Pflanzenfette. Auf die Schwerlöslichkeit des Phytosterinesters des Mowrahfettes in absolutem Alkohol haben bereits Berg und Angerhausen in der oben erwähnten Arbeit aufmerksam gemacht. Auch im Aussehen waren die Ester dieser beiden Pflanzenfette insofern verschieden von denen anderer Fette, als sie in rhombischen Tafeln krystallisierten, die durch einen außergewöhnlich hohen Silberglanz sich auszeichneten. Da die Fette aller Bassia-Arten einen wesentlichen Gehalt an Unverseifbarem aufweisen, so liegt die Wahrscheinlichkeit nahe, daß die übrigen Bassiafette, wie Illipe-Talg, Fulwabutter etc., ähnliche Eigenschaften bezüglich des Phytosterinesters zeigen werden, wie Mowrahfett und Sheabutter.

Fassen wir die Ergebnisse unserer Untersuchungen kurz zusammen, so sehen wir, daß die Bestrebungen zur Vereinfachung der Phytosterinacetatprobe sich lediglich auf die Art und Weise der Abscheidung der Sterine aus den Fettkörpern beschränken. Gegenüber dem Ausschüttelungsverfahren ist hierin ein großer Fortschritt zu verzeichnen; und zwar dürfte das Klostermann'sche Verfahren in abgeänderter Arbeitsweise an erster Stelle berufen sein, jenes zu ersetzen. Indes ist die Grundlage der Methode dieselbe geblieben, da der Nachweis von Pflanzenfetten in Tierfetten auf der Ermittlung der Schmelzpunkte der Phytosterinacetate beruht. Das Verdienst, diese Methode ergründet zu haben, gebührt einzig und allein A. Bömer.

Untersuchungen fettreicher Früchte und Samen unserer Kolonien.

III. *Pentadesma Kerstingii*.

Von

H. Wagner, J. Muesmann und J. B. Lampart.

Mitteilung aus dem Staatlichen Chemischen Untersuchungsamte für die
Auslandsfleischbeschau zu Duisburg.

[Eingegangen am 18. Juni 1914.]

In weiterer Verfolgung unserer über die fettreichen Früchte und Samen deutscher Kolonien ausgeführten Untersuchungen¹⁾ sollen im nachstehenden die Ergebnisse von *Pentadesma Kerstingii* mitgeteilt werden.

In der Literatur finden sich über die *Pentadesma*-Arten einige Angaben; so berichtet Grimme²⁾ darüber:

„*Pentadesma Butyracea* Sab. gehört zur Familie der Guttiferae (Moronoboideae). Heimisch in Westafrika an der Sierra-Leone-Küste, ist er ein großer, breiter Baum mit lederartigen, fiedernervigen, länglich-elliptischen, kurz zugespitzten Blättern, die 15 bis 25 cm lang und 4—6 cm breit sind. In den Wäldern von St. Thomé ist er einer der höchsten Bäume, wird 30—40 m hoch, sein Stamm hat an der Basis einen Durchmesser von 1,80—2,00 m. Als Synonyme seien erwähnt:

Chlorophora tenuifolia Engl.

Sideroxylon densiflorum Parker.

¹⁾ Über „Djave-Nüsse und deren Fett“ siehe diese Zeitschrift 1912, 24, 327—334; „Mabula Pansa“ daselbst 1914, 27, 124—131.

²⁾ Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harzindustrie 1910, 17, 263.

In St. Thomé „Obá“, in Principe „Matapassa“ genannt, findet man für ihn auch die Bezeichnungen: Butterbaum und Tallow tree. Er blüht im August und September. Die Blüten sind hochrot, beträchtlich groß und stehen einzeln. Die fleischigen Früchte werden in St. Thomé „Maça de Obá“ (Apfel vom Obá), in Principe „Mamão“ genannt. Sie sind unregelmäßig oval, etwa in der Form einer Quitte, 10—12 cm lang, 7—9 cm im Durchmesser an der Basis. Ihre Schale ist kastanienfarbig, das essbare Fleisch gilt als sehr saftig, für den europäischen Geschmack aber reichlich sauer. Die Frucht enthält 2—3 schokoladenbraune, abgeplattete, unregelmäßig ovale Samen, die 4—5 cm lang und 1—2 cm breit sind. Außen von einem zerschlitzten Arillus umgeben, sind sie von 2 geraden und einer gewölbten Fläche begrenzt und im frischen Zustande schön rot.

Sie werden unter dem Namen „Kanyanüsse“ gehandelt und liefern die Kanyabutter (Sierra-Leone-Butter). Durch Extraktion mit Äther erhält man aus dem Samen 46,6% eines weißen, festen Fettes mit folgenden Konstanten:

Spez. Gewicht bei 30°	= 0,9165	Verseifungszahl	= 197,0
Schmelzpunkt	= 42,0°	Esterzahl	= 170,6
Erstarrungspunkt	= 38,5°	Jodzahl (Wijs)	= 42,3
Brechungsindex	= 1,4617 (25°)	Fettsäuren	= 96,1 %
Säurezahl	= 26,4	Glycerin	= 9,32 „
ber. auf freie Ölsäure	= 13,32 %	Unverseifbares	= 0,92 „

Die Fettsäuren sind gelbbraun und krystallinisch.

Schmelzpunkt	= 57,0°	Neutralisationszahl	= 198,0
Erstarrungspunkt	= 54,5°	Jodzahl (Wijs)	= 42,8
Brechungsindex	= 1,4429 (60°)	Mittleres Molekulargew.	= 279,7

Der Extraktionsrückstand enthält 6,4% Protein.“

Dem Notizblatt¹⁾ des Königlichen Botanischen Gartens und Museums zu Berlin-Dahlem sowie der botanischen Zentralstelle für die deutschen Kolonien entnehmen wir folgende Angaben:

„Dem Institut wurde ein Posten Samen von *Pentadesma Kerstingii* Engl. aus Togo zur chemischen Untersuchung und Beurteilung des darin enthaltenen Fettes übersandt.

In der Literatur finden sich nur kurze Angaben über das Fett, so eine in der Realencyklopädie der gesamten Pharmazie und ein Briefwechsel, die Früchte betreffend, in Kew Gardens Bulletin 1897.

Die vorliegenden 3—5-eckigen Samen sind außen braun, im Inneren rosarot und von einer leicht abzulösenden Bastschicht bedeckt. Ihre Größe ist in der Länge etwa 2,5, in der Breite etwa 2 cm. Ein Durchschnittsmuster von 50 Samen wiegt 510 g und beträgt das Gewicht der eben erwähnten Bastschicht 1,8%.

Die Samen enthalten:

Wasser	. 9,96 %	Fettfreie Trockensubstanz	54,19 %
Fett	. 35,85 „	Asche	 2,12 „

Zur Gewinnung des Fettes wurden die tunlichst zerkleinerten Samen im Soxhlet mit Äther extrahiert, und zwar zuerst für sich, dann der mit Sand verriebene getrocknete Rückstand nochmals bis zur Erschöpfung.

¹⁾ Notizblatt des Kgl. botan. Gartens und Museums zu Berlin-Dahlem sowie der botan. Zentralstelle für die deutschen Kolonien 1909, 5, 102.

Das nach dem Abdestillieren des Äthers gewonnene Fett hat eine gelbe Farbe, zeigt einen schwach aromatischen Geruch und ist geschmacklos. Bei Zimmertemperatur hat das Fett die Konsistenz einer zarten Butter.

Die weitere Untersuchung des Fettes ergab folgende Zahlen:

Schmelz- punkt	Erstarrungs- punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl (nach Hübl)	Refraktometerzahl (im Zeiß'schen Butterrefraktometer)
32—35°	24—20°	152	52	49,0

Wenn der Fettgehalt der Samen auch nicht als besonders hoch zu bezeichnen ist, so zeigt das Fett doch alle günstigen Eigenschaften, die eine weitere Prüfung seiner Verwendbarkeit, sei es als Genußmittel oder in der Seifenindustrie als empfehlenswert erscheinen lassen.“

Im Appendix¹⁾ XXII, No. 3 der eben erwähnten Zeitschrift ist noch folgende kurze Bemerkung enthalten:

„*Pentadesma Kerstingii* (Akutu, Atakp.; Budyonu, Tschaudjo). Hoher schlanker Baum, an Flußufern besonders verbreitet. Die 3—5-eckigen Samen sind außen braun, im Innern rosarot, 2,5 cm lang und 2 cm breit. Etwa 36% ihres Gewichtes bestehen aus Fett, das sowohl als Genußmittel wie für die Seifenfabrikation empfohlen wird. Die Eingeborenen benutzen es als Speisefett und schätzen es höher als das vorzugsweise zum Brennen gebrauchte des Schibaumes.“

Ganz ähnlich lautet eine auf Anfrage bei der botanischen Zentralstelle für die Kolonien am Königlichen Garten und Museum erteilte Auskunft über *Pentadesma Kerstingii*:

„*Pentadesma Kerstingii* ist ein hoher Baum aus der Familie der Guttiferae, der in Togo an bewaldeten Flußufern, besonders in den Landschaften Sokodé-Basari-Atakpame vorkommt. Er heißt dort Budyonu (Tschaudjo-Sprache) oder Akutu (Atakpame-Sprache).

Wahrscheinlich ist der Baum im tropischen Westafrika weiter verbreitet, nur ist er anderwärts als in Togo bisher von botanischen Sammlern nicht festgestellt worden.“

Diesen Angaben seien im folgenden unsere Befunde gegenübergestellt.

Die Samen wurden uns durch das Kaiserliche Gouvernement zu Togo übermittelt. Sie zeigten eine schokoladenbraune Farbe und hatten noch vielfach Reste von eingetrocknetem Fruchtfleisch an sich. Die Form der Samen (Fig. 2) war meist dreikantig

Fig. 1.

¹⁾ Appendix XXII, No. 3, 1910, S. 108 zum Notizblatt des Kgl. botan. Gartens und Museums zu Berlin-Dahlem, welchem wir mit gütiger Erlaubnis des Verf.'s auch obige Abbildung (Abbildung I) entnommen haben.

mit zwei geraden und einer gewölbten Fläche. Die frischen und guten Samen waren beim Durchschneiden innen fleischrot und verhältnismäßig weich, die alten hingegen braun und sehr hart.

Die Größe der einzelnen Samen schwankte zwischen 2—2,5 cm Länge und 1,7—2,2 cm Breite. Das Gewicht von 100 Stück betrug etwa 840 g, sodaß ein Samen durchschnittlich 8,4 g wog. 6% der uns zur Verfügung gestellten Samen waren krank. Tierische Parasiten konnten wir in denselben nicht erkennen. Der Wassergehalt betrug 14,2%. Die getrocknete Masse besaß einen eigenartig an Buttersäure erinnernden Geruch. Der Aschegehalt der lufttrockenen Samen war 2,19% mit 0,22% Phosphorsäure. Die nach J. König ausgeführte Rohfaserbestimmung ergab einen Wert von 11,88%, berechnet auf fetthaltige Samen. Eine nach Kjeldahl gemachte Stickstoffbestimmung ergab, auf fettfreie Substanz bezogen, 1,06% Stickstoff, woraus sich für fettfreie Masse ein Proteingehalt von 6,63%, für fetthaltende ein solcher von 3,88% berechnet.

Aus den gesunden trockenen Samen ließen sich 41,5% Fett mit Äther gewinnen. Dieses war bei Zimmertemperatur eine feste, goldgelbe Masse und zeigte dem Aussehen nach Ähnlichkeit mit dem Butterschmalz, nur war es härter. Der Geschmack des Fettes war bitter, der Geruch an Kakaobutter erinnernd.

Das zur chemischen Untersuchung bei 105° getrocknete und filtrierte (dabei aber nicht völlig klar werdende) Fett ergab nachstehend angeführte Werte:

Refraktometerzahl bei 40° . . . 45,0—46¹⁾
Schmelzpunkt 38—39°
Erstarrungspunkt 29,2°
Säuregrad 12,4
Reichert-Meißl'sche Zahl . . . 0,22
Polenske'sche Zahl 0,40

Verseifungszahl:
des mit Äther extrahierten Fettes . 192,0
„ „ Petroläther „ „ . 190,4
Jodzahl nach Hübl:
des mit Äther extrahierten Fettes . 45,9
„ „ Petroläther „ „ . 44,9

Das Fett schäumte beim Verseifen mittels Glycerin-Natronlauge sehr stark, wobei die verschiedensten Färbungen von rotbraun bis grün auftraten. Die Farbenreaktionsversuche nach Baudouin, Soltsien und Halphen waren negativ, die Reaktion nach Bellier gab nach 5 Sek. eine blauviolette, bald ins Weinrot übergehende Färbung.

Die aus dem Fette abgeschiedenen Fettsäuren ergaben bei der Untersuchung folgende Werte:

Schmelzpunkt	57,5°	Neutralisationszahl	195,4
Erstarrungspunkt	51,5°	Mittleres Molekulargewicht . .	287,1
Refraktometerzahl bei 60° . .	24,1	Jodzahl (Hübl)	46,8

¹⁾ Wegen der Unklarheit des Fettes nicht deutlich erkennbar.

Fig. 2.

Die von den flüssigen Fettsäuren durch die Bleisalze getrennten festen Fettsäuren wurden als Bleisalze durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt, durch Salzsäure in Freiheit gesetzt und nun nach Auswaschen der ätherischen Lösung mit Wasser, Verdunsten des Äthers und Reinigen mit Alkohol näher untersucht. Der Schmelzpunkt war nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant und lag bei $71,5-72^{\circ}$ (unkorr.), der Erstarrungspunkt zwischen $66-66,5^{\circ}$. Die Säure, deren Jodzahl = 0,012 war, bildete glänzende Schuppen, das reine Bleisalz glänzende Nadeln; sein Schmelzpunkt lag bei $113-114^{\circ}$, der Erstarrungspunkt bei 110° . Die Neutralisationszahl der Säure betrug 198,5, woraus sich ein mittleres Molekulargewicht von 283,3 berechnet. Der reine Methylester der Säure schmolz bei $39,7-40^{\circ}$ und erstarrte bei $35,2-35,5^{\circ}$. Der Äthylester hatte einen Schmelzpunkt von $34,7-35^{\circ}$ und erstarrte bei $31-30,5^{\circ}$.

Die vorliegende Säure scheint also fast nur aus Stearinsäure zu bestehen, deren Werte nach Lewkowitsch¹⁾ kurz angegeben seien: Molekulargewicht 284, Neutralisationszahl 197,5, Schmelzpunkt $69,3^{\circ}$ korr., nach Saytzeff $71-71,5^{\circ}$, Methylester-Schmelzpunkt 38° , Äthylester-Schmelzpunkt $33,7^{\circ}$. Zwar liegen die von uns ermittelten Zahlen alle etwas höher als die von Lewkowitsch angegebenen, jedoch waren alle Versuche, aus der erhaltenen Säure durch Umkrystallisieren oder durch fraktionierte Krystallisation einen höher schmelzenden Körper zu isolieren, vergeblich.

Die Refraktionszahl der flüssigen Fettsäuren, die nach den bekannten Methoden dargestellt worden waren, war bei 40° = 38,0, die Jodzahl (nach Hübl) = 87,3.

Die Menge der im Fett von Pentadesma Kerstingii enthaltenen unverseifbaren ätherlöslichen Bestandteile wurde nach A. Bömer bestimmt und betrug, als Rohphytosterin gewogen, 0,6%. Das über das Acetat gereinigte Phytosterin schmolz bei $145-146^{\circ}$, das Acetat bei $127-127,5^{\circ}$.

Das Sterin wurde auch nach dem neueren Verfahren von Klostermann²⁾ mittels Digitonin nach vorherigem Verseifen aus den Fettsäuren abgeschieden. Der Schmelzpunkt wurde in der Weise bestimmt, daß zunächst das aus Alkohol umkrystallisierte Digitonid in das Acetat übergeführt, nach wiederholtem Umkrystallisieren das Acetat rückverseift, das Sterin umkrystallisiert, wieder acetyliert und das ganze Verfahren nochmals wiederholt wurde. Es ergab sich hierbei für das Phytosterin der Schmelzpunkt $154,5-155^{\circ}$, für das Acetat $137,5-138^{\circ}$. Auffallend sind hierbei die Unterschiede in den nach dem Bömer'schen und den nach dem Klostermann'schen Verfahren abgeschiedenen Sterinen.

Stellen wir unsere Ergebnisse mit denen früherer Untersuchungen zusammen, so zeigen sich vielfach Abweichungen. Diese Unterschiede sind vielleicht auf verschiedenes Alter und auf die jeweilige Herkunft der Früchte zurückzuführen.

	Wasser %	Fett %	Des Fettes					Asche %
			Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Refraktometerzahl	
Unsere Ergebnisse	14,2	41,5	$38-39^{\circ}$	$29,2^{\circ}$	192,2	45,9	45-46	2,20
Pharm. Institut der Univ. Berlin	9,96	35,85	$32-35^{\circ}$	$24-20^{\circ}$	152,0	52,0	49,0	2,12

¹⁾ Lewkowitsch, Chem. Technol. u. Analyse der Öle, Fette u. Wachse, Bd. I, S. 102 u. 104.

²⁾ Diese Zeitschrift 1914, 27, 713.

Die nach dem Bömer'schen Verfahren abgeschiedenen Glyceride und Fettsäuren wurden zur Bestimmung der Schmelzpunkts-Differenz benutzt. Der Schmelzpunkt der Glyceride war $63,8^{\circ}$, der der Fettsäuren $44,8^{\circ}$, sodaß die Schmelzpunkts-Differenz $19,0$ ist.

Anschließend an diese Arbeit möchten wir noch mitteilen, daß von dem in dieser Zeitschrift¹⁾ erwähnten Pflanzentalge das Phytosterin nach dem Digitoninverfahren ebenfalls bestimmt wurde. Jedoch ließen sich auch nach dieser Methode nur sehr geringe Mengen isolieren, die eine Schmelzpunktsbestimmung unmöglich machten, indes ließ sich das Vorhandensein von Sterin-Krystallen unter dem Mikroskop und durch die Liebermann-Salkowski'sche Reaktion nachweisen.

Die nach Bömer gewonnenen Glyceride und deren Fettsäuren zeigten die Werte:

Schmelzpunkt der Glyceride	$64,1^{\circ}$,
Schmelzpunkt der Fettsäuren	$60,3^{\circ}$,
Schmelzpunkts-Differenz =	$3,8^{\circ}$.

Versuche, den Talg in Schmalzen durch das Bömer'sche Verfahren nachzuweisen, ergaben ein negatives Resultat.

Der Direktion der botanischen Zentralstelle für die Kolonien usw. zu Dahlem sei auch an dieser Stelle für ihre freundliche Unterstützung unser verbindlichster Dank ausgesprochen.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1914, 27, 731.

Der organische Phosphor in den konzentrierten Mosten und in den Weinen.

Von

Cesare Finzi.

Mitteilung aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie an der Universität
Parma.

[Eingegangen am 15. März 1914.]

Den sowohl im Tier- wie im Pflanzenreiche vorkommenden unter dem Namen Lecithine bezw. Phosphatide¹⁾ oder Lecithane²⁾ bekannten löslichen organischen Phosphorverbindungen wird seitens der Physiologen allgemein eine hohe Bedeutung zugeschrieben. Daher ist schon seit längerer Zeit die Frage der Verbreitung dieser phosphorhaltigen organischen Verbindungen in den verschiedenen, namentlich in den der Ernährung dienenden Stoffen Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen; weiter hat man sich auch bemüht, die Methoden zur Extraktion und Bestimmung der Lecithine zu verbessern und die chemische Beschaffenheit der genannten Verbindungen aufzuklären.

Bekanntlich stellen die Lecithine eine der meist verbreiteten Verbindungsformen des organischen Phosphors dar. Sie finden sich in vielen tierischen und pflanzlichen

¹⁾ Thudichum, Journ. f. prakt. Chem. 1896, 53, 49.

²⁾ W. Koch, Zeitschr. f. physiol. Chem. 1902/03, 37, 181.