser haben auch hervorgehoben, daß die Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe dadurch denkbar ist, daß bei der Einwirkung von Calciumoxyd bei hoher Temperatur

¹⁾ Chem. Schriften 4, 38.

²⁾ Ann. 2, 253.

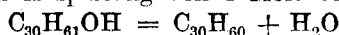
³⁾ Ann. 67, 174.

⁴⁾ Ann. 71, 144.

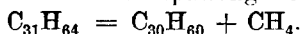
⁵⁾ Arch. d. Pharm. 1910, 500.

⁶⁾ Arch. d. Pharm. 1910, 510.

eine Wasserabspaltung stattfindet. Ob bei der einfachen Trockendestillation, d. h. ohne Zusatz von Calciumoxyd, eine ähnliche Bildung von hochmolekularen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen wirklich stattfindet, ist indessen nicht bewiesen worden. Die beiden im Bienenwachs enthaltenen Stoffe, die bei der Trockendestillation zur Bildung des ungesättigten Kohlenwasserstoffes $C_{30}H_{60}$ Anlaß geben können, sind Myricylalkohol, $C_{30}H_{61}OH$, und der gesättigte Kohlenwasserstoff N-Hentriakontan, $C_{31}H_{64}$. Aus dem ersteren würde Melen durch Abspaltung von 1 Molekül Wasser entstehen:



und aus dem letzteren durch Abspaltung von 1 Molekül Methan



Die Gründe, auf welche Brodie (loc. cit.) seine Annahme stützt, daß das von ihm dargestellte Produkt $C_{30}H_{60}$ sei, sind folgende. Die Prozentzahlen der Analyse, die er für C 85,31% und für H 14,44% angegeben hat, zeigen nur, daß eine Substanz vorliegt, die fast ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht. Jeder Kohlenwasserstoff der Reihe C_nH_{2n} zeigt jedoch das gleiche Verhältnis zwischen den genannten Bestandteilen, d. h. C 85,72% und H 14,28%, und ohne Bestimmung des Molekulargewichts ist der Wert von n nicht zu bestimmen. Brodie hat auch keinen Beweis erbracht, daß in der Tat eine ungesättigte Verbindung vorliege.

Unter diesen Umständen schien mir ein weiterer Beweis für die Angabe Brodie's nötig zu sein, und aus diesem Grunde habe ich meine Untersuchung unternommen. Diese Aufgabe habe ich so aufgefaßt, daß die Angaben Brodie's über den fraglichen Kohlenwasserstoff entweder durch weitere Beweise festgestellt werden müssen, oder es bewiesen werden muß, welchen oder welche Kohlenwasserstoffe das Brodie'sche Melen repräsentierten.

Die Trockendestillationsprodukte, die bei der Erhitzung des Bienenwachses mit Calciumoxyd entstehen, waren bereits von Ekecrantz und Lundström (loc. cit.) einer genauen Untersuchung unterworfen, und beabsichtigte ich daher, nur die Produkte, die bei der einfachen Trockendestillation entstehen, zu untersuchen.

Experimenteller Teil.

Bei meiner Untersuchung habe ich nach der Feststellung der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials hauptsächlich dasselbe Verfahren benutzt, welches Ekecrantz und Lundström (loc. cit.) bei ihrer Untersuchung über die Bestandteile des Wachsöls angewandt haben. Die Operationen sind die folgenden:

1. Die Trockendestillation.
2. Die Destillation des Trockendestillationsproduktes mit Wasserdampf.
3. Die Untersuchung des mit Wasserdampf flüchtigen Teiles des Destillats.
4. Die Untersuchung des mit Wasserdampf nicht flüchtigen Teiles des Destillats.

Bei der Untersuchung des Bienenwachses habe ich folgende Werte erhalten:

	Gefunden:	Für reines Bienenwachs angegeben:
Spezifisches Gewicht	0,9649	0,960—0,970
Schmelzpunkt	63° C.	62—64° C.
Säurezahl	20,28	19—21
Esterzahl	75,86	73—76
Verseifungszahl	96,14	92—97
Verhältniszahl	3,74	3,6—4,1

Die Trockendestillation.

Das durch zweimalige Destillation des mit der gleichen Menge Infusorienerde gemischten Waxes aus einer leeren Quecksilberflasche von Eisen über Kohlenfeuer erhaltene Produkt stellte ein braungelbes, eigenartig riechendes Oel dar.

Je nach der Stärke der Erhitzung fällt die Ausbeute höher oder niedriger aus. Mir scheint es, daß es am besten ist, die Destillation nicht zu langsam vorzunehmen, da sonst die Ausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen sehr vermindert wird, wahrscheinlich dadurch, daß die zunächst entstehenden hochmolekularen Produkte beim längeren Verbleiben in dem Destillationsgefäße eine weitere Zersetzung erleiden. Das gesamte Trockendestillationsprodukt ist als solches direkt keiner näheren Untersuchung unterworfen worden, sondern ich habe damit unmittelbar die Destillation mit Wasserdampf vorgenommen.

Die Untersuchung des mit Wasserdampf flüchtigen Teiles des Destillats.

Die Gesamtmenge des Destillats wurde mit verdünnter Kalilauge behandelt, um eventuell anwesende Säuren zu binden und dann, nachdem die überschüssige Lauge durch Waschen mit Wasser entfernt war, der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Nach dem Trocknen mit geglühtem Natriumsulfat wurde hierauf der mit Wasserdampf flüchtige Teil einer fraktionierten Destillation unterworfen. Für jede Fraktion wurden Gewicht, Jodzahl und Molekulargewicht (auf kryoskopischem Wege) festgestellt, wobei folgende Werte erhalten wurden:

No.	Temperatur	Gewicht	Jodzahl	Mol.-Gew.
1	unter 100° C.	13,00 g	208,41	101,70
2	100—110°	4,15 g	161,08	98,30
3	111—120°	4,80 g	156,38	103,25
4	121—130°	4,25 g	148,88	112,15
5	131—140°	8,50 g	146,13	104,75
6	141—150°	6,40 g	143,42	117,90
7	151—160°	9,40 g	137,60	122,65
8	161—170°	8,35 g	129,05	138,50
9	171—180°	10,95 g	117,76	153,80
10	181—190°	8,85 g	117,93	167,90
11	191—200°	10,10 g	110,49	171,85
12	201—210°	10,95 g	101,15	171,40
13	211—220°	6,15 g	96,53	195,30
14	221—230°	5,20 g	94,36	216,85
15	231—240°	13,15 g	90,77	227,90
16	241—250°	12,90 g	88,33	218,00
17	251—260°	9,30 g	86,72	251,22

Gewisse Unregelmäßigkeiten bezüglich der Jodzahl und des Molekulargewichts machen es wahrscheinlich, daß in den untersuchten Destillationsprodukten noch ein anderer Körper als Kohlenwasserstoffe enthalten sein mußte. Die Fraktionen wurden deshalb wieder vereinigt und mit metallischem Natrium erhitzt. Die bei der erneuten Destillation erhaltenen Fraktionen wurden dann von neuem in derselben Weise wie früher behandelt. Die gefundenen Werte für Jodzahl und Molekulargewicht sind folgende:

No.	Temperatur	Gewicht	Jodzahl	Mol.-Gew.
1	unter 100° C.	2,10 g	192,12	97,50
2	101—110°	0,85 g	157,84	114,00
3	111—120°	1,80 g	157,75	114,90
4	121—130°	2,95 g	159,55	119,40
5	131—140°	1,25 g	160,03	122,60
6	141—150°	2,85 g	145,36	118,90
7	151—160°	3,50 g	137,09	126,00
8	161—170°	4,25 g	130,53	133,90
9	171—180°	6,75 g	125,45	150,15
10	181—190°	2,05 g	114,47	166,90
11	191—200°	4,10 g	112,32	176,00
12	201—210°	4,75 g	107,34	190,40
13	211—220°	—	—	—
14	221—230°	2,70 g	98,27	184,00
15	231—240°	7,05 g	95,06	191,00
16	241—250°	4,30 g	92,12	219,00
17	251—260°	1,25 g	90,11	236,50

Die Werte der letzten Tabelle zeigen im allgemeinen eine größere Regelmäßigkeit als die der früheren. Es ist jedoch auffallend, daß in dieser Tabelle die Fraktionen 2—5 (101—140° C.) und 12—15 (201—240° C.) nur kleine Verschiedenheiten bezüglich der Jodzahlen und der Molekulargewichte zeigen. Zum Vergleich mögen hier die berechneten Jodzahlen und die Molekulargewichte für die ungesättigten Kohlenwasserstoffe C_6H_{12} — $C_{17}H_{34}$ und die berechneten Werte der Molekulargewichte für die gesättigten Kohlenwasserstoffe C_6H_{14} — $C_{17}H_{36}$ angeführt werden:

C_nH_{2n}	Jodzahl	Mol.-Gew.	C_nH_{2n+2}	Mol.-Gew.
C_6H_{12}	300,21	84	C_6H_{14}	86
C_7H_{14}	258,98	98	C_7H_{16}	100
C_8H_{16}	226,60	112	C_8H_{18}	114
C_9H_{18}	201,43	126	C_9H_{20}	128
$C_{10}H_{20}$	181,28	140	$C_{10}H_{22}$	142
$C_{11}H_{22}$	164,80	154	$C_{11}H_{24}$	156
$C_{12}H_{24}$	150,10	168	$C_{12}H_{26}$	170
$C_{13}H_{26}$	139,45	182	$C_{13}H_{28}$	184
$C_{14}H_{28}$	129,49	196	$C_{14}H_{30}$	198
$C_{15}H_{30}$	120,86	210	$C_{15}H_{32}$	212
$C_{16}H_{32}$	113,30	224	$C_{16}H_{34}$	226
$C_{17}H_{34}$	106,64	238	$C_{17}H_{36}$	240

Aus der Tabelle scheint hervorzugehen, daß in den Fraktionen 101—260° die Kohlenwasserstoffe der Reihen C_8H_{16} — $C_{16}H_{32}$ bzw. C_8H_{18} — $C_{16}H_{34}$ repräsentiert sind. Es geht auch aus dieser Tabelle hervor, daß das Verhältnis zwischen ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffen beinahe konstant ist. Als Mittel berechnet

sich für das fragliche Destillat etwa 70% Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} und etwa 30% der Reihe C_nH_{2n+2} . Bei der Trockendestillation mit Calciumoxyd haben Ekecrantz und Lundström (loc. cit.) in dem entsprechenden Destillate etwa 80% Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} und etwa 20% der Reihe C_nH_{2n+2} gefunden.

Untersuchung des mit Wasserdampf nicht flüchtigen Teiles.

Der Teil des Trockendestillationsproduktes, der mit Wasserdampf nicht flüchtig war, erstarrte nicht bei der Abkühlung. Das noch ziemlich dünnflüssige, dunkelbraune Oel wurde mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis etwa die Hälfte übergegangen war. Das Destillat stellte ein hellgelbes Oel dar. Für dieses habe ich nur die durchschnittliche Jodzahl und das mittlere Molekulargewicht ebullioskopisch bestimmt. Jodzahl: 71,58; Molekulargewicht: 349,1.

Der Rückstand wurde hierauf in einer Kältemischung abgekühlt, wobei die ganze Masse zu einem Brei erstarrte. Dieser wurde dann schnell abgesaugt, die feste Masse auf Tontellern getrocknet und mit kaltem Aceton geschüttelt. Nach dem Absaugen und Waschen mit Aceton wurde eine schmutzig weiße Masse erhalten, die durch mehrmals wiederholtes Umkrystallisieren aus kochendem Aceton in weiße, perlmutterglänzende Krystallblätter verwandelt wurde. Schmelzpunkt: 58°.

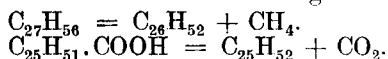
Um eventuell anwesende sauerstoffhaltige Substanz zu entfernen, wurde auch in diesem Falle das Produkt mit Natriummetall erhitzt und die noch warme Flüssigkeit, nach dem Entfernen von unangegriffenem Metall, auf einen vorher erwärmten Tonteller ausgegossen. Nach fortgesetzter Erhitzung im Trockenschrank bei 150° C. war die Flüssigkeit zum größten Teil von dem Tonteller eingesaugt, so daß das an der Oberfläche zurückgebliebene entfernt werden konnte. Nach dem Erkalten wurde der Teller grob pulverisiert und das Pulver mehrmals mit Aceton ausgekocht. Das Produkt habe ich dann in Form feiner, weißer, seideglänzender Krystallblättchen erhalten. Schmelzpunkt: 59°.

Da es sich bei den weiteren Versuchen herausstellte, daß sich diese Substanz beim Behandeln mit kaltem Aether darin teilweise löste, während der unlösliche Teil seine krystallinische Struktur behielt, so konnte mit Sicherheit gefolgert werden, daß kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemenge verschiedener hochmolekularer Kohlenwasserstoffe vorlag. Die Substanz wurde deshalb mit kaltem Aether geschüttelt, bis nichts mehr davon gelöst wurde. Die beiden in dieser Weise erhaltenen Substanzen — die in kaltem Aether lösliche Substanz wird mit (I), die darin unlösliche mit (II) bezeichnet — wurden hierauf durch mehrmals wiederholtes Umkrystallisieren aus kochendem Aceton gereinigt und so als schöne, perlmutterglänzende Krystallblättchen erhalten.

Von den auf diese Weise erhaltenen Substanzen wurden in erster Linie die Jodzahlen bestimmt. Als Jodzahl der Substanz I wurde 29,42 gefunden. Aus dieser Jodzahl scheint hervorzugehen,

daß auch dieses Produkt nicht einheitlich sein konnte, da die ungesättigten Verbindungen, welche hier in Frage kommen können, wahrscheinlich aus hochmolekularen Kohlenwasserstoffen mit etwa 26 Kohlenstoffatomen bestehen müßten (für $C_{26}H_{52}$ berechnet sich die Jodzahl 69,63). Nach diesem Verhalten dürfte hier vielmehr ein Gemenge von etwa 40% ungesättigten und 60% gesättigten Kohlenwasserstoffen vorliegen. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe, welche hier in Betracht kommen können, dürften ungefähr 26 Kohlenstoffatome enthalten, und zwar als Hauptprodukte aus dem Bienenwache stammen: unzersetztes Heptakosan $C_{27}H_{56}$ und Pentakosan $C_{25}H_{52}$.

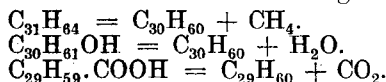
Die Hauptreaktionen dürften die folgenden sein:



Weitere Untersuchungen von der Substanz I wurden bisher nicht ausgeführt.

Die Jodzahl der Substanz II wurde zu 14,1 ermittelt; auch in diesem Falle konnte gefolgert werden, daß ein Gemenge aus ungesättigten und gesättigten Verbindungen vorliegen mußte. Da die ungesättigten Substanzen, welche hier in Frage kommen können, etwa 30 Kohlenstoffatome enthalten dürften (für $C_{30}H_{60}$ berechnet sich die Jodzahl 60,35), so könnte das Gemenge aus etwa 20% ungesättigten und 80% gesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe enthalten am wahrscheinlichsten ungefähr 30 Kohlenstoffatome, und zwar bestehen dieselben als Hauptprodukte aus dem aus dem Bienenwache stammenden unzersetzten N-Hentriakontan, $C_{31}H_{64}$ und Nonokosan, $C_{29}H_{60}$.

Die Hauptreaktionen sind hier die folgenden:



Die in der letztgenannten Formel angegebene Mellinsäure kann nach Ekecrantz und Lundström (loc. cit.) durch Oxydation aus dem durch Verseifung des im Bienenwache vorkommenden Myricylpalmitats gebildeten Myricylalkohol entstanden gedacht werden.

Da es von großem Interesse war, die ungesättigten Kohlenwasserstoffe von den gesättigten zu trennen, wurden diesbezügliche Versuche mit allen gewöhnlich gebrauchten Lösungsmitteln ausgeführt. Wegen der großen Ähnlichkeit in bezug auf Löslichkeit sowie andere physikalische Eigenschaften, die von vornherein zu erwarten war, konnte auf diesem Wege kein befriedigendes Resultat erzielt werden. Um wenigstens einigermaßen einen Einblick in die Zusammensetzung dieser Substanz erhalten zu können, wurde ein Teil derselben mit Bromwasser behandelt, um den ungesättigten Teil in ein Bromderivat zu überführen, in der Hoffnung, daß es auf diesem Wege möglich sei, eine Trennung zu erzielen. Da es sich erwies, daß die Substanz merkliche Mengen Brom aufnahm, wurde die Bromierung mit der ganzen Substanzmenge in der Weise ausgeführt, daß das feste Präparat mit Bromwasser andauernd

geschüttelt und schließlich das überschüssige Brom durch Waschen entfernt wurde. Nach dem Trocknen im Exsikkator wurde die Jodzahl bestimmt und erwies sich gleich Null. Von einem gewissen Interesse war die Gewichtsvermehrung, welche die Substanz durch die Bromierung aufwies. Diese betrug annähernd 10%, eine Gewichtszunahme, welche mit der oben angegebenen Relation zwischen den in der Substanz enthaltenen gesättigten und ungesättigten Verbindungen im Einklang steht.

Um den bromierten Teil von den übrigen Verbindungen zu trennen, wurde das bromierte Produkt in Kohlenstofftetrachlorid gelöst, und diese Lösung sodann mit kaltem Aceton fraktioniert gefällt. Von den so erhaltenen Fraktionen wurde eine durch wiederholtes Umkrystallisieren aus kochendem Aceton gereinigt. Dieselbe erwies sich als halogenfrei und besaß einen Schmelzpunkt von 68°. Aus diesem Verhalten war zu schließen, daß dieses Produkt aus N-Hentriakontan, $C_{31}H_{64}$, bestand. Gleichzeitig scheint dadurch bestätigt zu sein, daß es sich bei der Substanz II um Kohlenwasserstoffe mit einem Kohlenstoffgehalt von etwa 30 Kohlenstoffatomen handelt.

Von der Substanz II wurden noch folgende Bestimmungen ausgeführt: Schmelzpunkt 66°. Molekulargewicht, ebullioskopisch ermittelt, (Chloroform als Lösungsmittel) 420,5.

Elementaranalyse:

0,2998 g Substanz gaben 0,9384 g CO_2 und 0,3926 g H_2O .

Gefunden:	Berechnet für		
	C_nH_{2n}	$C_{26}H_{60}$:	$C_{31}H_{64}$:
C 85,39	85,72	85,29	85,32%
H 14,54	14,28	14,71	14,68%

Eine zweite Analyse gab übereinstimmende Resultate.

Was die Molekulargewichtsbestimmung betrifft, so konnte leider wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz das kryoskopische Verfahren nicht benutzt werden. Aus dem ebullioskopisch gefundenen Molekulargewichte darf man keine bestimmten Folgerungen über die Zusammensetzung der Substanz ziehen, weil diese Methode an und für sich bereits ziemlich ungenau ist und die Resultate noch mehr unsicher werden, wenn es sich um so große Molekulargewichte handelt. Jedenfalls dürfte das gefundene Molekulargewicht jedoch noch eine Stütze für die früher erwähnte Auffassung liefern, daß es sich hier um einen Kohlenstoffgehalt von etwa 30 Atomen handelt.

Aus der Elementaranalyse kann man gleichfalls keine anderen bestimmten Schlüsse ziehen, als daß die Substanz sauerstofffrei ist und somit ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen besteht. Es sei jedoch bemerkt, daß, wenn man die oben erwähnte Annahme macht, die Substanz aus 20% ungesättigten und 80% gesättigten Kohlenwasserstoffen mit 30 Kohlenstoffatomen besteht, so berechnet sich der Kohlenstoffgehalt dieses Gemenges zu 85,39%, also genau zu dem Wert, der bei der Analyse gefunden wurde. Daß die Uebereinstimmung vollständig ist, muß natürlich in Anbetracht der unvermeidlichen Versuchsfehler als ein Zufall angesehen werden, wes-

halb aus diesem Verhalten über die Zusammensetzung des Gemenges keine bestimmten Folgerungen gemacht werden dürfen.

Zum Schluß sei bemerkt, daß, wie schon zu erwarten war, sich das Verhältnis zwischen Kohlenwasserstoffen von niedrigerem und höherem Molekulargewicht ändert, je nachdem die Trockendestillation des Bienenwachses langsam oder rasch ausgeführt wird, und zwar herrschen bei langsamer Destillation die niedrigeren Moleküle, bei rascher Destillation die höheren vor.

Die Schlußfolgerungen, welche aus dieser Untersuchung gezogen werden können, sind in folgender Weise zusammenzufassen:

1. Bei einfacher trockener Destillation von Bienenwachs wird ein Gemenge aus gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen erhalten, das in geringem Maße durch sauerstoffhaltige Bestandteile verunreinigt ist. In den niedriger siedenden Fraktionen herrschen die ungesättigten Kohlenwasserstoffe vor, während in den höher siedenden Fraktionen die Verhältnisse umgekehrt liegen.

2. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Trockendestillation ausgeführt wird, ist für den Gehalt des Produktes an höhermolekularen Kohlenwasserstoffen maßgebend, indem eine rasch ausgeführte Destillation in bezug auf diese die beste Ausbeute gibt.

3. Die in den Trockendestillationsprodukten enthaltenen festen Kohlenwasserstoffe können durch Behandeln mit kaltem Aether in zwei Gruppen getrennt werden, von denen die eine Kohlenwasserstoffe mit etwa 25 Kohlenstoffatomen, die andere aber Kohlenwasserstoffe mit etwa 30 Kohlenstoffatomen enthält. Die in jeder dieser Gruppen enthaltenen Kohlenwasserstoffe voneinander zu trennen, ist mit großen Schwierigkeiten verknüpft, da die Kohlenwasserstoffe jeder Gruppe in physikalischer Hinsicht sehr übereinstimmende Eigenschaften aufweisen.

Da der Zweck dieser Arbeit eine Nachprüfung der Angaben von Brodie über den ungesättigten Kohlenwasserstoff Melen, $C_{30}H_{60}$, war, so will ich, auf die Resultate gestützt, welche bei dieser Untersuchung erhalten worden sind, seinen Angaben eine kürzere Besprechung widmen.

Nachdem Brodie den Schmelzpunkt seiner Substanz zu 62° angegeben und eine Elementaranalyse angeführt hat, welche die folgenden Werte ergab:

Berechnet für $C_{30}H_{60}$:	Gefunden:
C 85,72	85,31%
H 14,28	14,44%

fährt er fort: „Der Unterschied zwischen dem berechneten und dem gefundenen Wasserstoff ist nur 0,16%, also der Theorie so nahe, als man bei den Analysen derartiger Stoffe erwarten kann. Cerotin schmilzt bei 81° , der Kohlenwasserstoff, den ich Ceroten genannt habe, bei $57-58^{\circ}$ C. Melissin schmilzt bei 85° und der Kohlenwasserstoff des Wachses bei 62° C.; alle zeigen einen vollkommen analogen Unterschied in ihren Schmelzpunkten. Da es so vieler Operationen bedarf, um den Kohlenwasserstoff in reinem Zustande zu bekommen, so war es mir unmöglich, mit der reinen

Substanz weitere Versuche zu machen. Die Analysen indessen, die Analogie jenes anderen Körpers und die Art seiner Bildung können keinen Zweifel lassen, daß es der Kohlenwasserstoff des Wachsalkohols, $C_{30}H_{60}$, ist, für den ich den Namen Melen vorschlage.“

Diese Beweisführung, welche an großen Mängeln leidet, kann man jetzt nicht gutheißen, obschon dies bei dem damaligen Stand der Wissenschaft, wo Brodie seine Untersuchungen ausführte, wohl möglich war. Man könnte fragen, weshalb Brodie mit dem Wasserstoffgehalt gerechnet und nicht mit dem sicherer zu bestimmenden Kohlenstoffgehalt, der mit dem von mir gefundenen in gutem Einklang steht? Eine besondere Schwäche der Brodie'schen Beweisführung liegt darin, daß er es unterlassen hat, einwandfreie Beweise dafür zu liefern, daß in dem Melen eine einheitliche, ungesättigte Verbindung vorlag. Die Elementaranalyse kann, wie ich schon hervorgehoben habe, keine Beweise dafür liefern. Auch den Erörterungen Brodie's über die Relationen zwischen den Schmelzpunkten der in dem obigen Zitate angeführten Substanzen, kann keine Bedeutung zugeschrieben werden, zumal da es zweifelhaft sein dürfte, ob die von Brodie aus chinesischem Wachs dargestellte Substanz Ceroten, $C_{27}H_{54}$, einheitlich gewesen ist.

Auf Grund der Resultate, die ich durch meine Untersuchung über die bei der trockenen Destillation von Bienenwachs entstandenen Produkte erhalten habe, muß es genügend bewiesen sein, daß die von Brodie dargestellte Substanz nicht einheitlich war, sondern aus einem Gemenge von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit etwa 30 Kohlenstoffatomen bestand. An dem Vorhandensein des ungesättigten Kohlenwasserstoffes $C_{30}H_{60}$ in diesem Gemenge kann allerdings nicht gezweifelt werden. Derselbe ist aber bisher hieraus noch nicht im reinen Zustande isoliert worden, weshalb die Angaben über diesen ungesättigten Kohlenwasserstoff Melen, $C_{30}H_{60}$, welche auf der Untersuchung von Brodie basieren, aus der chemischen Literatur vorläufig zu streichen sein dürften.
