

Alle hier beschriebenen Apparate werden von der bekannten Firma C. Gerhardt, Marquart's Lager chem. Utensilien in Bonn in vorzüglicher Ausführung geliefert.

Osnabrück, im August 1888.

Zur Kenntniss des Schellacks.

Von

Rudolf Benedikt und Ferdinand Ulzer.

Das Schellackwachs, welches den Gegenstand unserer Untersuchung bildete, haben wir zuerst selbst aus Körnerlack bereitet. Da aber dessen Wachsgehalt sehr gering und somit die Beschaffung grösserer Mengen des Wachses schwierig ist, haben wir geglaubt, die Untersuchung mit den Wachs-kuchen fortsetzen zu dürfen, welche bei der fabrikmässigen Auflösung des Schellacks in Soda abfallen, wie sie zur Herstellung von Lederlacken geübt wird. Die beiden Producte zeigten aber nicht dieselbe Zusammensetzung, so dass wir die erhaltenen Resultate gesondert anführen.

Ob die erwähnte Verschiedenheit ihren Grund darin hat, dass der Gummilack selbst verschieden zusammengesetzt ist, oder ob das technische Wachs aus mit Colophonium verfälschtem Schellack hergestellt war, können wir noch nicht entscheiden. Diese Unsicherheit hätte uns in anderen Fällen veranlassen müssen, von der Veröffentlichung der Zusammensetzung des letzteren Productes überhaupt abzusehen, doch enthält gerade dieses beträchtliche Mengen einer Substanz, welche uns deshalb interessant schien, weil sie unseres Wissens der erste bekannte Vertreter einer neuen Körpergruppe, der „Harzwachse“ ist. Dieselben sind Ester von Harzsäuren mit Wachsalkoholen.

I. Wachs aus Körnerlack. Zur Abscheidung des Wachses wurden je 2 k Körnerlack mit 1 k Natriumcarbonat und 40 l Wasser so lange gekocht, bis sich das Wachs im geschmolzenen Zustande an der Oberfläche angesammelt hatte. Nach dem Erkalten wurden die erstarrten Scheiben abgehoben, die einzelnen Partien vereinigt und durch Kochen mit Wasser und Umschmelzen geklärt. Die Ausbeute betrug 0,5 bis 1 Proc.

Das Wachs war gelblich-grau gefärbt und schmolz bei 59 bis 60°.

Je 1 Th. Wachs wurde nun mit 6 Th. Kalihydrat in alkoholischer Lösung durch 24stündiges Kochen am Rückflusskühler verseift, die kochende Flüssigkeit in viel Wasser

gegossen und bis zur vollständigen Vertreibung des Alkohols gekocht. Die durch ausgeschiedene Wachsalkohole getrübbte Flüssigkeit wurde nun mit Chlorcalcium gefällt, der aus fettsaurem Kalk und Wachsalkoholen bestehende Niederschlag von der Flüssigkeit getrennt und wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht.

Die Auszüge liessen beim Erkalten voluminöse, aus feinen nadelförmigen Krystallen bestehende Niederschläge fallen, welche durch Filtriren so gut als möglich von der Mutterlauge getrennt und auf Platten getrocknet wurden.

Zur Trennung des auf diesem Wege erhaltenen Gemisches von Wachsalkoholen fanden wir es am vortheilhaftesten, die Masse mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid zu kochen, hierauf in Wasser einzugießen und den erhaltenen Kuchen wiederholt, und zwar bis zum Verschwinden der sauren Reaction, mit Wasser auszukochen.

Das Gemenge der Essigsäureester lässt sich durch Ausziehen mit Ätheralkohol in zwei Theile sondern, von welchen der eine leichter, der andere schwerer löslich ist. Jede Fraction wurde sodann aus siedendem Alkohol so oft umkrystallisirt, bis ihr Schmelzpunkt constant blieb.

Cerylessigester. Der in Ätheralkohol löslichere Theil schmolz bei 65° und hatte die Verseifungszahl 127,8 (Z. 1887 S. 150), demnach ist das Moleculargewicht des Esters: $56100 : 127,8 = 438,9$ und des darin enthaltenen Alkohols: $438,9 - 42 = 396,9$.

Dies stimmt mit dem Moleculargewichte 396 des Cerylalkohols $C_{27}H_{56}O$ überein. Die Elementaranalyse des Cerylessigesters ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{56}O$
C 79,00	79,45
H 13,52	13,24

Sodann wurde der Ester mit alkoholischem Kali verseift, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und nach dem Ansäuern so lange gekocht, bis der Wachsalkohol in klarer Schichte obenauf schwamm. Der Kuchen wurde nach dem Erkalten abgehoben und aus Alkohol umkrystallisirt, wobei feine in Äther und Benzol schwer lösliche Nadeln erhalten wurden, welche bei 79,5° schmolzen. Die Elementaranalyse ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{56}O$
C 82,11	81,82
H 14,56	14,14

Myricylessigester. Der in Ätheralkohol schwer lösliche Ester schmilzt bei 70°. Er wurde in derselben Weise untersucht wie der Cerylessigester.

Seine Verseifungszahl wurde zu 117,5 gefunden, daraus das Moleculargewicht des Esters 477,5, des Alkohols 435,5, während Myricylalkohol das Moleculargewicht 438 hat. Der freie Alkohol schmolz bei 85,5°. Die Elementaranalyse ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{62}O$
C 82,60	82,19
H 14,26	14,16

Fettsäuren. Zur Gewinnung der im Körnerlackwachs enthaltenen Fettsäuren wurden die mit absolutem Alkohol erschöpften Kalksalze mit Salzsäure zerlegt. Die Ausbeute war gegenüber der erhaltenen Wachsalkoholmenge überraschend gering, die erhaltene Menge reichte zur Aufsuchung der einzelnen Fettsäuren nicht hin. Das mittlere Moleculargewicht wurde durch Bestimmung der Verseifungszahl (201,8) zu 278 gefunden, die abgeschiedenen Säuren enthielten keine Harzsäure, waren schmierig und dürften zum grössten Theil aus Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure bestehen.

Die geringe Ausbeute an Fettsäuren veranlasste uns zu untersuchen, ob das Körnerlackwachs nicht schon zum grössten Theile aus freien Alkoholen bestehe.

Dies kann bei allen Wachsarten am einfachsten in folgender Weise geschehen. Man bestimmt die Verseifungszahl des Waxes, acetyliert etwa 30 g desselben und bestimmt neuerdings die Verseifungszahl. Ist die „Acetylverseifungszahl“ gleich der erst gefundenen Verseifungszahl, so enthält das Wachs keinen freien Alkohol, ist sie grösser, so ist freier Alkohol vorhanden.

Unser Körnerlackwachs zeigte die Verseifungszahl 57,6, die Acetylverseifungszahl 115, somit die Acetylzahl 57,4.

Da dem Cerylalkohol die Acetylverseifungszahl 128,1, dem Myricylalkohol 116,9 zukommt, so kann der Gehalt des Körnerlackwaxes an freien Alkoholen auf etwa 50 Proc. geschätzt werden.

II. Harzwachs aus technischem Schellackwachs. Das Schellackwachs, welches wir der Freundlichkeit des Herrn J. Wolf verdanken, stellt eine harte, spröde, dunkelbraune Masse dar.

Wir führen aus der umständlichen und zeitraubenden Untersuchung nur dasjenige etwas ausführlicher an, was sich auf das darin enthaltene Harzwachs bezieht und erwähnen nur noch, dass der Rest des Schellackwaxes aus freien Wachsalkoholen (Ceryl- und Myricylalkohol), einem Wachs und einem in siedenden Alkohol unlöslichen Körper besteht.

Zur möglichst vollständigen Scheidung

des Harzwaxes von den anderen Gemengtheilen ist es am besten, das Schellackwachs mit kaltem Petroleumäther wiederholt auszuziehen, indem man das zerriebene Wachs in Schüttelflaschen mit dem Lösungsmittel übergiesst und unter öfterem Umschütteln einige Tage stehen lässt. Die Auszüge werden auf dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand zur Entfernung des Petroleumrestes so lange mit Wasserdampf destillirt, bis das Wachs auf dem im Destillationskolben condensirten Wasser als blasenfreie, gleichmässig geschmolzene Masse oben aufschwimmt.

Das Product wird zur Entfernung des darin enthaltenen Fettwaxes in absolutem Alkohol gelöst und von dem weissen, krystallinischen Niederschlag, der sich beim Erkalten bildet, abfiltrirt. Das Filtrat wird durch Destillation concentrirt, erkalten gelassen, von einer neuerlichen geringen Ausscheidung getrennt, sodann mit Wasser verdünnt und bis zur Vertreibung des Alkohols gekocht.

So dargestellt bildet das Harzwachs gelbe, durchscheinende, knetbare Scheiben, welche bei 56° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 40 Proc. vom rohen Schellackwachs.

Wir fanden für dieses Product die Säurezahl 9, während das Rohwachs 43,7 Säurezahl hatte. Um auch den dadurch angezeigten letzten Rest von freier Säure möglichst zu entfernen, lösten wir das Harzwachs in Alkohol, neutralisirten nach Zusatz von Phenolphthalöin genau mit Kalilauge, fügten $\frac{1}{10}$ Vol. Wasser hinzu und schüttelten mit Petroleumäther aus.

Die Untersuchung des auf diese Weise gereinigten Harzwaxes ergab: Säurezahl = 2 bis 4, Verseifungszahl = 126,4, Acetylverseifungszahl = 131,8, Acetylzahl = 5,4, Jodzahl = 32,8.

Daraus folgt, dass die Substanz noch Spuren von freien Säuren und von freien Wachsalkoholen (Acetylzahl) enthält, im Wesentlichen aber ein Wachs ist. Die verhältnissmässig hohe Jodzahl zeigt die Gegenwart von Estern ungesättigter Säuren an.

Das Harzwachs wurde nun durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge in seine Bestandtheile zerlegt. Die alkoholische Seifenlösung wurde nach Zusatz von etwas Wasser mit Petroleumäther wiederholt ausgeschüttelt. In den Auszügen fanden sich Wachsalkohole, und zwar wurden nach der bei der Untersuchung des Körnerlacks beschriebenen Weise Ceryl- und Myricylalkohol isolirt.

Die mit Petroleumäther erschöpfte weingeistige Lösung wurde mit verdünnter

Schwefelsäure angesäuert und zur Entfernung des Alkohols und der letzten Petroleumätherreste mit Wasserdampf destillirt. Die abgeschiedene Säure war schwerer als Wasser, nach dem Erkalten hart, spröde, von muschelartigem Bruch. Sie wurde bis zum Aufhören des Schäumens vorsichtig geschmolzen und zeigte nun alle Eigenschaften des Colophoniums.

Die erhaltenen Harzsäuren wurden zur Bestimmung ihres Gehaltes an Fettsäuren nach v. Hübl und Stadler¹⁾ untersucht, wobei sich ergab, dass sie noch 8,5 Proc. Fettsäuren enthalten.

Dass die Harzsäuren des Schellackwachses mit denjenigen des Schellacks selbst nicht identisch sind, geht schon daraus hervor, dass sie aus der v. Hübl'schen Jodlösung 88 Proc. Jod aufnehmen, während Schellackharz kein Jod addirt.

Die Säurezahl der Harzsäuren fanden wir zu 146, genau so wie v. Schmitt und Erban für Colophonium (Monat. Ch. 7 S. 655).

Da auch alle äusseren Eigenschaften dieser Harzsäuren, das physikalische Verhalten, die Löslichkeitsverhältnisse, das Verhalten bei der Destillation u. s. w. mit denen der rohen Abietinsäure übereinstimmen, nehmen wir keinen Anstand, dieselben damit für identisch zu erklären.

In dem von uns untersuchten technischen Schellackwachs war somit ohne Zweifel Harzwachs enthalten. Ob dasselbe schon ein Bestandtheil des Gummilacks war, oder sich vielleicht beim Zusammenschmelzen von Schellack mit Colophonium gebildet hatte, bleibt noch zu entscheiden.

Auf synthetischem Wege Harzwachse aus Colophonium und Wachsalkoholen herzustellen, ist uns bisher nicht gelungen, doch werden die Versuche fortgesetzt.

Zur Kenntniss des Destillat-Stearins.

Von
Rudolf Benedikt.

Im Anschluss an meine Untersuchung über Türkischrothöl (Z. 1887 S. 150 u. 325) wurde Destillat-Stearin von mir wiederholt geprüft und jedesmal vollkommen frei von Oxyfettsäuren gefunden.

Nachdem nun Geitel (J. pr. Ch. 37 S. 53) neuerdings die Ansicht ausspricht, dass die

Mehrausbeute an festen Fettsäuren bei der Schwefelsäureverseifung gegenüber der Kalkverseifung der Bildung von Oxy-stearinsäure zuzuschreiben sei, glaube ich, in Anbetracht der technischen Wichtigkeit der Frage auf Grund einiger vorläufiger Versuche, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn Grüssner angestellt habe, das Meinige zur Klärung derselben beitragen zu sollen.

Zur Untersuchung diente eine von der Schwefelsäureverseifung herstammende Probe, welche nach der Verseifung destillirt und zweimal gepresst war. Ihr Schmelzpunkt lag bei 52,1°.

Zur Prüfung auf Oxyfettsäure wurde die Acetylzahl bestimmt. Die Verseifungszahl der nicht acetylierten Probe war 206,4, der acetylierten 207,5, die Acetylzahl somit 1,1. Daraus würde sich der Gehalt an Oxy-stearinsäure zu 0,5 Proc. berechnen, doch liegt die ermittelte Zahl noch innerhalb der Versuchsfehler der Methode, so dass die Gegenwart von Oxyfettsäuren nicht nachgewiesen erscheint.

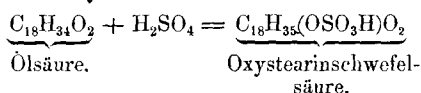
Dieses Stearin enthält auch keine Ölsäure, indem die daraus dargestellten Bleisalze an Äther nichts abgeben.

Trotz der Abwesenheit von Ölsäure absorbirt die Probe aus der v. Hübl'schen Jodlösung noch 13,94 Proc. Jod. Somit ist eine andere ungesättigte Säure vorhanden.

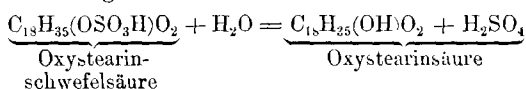
M., C. und A. Saytzeff (J. pr. Ch. 37 S. 269) haben nun gefunden, dass Oxy-stearinsäure bei der Destillation in feste, bei 43 bis 45° schmelzende Isoölsäure übergeht. Dieselbe Umwandlung dürfte die Oxy-stearinsäure bei der fabrikmässigen Destillation mit überhitztem Dampf erleiden, so dass die durch Schwefelsäureverseifung gewonnene technische Stearinsäure als eine Mischung von Stearinsäure, Palmitinsäure und Isoölsäure angesehen werden kann.

Die Umwandlung eines Theiles der Ölsäure in Isoölsäure vollzieht sich demnach in folgender Weise.

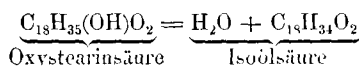
Bei der Verseifung mit Schwefelsäure entsteht Oxy-stearinschwefelsäure:



Sodann wird das Reactionsproduct mit Wasser gekocht:



Endlich wird destillirt:



¹⁾ Benedikt, Analyse der Fette, S. 125.