

520. H. Noerdlinger: Ueber das Bicuhybafett (*Myristica bicuhyba* seu *officinalis* Mart.)

(Eingegangen am 7. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem mir soeben zugekommenen Heft 13 dieses Jahrgangs der »Berichte« finde ich eine Mittheilung der HHrn. C. L. Reimer und W. Will¹⁾ über die Untersuchung des Fettes von *Myristica surinamensis*.

Da ich schon längere Zeit mit der Untersuchung des der Surinamart nahe verwandten Bicuhybafettes²⁾ beschäftigt und theilweise zu denselben Resultaten gekommen bin wie die genannten Herren, so will ich, um meine Rechte zu wahren, noch vor Abschluss meiner Untersuchung deren wesentlichste Resultate mittheilen.

Der Fabrik, in der ich thätig bin, wurden vor längerer Zeit von Hamburg aus unter der Bezeichnung »überseeische Nüsse« einige Centner Bicuhybanüsse zu Fabrikationsversuchen zugesandt. Man hielt die »überseeischen Nüsse« anfangs für identisch mit den damals auf dem Londoner Markt angebotenen »oil-nuts«, welche ohne Zweifel das Material für die Untersuchung von Reimer und Will abgaben, wie aber Hr. Prof. Dr. v. Ahles in Stuttgart, der die Güte hatte, die »überseeischen Nüsse« botanisch zu untersuchen, gefunden hat, sind »oil-nuts« und »überseeische Nüsse«, von welcher beiden Muster vorlagen, doch wesentlich von einander verschieden. Hr. Prof. v. Ahles bestimmte nun die »überseeischen Nüsse« als Samen von *Myristica bicuhyba* oder *M. officinalis*, einer in Brasilien heimischen Myristicacee, und sandte überdies noch eine Probe der Nüsse an das botanische Museum zu Berlin, woselbst deren Identität mit den Bicuhybasamen bestätigt wurde, ausserdem konnte noch von der Hamburger Bezugsquelle die Bezeichnung »Ucuabanüsse« in Erfahrung gebracht werden. (Eine französische Bezeichnung für das Bicuhybafett lautet »Beurre d'Ucu-uba.)

Die Samen der *M. bicuhyba*, wie sie im Handel vorkommen, bestehen aus dem Samenkern, umgeben von einer dünnen und leicht

¹⁾ S. 2011 ff.

²⁾ Martius unterschied zuerst zwischen einer »*Myristica officinalis*«, und einer zweiten Gattung, der »*Myristica bicuhyba*«, beide Gattungen sind aber nach Schott identisch. — Den Namen fraglicher Myristicacee fand ich in der Literatur auf die mannigfachste Weise geschrieben vor; ich las:

Bicuhyba, *Bicuhiba*, *Bicuiba*, *Bicahyba*, *Bicaiba*, *Becuhyba*, *Becuiba*, *Vicuiba*, *Ibibuiba*, *Ucuuba* und *Ucuaba*!

Die erste gedruckte Bezeichnung lautet »*Bicuhyba*« (cfr. Oken's Isis 1823, II, 1047), so nannte Martius die Pflanze und dieser Name wurde auch in der Folge am meisten gebraucht, ich hielt daher an demselben fest.

zerbrechlichen, schwarzen Samenschale, die von breiten Furchen durchzogen ist und durch den sich darin festsetzenden Staub an den gefurchten Stellen grau oder braun gefärbt erscheint. Die Samenkerne haben die Form, Structur und ungefähr auch die Grösse der Gewürzmuskatnüsse. Das Gewicht des einzelnen Kerns, zwischen 1.0 und 1.2 g schwankend, beträgt durchschnittlich 1.093 g. Den eigentlichen Samenkern umgibt und mit ihm vollständig verwachsen ist eine hellbraune, dünne Haut; durch diese Haut erscheint das röthlich oder gelblich weisse Samenfleisch an den Schnittflächen durch Einfaltung des inneren Integuments braun marmorirt (dasselbe ist bei den Gewürznüssen der Fall).

Die Kerne können mit dem Fingernagel geritzt und im Porzellanmörser leicht zu einer weichen Masse zerrieben werden, der Geschmack ist dem der Cacaobutter ähnlich — talgartig mit bitterem Nachgeschmack. Die Nüsse besitzen, namentlich wahrnehmbar, wenn sie zerquetscht sind, angenehmen, cacaoähnlichen Geruch.

Die Schalen, aus mehreren Kilogrammen Nüssen berechnet, machen 15.5 pCt. vom Gesamtgewicht der Nüsse aus.

Zur Bestimmung des Fettgehaltes wurden die Gesamtnüsse sowohl als Schalen und Kerne je für sich gemahlen und im Extractionsapparat mit Aether extrahirt, danach enthielten:

	Wasser	Fett
1. die Gesamtmfrucht . . .	6.0	59.6 pCt.
2. die Samenschalen . . .	11.2	2.6 »
3. die Samenkerne	5.0	70.0 »
die Samenkerne (getrocknet)		73.7 »

Zur Gewinnung des Fettes wurden probeweise mehrere Centner Samen mit Schalen auf Walzwerken gequetscht und hierauf bei einer Temperatur von etwa 50° C. und einem Drucke von 200—230 Atmosphären eine Stunde lang in hydraulischen Pressen gepresst. Auf diese Weise wurden

aus 860 Pfund Nüssen 410 Pfund oder 47.56 pCt. Fett gewonnen.

Die röthlich braunen Kuchen, die bei einer nochmaligen Pressung noch mehr Oel abgegeben hätten, waren folgendermaassen zusammengesetzt:

Wasser	8.86 pCt.
Asche	4.50 »
Fett	17.74 »
Rohfaser	30.62 »
Protein	17.62 »
Stickstofffreie Extractstoffe	20.66 »
	100.00 pCt.

Das Bicuhybafett

vergleicht Brandes¹⁾ 1833 mit der Muskatbutter, Lewy²⁾ beschreibt es 1844 als ein weissgelbes Wachs, in kochendem Alkohol löslich und bei 35° C. schmelzend; eigentlich untersucht wurde es erst von Peckolt³⁾ 1862, dieser findet den Schmelzpunkt bei 47.5°, den Erstarrungspunkt bei 25° C., und will daraus namentlich eine eigenthümliche Säure, »Becuhybastearinsäure«, farblose Nadeln, bei 55° schmelzend, isolirt haben; daneben findet er noch eine ölartige Säure. In neuester Zeit erwähnt noch Beilstein⁴⁾ bei »Bicuhibafett« die Peckolt'sche »Bicuhibinsäure«, zweifelt aber gleichzeitig an deren Existenz.

1. Das von mir durch Extraction mit Aether gewonnene Fett ist hellgelb gefärbt; aus der ätherischen Lösung krystallisiren glänzende, weisse Blättchen, während eine gelbe, ölige Mutterlauge zurückbleibt.

2. Das ausgepresste Fett ist gelbbraun gefärbt und überzieht sich nach längerem Stehen an der Oberfläche mit einem weissen, krystallinischen Beschlag; geschmolzen bildet es ein dunkelbraunes Oel; nach dem Erstarren hat es keine glatte, ebene Oberfläche, sondern ist von scharfkantigen Wellenlinien und Vertiefungen, ähnlich wie eine Reliefkarte, durchzogen.

1 und 2 wurden aus ganzen Nüssen — Kernen sammt Schalen — gewonnen; die folgenden Eigenschaften haben beide Sorten gemeinsam:

Geruch: stark aromatisch, cacaoähnlich;

Geschmack: talgartig, mit schwach gewürzhaftem Nachgeschmack;

Schmelzpunkt: 42.5—43° C.

Erstarrungspunkt: 32—32.5° C.

Leicht löslich: in heissem Aether, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

Theilweise löslich: in heissem Alkohol.

Sehr wenig löslich: in heissem Eisessig.

3. Das in den Presskuchen verbliebene und durch Extraction daraus gewonnene Fett ist dunkelbraun gefärbt.

Schmelzpunkt: 44.5—45° C.

Erstarrungspunkt: 32—33° C.

4. In den Samenschalen sind zwei Fettarten in geringer Menge enthalten:

a) ein mittelst Aether leicht extrahirbares, braunes, angenehm riechendes, ziemlich weiches Fett, bei 43—44° C. schmelzend;

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 7, 52.

²⁾ Ann. de Chim. et de Phys. III, 13, 450.

³⁾ Arch. d. Pharm. 157, 158 ff. und 285 ff.

⁴⁾ Handbuch d. organ. Chemie, 2. Aufl., 1885, 429.

- b) ein wachsartiger, selbst in heissem Aether sehr schwer löslicher Körper, der sich beim Erkalten vollständig aus dem Lösungsmittel in feinen weissen Flöckchen abscheidet; diese Flöckchen, auf dem Wasserbade umgeschmolzen, erstarren zu einem ziemlich harten, gelblich weissen Wachse.

Schmelzpunkt: 74—75° C.

Erstarrungspunkt: 71—72° C.

a und b sind theilweise verseiflich, zu einer eingehenden Untersuchung genügt aber vorderhand das vorhandene Material nicht.

Sämmtliche genannte Fettarten, mit Ausnahme des Wachses, geben mit concentrirter Schwefelsäure jene prachtvolle, fuchsinothe Färbung, die schon Peckolt erwähnt, und Reimer und Will auch bei den Producten der *Myristica surinamensis* beobachtet haben.

Untersuchung des Bicuhybafetts¹⁾.

Auch beim Bicuhybafett konnte ich, wie Reimer und Will beim Surinamfett, die Gegenwart von freien Säuren durch Ausschütteln des geschmolzenen Fettes mit einer Lösung von Natronbicarbonat u. s. w. nachweisen; ferner fand ich ebenfalls immer wieder graues, flockiges Harz, das sich zu einer dunkelbraunen, kautschukähnlichen Masse zusammenballte (Reimer und Will erhielten eine gelbliche, durchscheinende Kautschukmasse).

Von einer Untersuchung dieser Harzsäuren stand ich ab.

2000 g Fett destillirte ich mit Wasserdämpfen über und erhielt ein wässriges, farbloses, stark gewürzhaft, dem Macisöl ähnlich riechendes Destillat, auf dem feine Fetttröpfchen schwammen. Das Destillat wurde mit Kochsalz versetzt und im Scheidetrichter mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, die ätherischen Lösungen vereinigt und der Aether bei niederer Temperatur verdunstet; auf diese Weise erhielt ich 0.3—0.4 g ätherische Körper, bestehend aus feinen, glänzenden, weissen, dendritischen Krystallblättchen und -Nädelchen neben einer schwach gelblichen, öligen Mutterlauge, beide Theile sind leicht löslich in Aether und Eisessig, löslich in Alkohol und geben die Schwefelsäurereaction.

Die Krystalle sind in Wasser unlöslich; sie wurden durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt; rein bilden sie kleine, feine, weisse Nädelchen, strahlenförmig gruppirt, denen der gewürzhaft Geruch noch ein wenig anhängt, sie schmelzen bei 50° C.

¹⁾ Nach Controlversuchen entspricht das durch Extraction gewonnene Fett in seiner Zusammensetzung vollständig dem durch Pressung erhaltenen.

Alkoholisches Kali, überhaupt Alkalien, sind ohne Einwirkung auf die Krystalle, die alkoholische Lösung derselben zeigt keine saure Reaction, so dass mit Bestimmtheit gesagt werden kann, dass das Stearopten des ätherischen Bicuhybaöls keine Myristinsäure ist, welche nach Flückiger¹⁾ den krystallisirbaren Theil des ätherischen Muskatnussöles ausmachen soll.

Weitere Versuche konnte ich leider mit diesem interessanten Körper ebenso wenig, wie mit der öligen Mutterlauge anstellen, da mir nur noch Spuren davon zur Verfügung standen.

Das Fett enthält ferner etwas Feuchtigkeit. Nach mehrstündigem Trocknen verloren:

11.255 g Fett	0.087 g =	0.773 pCt. Wasser
11.475 » »	0.090 » =	0.785 » »
im Durchschnitt: 0.779 pCt. Wasser.		

Die Verseifung des Fettes geht unter starkem Aufschäumen ziemlich leicht von Statten; die ausgesalzene und getrocknete Seife ist hellgelb bis hellbraun gefärbt, besitzt sehr angenehmen, aromatischen Geruch und schäumt stark mit Wasser.

Mit Aether und Petroläther konnte aus der Seife wenig eines in beiden Lösungsmitteln schwer löslichen, öllartigen Extracts erhalten werden²⁾, aus welchem sich nach einigen Tagen Krystalle absetzten, die ich gegenwärtig in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. Dr. Hell in Stuttgart untersuche und worüber wir besonders berichten werden. In der von der ausgesalzenen Seife abgehobenen Mutterlauge konnte ich in erster Linie Glycerin neben Harz nachweisen; ferner erhielt ich daraus einen braunen, syrupartigen Körper, der in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, dagegen in Aether unlöslich ist. Eine vollständige Reinigung gelang mir nicht, da die Flüssigkeit hartnäckig Glycerin und anorganische Salze zurückhält. Ich vermute, dass dieser Körper der Farbstoff des Bicuhybafettes ist.

Die extrahirte Seife wird in Wasser gelöst, vom ungelöst gebliebenen Harze abfiltrirt und das Filtrat mit verdünnter Säure zersetzt. Die abgeschiedenen rohen Fettsäuren schmelzen bei 42.5 bis 43° C.; sie werden sodann mehrmals auf destillirtem Wasser umge-

¹⁾ Neues Repert. d. Pharm. 24, 213.

²⁾ Derartige unverseifliche Körper scheinen überhaupt in den meisten, wenn nicht in allen vegetabilischen Oelen und Fetten in geringer Menge enthalten zu sein; so ist es mir neuerdings gelungen, aus dem Cocosnussöl einen wachsartigen Körper, ähnlich den höheren Fettalkoholen, bei 62—63° C. schmelzend, neben einem Oele zu isoliren; ferner erhielt ich aus der Seife eines fetten Oels, das aus Abfällen von Sesamsaat gepresst worden war, ebenfalls ein unverseifliches, öliges Extract, aus dem sich kleine Kryställchen abschieden. Ich behalte mir vor, auf diese Körper später zurückzukommen.

schmolzen, in Alkohol gelöst und von dem neuerdings ausgeschiedenen Harze abfiltrirt¹⁾; hierauf wird in bekannter Weise mit Magnesiumacetat fractionirt gefällt.

Die Trennung ging ziemlich rasch vor sich, die Schmelzpunkte der ersten Fractionsreihe sind folgende: 1) 48—49°, 2) 46—47°, 3) 45—46°, 4) eine halbflüssige, schmierige Säure; 5) flüssige, ölige Säure; Bleisalz derselben in Aether vollständig löslich — Oelsäure; in den folgenden Reihen stieg der Schmelzpunkt der höchsten Fractionen auf 50°, dann 52—53°, und blieb dann bei 53° stehen; bei wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurde schliesslich reine Myristinsäure vom constanten Schmelzpunkt 53—54° C. erhalten.

Es wurde versucht, diese, aus Alkohol in glänzenden, weissen Schuppen krystallisirende, geschmolzen in schönen, langen Nadeln erstarrende Säure nochmals durch fractionirte Fällung mit Magnesiumacetat zu zerlegen, es wurden aber stets wieder Säuren vom Schmelzpunkt 53—54° C. erhalten. Ueberdies hatte ich schon vorher durch Auskochen des rohen Fettes mit Alkohol und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aetheralkohol blendend weisses, reines Trimyristin, vom Schmelzpunkt 55° C., erhalten, aus dem ich durch Verseifen u. s. w. wieder die reine Myristinsäure, bei 53—54° C. schmelzend, abschied.

Die nieder schmelzenden Fractionen konnten stets wieder in Myristinsäure und Oelsäure zerlegt werden, und zwar ist Myristinsäure in grösserer Menge als Oelsäure vorhanden.

Zum Nachweis der Gegenwart von flüchtigen Säuren im Bicuhybafett wurden einige Kilogramme Seife in einer grossen Retorte mit Vorlage durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und sodann abdestillirt.

Das Destillat, auf dem in ganz geringen Mengen feine, weisse Kryställchen schwammen — zu wenig, um einen Schmelzpunkt zu bestimmen, aber vermuthlich Myristinsäure, die bekanntlich mit Wasserdämpfen etwas flüchtig ist — wird mit Natriumcarbonat neutralisirt, zur Trockene verdampft und die getrocknete und gepulverte Salzmasse mit Alkohol extrahirt, um die organischen Natronsalze in concentrirter Form zu gewinnen. Das Extract, einige wenige Gramme ausmachend, ist noch zu untersuchen; vorderhand möge es genügen, die Gegenwart ganz geringer Mengen flüchtiger Säuren constatirt zu haben.

Das Fett der *Myristica bicuhyba* besteht somit im Wesentlichen aus den Glyceriden der Myristinsäure und Oelsäure, in geringer Menge sind Harze und freie Fettsäuren (Myristinsäure) darin enthalten, neben

¹⁾ Die in den verschiedenen Stadien der Untersuchung erhaltenen Harze scheinen alle dieselben Eigenschaften zu haben.

ganz geringen Antheilen ätherischen Oels, flüchtiger Säuren und circa 0.1 pCt. eines unverseiflichen, in Aether ziemlich schwer löslichen Oels, ausserdem vielleicht noch ein brauner Farbstoff.

Von Derivaten der Myristinsäure hatte ich ebenfalls den Aethylester dargestellt und kann den Angaben von Reimer und Will noch hinzufügen, dass sich derselbe bei gewöhnlichem Druck, ohne Aethylengasabspaltung, unzersetzt destilliren lässt. Der Ester wird fest bei + 6 bis 7° C., wobei er sich auf 10° C. erwärmt; er schmilzt bei 10¹/₂ bis 11¹/₂° C.

Ueber die durch Oxydation der Myristinsäure mittels Salpetersäure entstehenden Producte werde ich in Bälde weitere Mittheilungen machen können.

Oelfabrik Obertürkheim bei Stuttgart, im October 1885.

521. Feodor Just: Ueber die Producte der Reaction zwischen Benzanilidimidchlorid und Natriummalonsäureester.

(Eingegangen am 12. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter dem Titel: »Ueber eine neue Methode zur Einführung stickstoffhaltiger Radicale in den Acetessigester und Malonsäureester« habe ich vor Kurzem¹⁾ vorläufigen Bericht erstattet über die Reaction zwischen den Imidchloriden einerseits und den Malonsäureestern, resp. Acetessigestern andererseits.

Ich lasse heute speciellere Angaben über die Producte der Einwirkung von Benzanilidimidchlorid auf Natriummalonsäureester folgen und bespreche

- 1) die durch diese Reaction vermittelte Synthese des Anilbenzenylmalonsäureesters und des Dianilbenzenylmalonsäureesters;
- 2) den Abbau dieser Ester durch Kochen mit verdünnten Säuren;
- 3) Versuche zum Wiederaufbau der Ester aus ihren Spaltungsproducten, d. h. aus Benzoyl- bezüglich Dibenzoylmalonsäureester und Anilin.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 319.