

3. Das Zymogen fixirt das Atom Sauerstoff, welches bei der ersten Reaction frei geworden ist und bildet wieder Pepsin.

Dieses letztere ist dann im Stande, einen neuen Kreislauf von Umwandlungen zu beginnen und so fort.

Lüttich, Juli 1885.

---

**397. C. L. Reimer und W. Will: Ueber das Fett der Früchte von *Myristica surinamensis*.**

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXXVIII.)

[Vorgetragen in der Sitzung vom 13. Juli von W. Will.]

Unter dem Namen »Oelnüsse« wurden vor Kurzem die Früchte einer bisher noch wenig bekannten Myristicacee nach Deutschland importirt. Durch Zufall in den Besitz einiger Kilogramme dieser Nüsse gelangt, haben wir das in ihnen enthaltene Fett einer näheren Untersuchung unterworfen und theilen im Folgenden die Resultate derselben mit.

Die Früchte stammen nach einer Mittheilung von Dr. Oliver, Professor der Botanik an der Universität London, von *Myristica surinamensis* Roland, als deren Vaterland die Insel Cariba in Surinam angegeben wird. Dieselben haben die Grösse und Form einer Kirsche, besitzen eine dunkelgraue, gerippte, sehr zerbrechliche Schale, welche einen hellbräunlichen, harten Kern umschliesst. Durchschnitten zeigt dieser Kern ein weiss und braun marmorirtes Fruchtfleisch. Der Geschmack der Früchte ist eigenthümlich, etwas an den von Cocosnussöl erinnernd, der Geruch ist schwach aromatisch.

Behufs Isolirung des Fettes wurden die Nüsse zunächst von den Schalen befreit, welche letztere fast gar keine ätherlösliche Substanzen enthalten. Das Gewicht der Schalen beträgt ca. 16 pCt. des Gesamtgewichts der Nüsse. Die entschälten Nüsse wurden in grobe Stücke zerstoßen und dann zwischen den Walzen einer Drogenmühle fein gemahlen. Das erhaltene Mehl wurde in einem Extractionsapparat in bekannter Weise mit siedendem Aether behandelt, wobei 73 pCt. desselben in Lösung gingen. Petroleumäther ist zur Extraction weniger geeignet, da er das Fett verhältnissmässig langsam löst. Der Rückstand der Extraction bildet eine sehr leichte, röthlichweisse Masse, die bisher noch nicht näher untersucht wurde.

### Eigenschaften des rohen Fettes.

Das vom Aether befreite Fett ist von hellbraungelber Farbe, besitzt eine krystallinische Structur und schmilzt bei 45° C. Es ist im Vergleich zu anderen Fetten sehr hart und spröde und fühlt sich nur wenig fettig an. Es besitzt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch. In heissem Aether, Benzol und Chloroform ist es leicht und vollständig löslich, in Petroleumäther und heissem Alkohol dagegen nur unvollkommen.

Bei der Digestion mit letzteren Lösungsmitteln bleibt eine gelbliche, durchscheinende, kautschukartige Masse zurück, welche keine Spur von krystallinischer Structur zeigt und beim Kochen mit kautstischen Alkalien nicht in Lösung geht. Erwärmt man das rohe Fett mit einer Lösung von Kalium- oder Natriumcarbonat, so färbt sich letztere alsbald rothbraun und giebt, mit Salzsäure angesäuert, einen reichlichen, flockigen Niederschlag. Das rohe Fett enthält also neben der eigentlichen Fettsubstanz harzige Beimengungen und freie Säuren. Um die Menge dieser Beimengungen zu bestimmen, wurde eine gewogene Quantität des Fettes mit Petroleumäther erschöpft und der hierbei bleibende Rückstand zurückgewogen. Derselbe betrug 6.6 pCt. des Rohfettes. Die Lösung wurde in einem Scheidetrichter mit verdünnter Sodalösung geschüttelt, die alkalische Flüssigkeit abgelassen, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterliess beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, welcher 6.5 pCt. des Rohfettes ausmachte. 100 Theile Rohfett enthalten also ca. 87 Theile reines Fett.

Sehr charakteristisch für das Fett der Oelnüsse ist sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, in welcher es sich mit prachtvoll fuchsinrother Farbe löst. Lässt man die Lösung einige Stunden stehen, so entfärbt sie sich allmählich und schliesslich hinterbleibt eine wasserhelle Flüssigkeit, in welcher eine geringe Menge brauner Flocken schwimmt. Mit concentrirter Chlorzinklösung oder Salpetersäure zeigt das Fett keine Farbenerscheinungen.

### Untersuchung des gereinigten Fettes.

Das von Harz und freien Säuren befreite Fett ist von heller, graugelber Farbe und noch härter als das rohe Fett. Es schmilzt bei 47° C. Durch Umkrystallisiren desselben aus Aether wurden schneeweisse, büschelförmig gruppirte, schwach glänzende Nadeln erhalten, welche bei 55° schmolzen und bei fernerm Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt nicht änderten. Dieselben lösen sich in heissem Alkohol ziemlich reichlich, dagegen fast gar nicht in kaltem, sehr leicht in heissem, weniger in kaltem Aether, leicht in Benzol und Chloroform. Bei der Elementaranalyse gaben sie folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{45}H_{86}O_6$
C	74.81	74.60	74.65	74.79 pCt.
H	12.08	12.00	12.06	11.91 »

Diese Zahlen passen zu der Formel des Trimyristins, auch die Löslichkeitsverhältnisse unseres Körpers stimmen mit denen des Trimyristins überein. Das Trimyristin wurde 1841 von Playfair<sup>1)</sup> in den Muscatnüssen aufgefunden, welcher den Schmelzpunkt zu  $31^{\circ}$  angab. Neuerdings hat Masino<sup>2)</sup> gefunden, dass reines Myristin bei  $55^{\circ}$  schmilzt, welche Angabe wir bestätigen können. Indess haben wir beobachtet, dass das reine Myristin, ähnlich wie nach Maskelyne das Tripalmitin<sup>3)</sup> und nach Heintz das Tristearin<sup>4)</sup> in zwei Modificationen von verschiedenem Schmelzpunkt auftreten kann. Erhitzt man das aus Aether krystallisirte Trimyristin in einem unten geschlossenen Capillarrohr, so schmilzt dasselbe bei  $55^{\circ}$ . Nimmt man nun sofort die Flamme weg und lässt erkalten, so erstarrt die Substanz deutlich krystallinisch und schmilzt bei abermaligem Erhitzen wiederum bei  $55^{\circ}$ . Erhitzt man dagegen das geschmolzene Myristin auf  $57-58^{\circ}$  und lässt dann erkalten, so bildet es nach dem Erstarren eine durchscheinende, porzellanartige Masse, welche bereits bei  $49^{\circ}$  wieder schmilzt. Erhält man die Temperatur der letzteren Modification aber ca.  $\frac{1}{2}$  Minute auf  $50^{\circ}$ , so wird sie wieder fest und krystallinisch und zeigt den Schmelzpunkt der ersten Modification, d. h.  $55^{\circ}$ . Die Ueberführung der beiden Modificationen ineinander kann beliebig oft wiederholt werden. Uebrigens zeigt nur das vollkommen reine Myristin diese wechselnden Schmelzpunktverhältnisse, ein nur wenig verunreinigtes Myristin schmilzt stets bei  $49^{\circ}$  oder etwas niedriger.

Zur weiteren Identificirung wurde das Myristin mit alkoholischem Kali verseift. Die durch Salzsäure abgeschiedene Säure war in Alkohol leicht löslich und krystallisirte daraus in sternförmig gruppirten, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt  $53-54^{\circ}$ . Krafft<sup>5)</sup> giebt den Schmelzpunkt der Myristinsäure zu  $53.51^{\circ}$  an. Bei der Analyse der Säure wurden folgende Zahlen gefunden:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{28}O_2$
C	73.85	73.68 pCt.
H	12.49	12.28 »

Die Leichtigkeit, mit der man aus dem Fett der Oelnüsse reines Myristin erhält, beweist, dass dieses Glycerid jedenfalls den Haupt-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 37, 153.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 202, 173.

<sup>3)</sup> Jahresber. 1855, 519.

<sup>4)</sup> Jahresber. 1854, 447.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XII, 1669.

bestandtheil des Fettes bildet. Um auf die Anwesenheit etwaiger anderer Glyceride zu prüfen, wurde eine Quantität des Rohfettes zunächst durch Kochen mit Sodalösung entsäuert und darauf mit alkoholischem Kali verseift. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde die Lösung filtrirt, wobei auf dem Filter eine braune Salzmasse verblieb, welche in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich war. Dieser Rückstand, dessen Quantität nur gering ist, besteht aus Alkalisalzen einer amorphen Säure, welche durch Uebergiessen der Salzmasse mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether gewonnen werden kann. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt sie als eine zusammenhängende, kautschukähnliche Masse von gelbbrauner Farbe, löslich in Aether, Benzol und Chloroform, dagegen unlöslich in Alkohol und Petroleumäther. Diese Säure ist anscheinend identisch mit dem Product, welches beim Auflösen des Rohfettes in Petroleumäther oder Alkohol zurückbleibt. Sie ist ungemein schwer verbrennlich und gehört daher jedenfalls nicht zur Klasse der Fettsäuren. Da es uns nicht gelang, sie in eine zur Analyse geeignete Form überzuführen, haben wir auf ihre weitere Untersuchung verzichtet.

Die von dem unlöslichen Rückstand abfiltrirte Lösung wurde durch Salzsäure zersetzt, die abgeschiedene Säure in Alkohol gelöst und, nach Neutralisation der Lösung mit Ammoniak, fractionirt durch Magnesiumacetat gefällt.

Die erhaltenen drei Fractionen des Magnesiumniederschlags wurden, jede für sich, mit Salzsäure zersetzt. Die aus den ersten beiden Fractionen abgeschiedenen Fettsäuren schmolzen bei 51—52°, die aus der dritten bei 48°. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurde indess aus allen drei Säureportionen reine Myristinsäure vom Schmelzpunkt 53—54° gewonnen. Hiernach enthalten die Oelnüsse neben Myristin keine irgend erheblichen Mengen anderer Glyceride. Der zu niedrige Schmelzpunkt der aus den Magnesiumsalzen abgeschiedenen Säuren rührt allem Anschein nach nicht von der Anwesenheit anderer Fettsäuren, sondern von einem ganz verschiedenen Körper her. Die drei erwähnten Säureportionen gaben nämlich vor dem Umkrystallisiren sämmtlich mit Schwefelsäure die bereits erwähnte fuchsinrothe Färbung, und zwar die letzte in besonders starkem Grade. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigten sie diese Reaction nicht mehr.

#### Untersuchung der freien Säuren.

Es blieben nun noch die freien Säuren des Rohfettes zu untersuchen. Zur Gewinnung derselben digerirt man das geschmolzene Fett mit einer verdünnten Lösung von Kaliumcarbonat, lässt erkalten, giesst die Lösung durch ein Filter ab und behandelt das zurückbleibende Fett wiederholt mit grösseren Mengen heissen Wassers, bis

nichts mehr in Lösung geht. Beim Ansäuern der vereinigten alkalischen Lösungen fällt ein flockiger Niederschlag, der nach dem Abfiltriren und Trocknen sich zu einer harzartigen, schmierigen Masse zusammenballt. Er besteht grossentheils aus amorphen Substanzen und Myristin, enthält aber auch eine krystallisirbare Säure, welche auf folgende Weise isolirt werden kann. Man löst das Säuregemisch in Kaliumcarbonatlösung, neutralisirt genau mit Salzsäure und fällt mit Magnesiumsulfat. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt, getrocknet und wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Es hinterbleibt ein beträchtlicher amorpher Rückstand, während beim Erkalten der alkoholischen Lösung sich farblose Nadeln ausscheiden. Dieselben erwiesen sich frei von Magnesium und wurden durch ihren Schmelzpunkt, die Löslichkeit in Aether, Schwerlöslichkeit in Alkohol etc. als Myristin erkannt. Das Myristin scheint sich also in einer alkalischen Seifenlösung in nicht unbedeutender Menge klar aufzulösen. Aus der von dem Myristin abfiltrirten alkoholischen Flüssigkeit schieden sich beim Verdunsten krystallinische Krusten eines Magnesiumsalzes ab. Dieses Magnesiumsalz wurde durch Salzsäure zersetzt. Die erhaltene Säure war in Alkohol leicht löslich und krystallisirte daraus in sternförmig gruppirten Nadeln vom Aussehen der Myristinsäure. Nach zweimaliger Krystallisation lag der Schmelzpunkt bei 53—54°. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	75.18	73.68 pCt.
H	12.13	12.28 »

Die Darstellung der Säure in vollkommener Reinheit war wegen ihrer geringen Menge nicht möglich, es kann aber keinem Zweifel unterliegen, dass dieselbe im Wesentlichen Myristinsäure war.

Die alkoholische Flüssigkeit, aus welcher das myristinsaure Magnesium aüskrystallisirt ist, hinterlässt beim weiteren Verdunsten ein braunes Oel, welches specifisch schwerer als Wasser ist und die mehrfach erwähnte rothe Färbung mit Schwefelsäure in stärkstem Masse zeigt. Unsere Bemühungen, daraus ein zur Analyse geeignetes Produkt zu gewinnen, sind leider bisher erfolglos geblieben. Wir hoffen die Natur dieser Substanz aufklären zu können, wenn uns grössere Mengen des Rohmaterials zu Gebote stehen, was augenblicklich nicht der Fall ist.

Als wesentliche Bestandtheile des Fetts von *Myristica* sind demnach zu betrachten Myristin, Myristinsäure und verschiedene amorphe Substanzen. In Folge der Abwesenheit anderer Glyceride bildet dieses Fett ohne Zweifel das beste Material zur Gewinnung grösserer Mengen von Myristin resp. Myristinsäure in reinem Zustande. Man erhält durch Verseifung des zuvor mit Kaliumcarbonat extrahirten

Fettes und Ansäuern der filtrirten Lösung eine nahezu reine Myristinsäure, welche zur Darstellung von Derivaten dieser Säure ohne weitere Reinigung geeignet ist.

### Derivate der Myristinsäure.

Das vorliegende Material wurde benutzt, um die Myristinsäure durch Darstellung einiger derselben etwas näher zu charakterisiren.

Durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung wurde der schon von Playfair<sup>1)</sup> beschriebene Aethyläther dargestellt.

Es ist eine wasserklare, leicht bewegliche, bei etwa 295° siedende, in einer Mischung von Eis und Kochsalz krystallinisch erstarrende Substanz von ätherischem Geruch.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
C	74.86	75.00 pCt.
H	12.81	12.50 »

Wird dieser Aether mit höchst concentrirtem wässrigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 230° 5—6 Stunden erhitzt, so erstarrt der Röhreninhalt zu einer blättrigen Krystallmasse, welche mit Aether ausgekocht wurde. Beim Erkalten des Aethers scheidet sich das Amid (etwa 50 pCt. des angewandten Aethers) in glänzenden Blättchen aus. Dasselbe ist von Masino durch Erhitzen von Trimyristin mit alkoholischem Ammoniak auf 100° dargestellt worden. Es schmilzt bei 102°. Ist leicht in Alkohol, viel schwerer in Aether löslich.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> ONH <sub>2</sub>	Gefunden
C	74.01	73.82 pCt.
H	12.77	12.94 »

Gute Ausbeute an Amid (ebenfalls etwa 50 pCt.) erhält man auch durch Erhitzen des Ammoniaksalzes der Säure mit einer kleinen Menge überschüssigen concentrirten wässrigen Ammoniaks auf 230° im zugeschmolzenen Rohr. Erwärmt man das Amid mit bromirter Kalilauge nach der Vorschrift von Hofmann, so geht dasselbe fast vollständig in einen gemischten Harnstoff über von der Zusammensetzung  $\text{CO} \left\langle \begin{array}{l} \text{NHC}_{13}\text{H}_{27} \\ \text{NHC}_{14}\text{H}_{27}\text{O} \end{array} \right\rangle$ , eine aus heisser alkoholischer Lösung schön krystallisirende Substanz, Schmelzpunkt 103°. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

<sup>1)</sup> l. c.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	74.33	74.32 pCt.
H	12.39	12.66 »

Diese Verbindung liefert beim Schmelzen mit Aetzkali leicht und in guter Ausbeute das Amin der nächst niederen Reihe. Das vorliegende Material gestattet so durch Abbau nach der Hofmannschen Methode die Lücken auszufüllen, welche unsere Kenntniss der Derivate der Säuren der 14., 13. und 12. Reihe noch zeigt. Hr. stud. Lutz hat auf unsere Veranlassung diese Untersuchung ausgeführt, und wird nächstens Näheres über die Resultate seiner Versuche berichten.

### 398. Lothar Meyer: Ueber Chlor- und Bromüberträger.

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Eine kurze Notiz des Herrn C. Willgerodt im Journ. f. prakt. Chem. N. F. 31, 539 veranlasst mich zu der Mittheilung, dass ich die auf meine Anregung früher von B. Aronheim<sup>1)</sup> und kürzlich von A. Page<sup>2)</sup> unternommenen Untersuchungen über Chlorübertragung seither habe fortsetzen lassen, und dass in diesen Tagen eine ausführliche diesen Gegenstand behandelnde Arbeit von Stud. Ad. Scheufelen zum Abschluss gebracht worden ist.

Nachdem die systematisch angestellten vergleichenden Versuche von Page gezeigt hatten, dass von allen bisher versuchten Chlorüberträgern in der Regel das Eisenchlorid am meisten zu empfehlen sei, lag es nahe, das Eisenbromid auf seine bromirende Wirkung zu untersuchen. Herr Scheufelen hat diese bisher nur ungenügend bekannte Verbindung dargestellt und ihre Eigenschaften erforscht. Sie erwies sich als ein vorzüglicher Bromüberträger. Ebenso gut wirkt aber das viel leichter zu handhabende Bromür. Da jedoch der durch die Bromirung entstehende Bromwasserstoff oft secundäre Wirkungen hervorruft, besonders Nitroverbindungen zu Amiden reducirt, so wurde auch das Eisenchlorid auf seine etwaige bromirende Wirkung untersucht. Das Ergebniss war ein überraschend gutes. Das Eisenchlorid bewirkt ebenso gut die Bromirung der organischen

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIIIb, 1400 und 1401, IXb, 1788 und 1789.

<sup>2)</sup> Inaug.-Diss. Tübingen, 1884, und Lieb. Ann. 225, 196.