

III. Untersuchung

eines in Indien unter dem Namen Minjac-Tankawan vorkommenden Pflanzenfettes.

Von Dr. **Emil Ruge** von Kopenhagen.

Unter dem Namen Minjac-Tankawan oder Tinkawan wird hauptsächlich von Singapore aus ein festes Pflanzenfett in den Handel gebracht, das in Indien zur Bereitung von Speisen, aber auch zu verschiedenen technischen Zwecken eine wichtige und ausgedehnte Anwendung findet. Herr Seminardirector Zollinger sandte während seines Aufenthaltes auf Java einen Block dieses Pflanzenfettes an Herrn Dr. Flückiger in Burgdorf, von welchem es Herrn Prof. Städeler behufs einer chemischen Untersuchung übergeben wurde. Herr Prof. Städeler hatte die Güte, mir diese Untersuchung zu übertragen.

Nach den Mittheilungen des Herrn Zollinger wird dieses Fett aus den Früchten eines Baumes gewonnen, der hauptsächlich im Innern von Borneo, aber auch auf Sumatra vorkommt. Der Baum ist botanisch noch nicht näher bekannt, doch führt Herr Zollinger an, dass derselbe im botanischen Garten zu Buitenzorg auf Java cultivirt werde und dass derselbe zu den Laurineen oder Euphorbiaceen zu gehören scheine. Der Baum wächst sehr langsam, er hatte noch nicht geblüht.

Die zur Untersuchung vorliegende Fettmasse hatte die Form eines Käses, war 35 Centim. lang und 10 Centim. hoch und wog nahezu 17 Pfund. Sie war von einer schmutzigen Rinde bekleidet, darunter be-

fand sich eine dünne, fast ganz gebleichte Schicht, während die innere Masse eine blassgrün und weiss marmorirte Farbe hatte und zum Theil körnig, zum Theil auch drusig krystallisirt war. Die Härte kam ungefähr der des Wachses gleich, der Zusammenhang war aber weit geringer, so dass sich das Fett durch Schaben mit einem Messer leicht in ein Pulver verwandeln liess. Der Geschmack war milde, cacaoähnlich, der Geruch erinnerte ebenfalls an den der Cacaobutter und kam bei gelindem Schmelzen noch stärker zum Vorschein. Bei 35° wurde das Fett durchscheinend, bei $39-40^{\circ}$ trat völlige Schmelzung ein, und es erstarrte dann beim Erkalten zu einer amorphen, wachsähnlichen Masse. Beim starken Erhitzen im Glasrohr entwickelte sich Akrolein. Die Löslichkeit des Fettes in gewöhnlichem kaltem Weingeist ist gering, beim Kochen vergrössert sie sich etwas. In kaltem absolut. Weingeist löst es sich theilweise, in kochendem fast gänzlich. Von Aether wird es vollständig gelöst. Die Lösungen reagiren sauer.

Um zunächst die Natur des riechenden Körpers zu ermitteln, wurden 2 Pfund des von der Rindenschicht befreiten Fettes mit Wasser der Destillation unterworfen. Das trübe Destillat reagirte schwach sauer und roch spiräaähnlich. Es wurde mit Barytwasser übersättigt und von Neuem destillirt. Das übergehende Wasser hatte noch einen schwach aromatischen Geruch. Die rückständige Flüssigkeit wurde durch Sättigen mit Kohlensäure und Aufkochen von ungebundenem Baryt befreit und das Filtrat verdampft. Dadurch wurde das Barytsalz einer schweissähnlich riechenden Säure erhalten, aber in so kleiner Menge,

dass eine nähere Untersuchung unmöglich wurde. Als der gefällte und gut ausgewaschene kohlen saure Baryt mit siedendem Wasser ausgezogen und das Filtrat verdunstet wurde, blieb eine sehr geringe Menge eines harzähnlichen, angenehm vanilleähnlich riechenden, blau gefärbten Körpers zurück, dessen Farbe nach einigen Tagen beim Stehen an der Luft in's Rothe überging.

Das so behandelte und gereinigte Fett schmolz jetzt bei 36°. Es wurde mit der 8–10fachen Menge käuflichen Weingeistes mehrere Stunden hindurch gekocht und die Lösung siedend filtrirt. Hernach wurde die zurückbleibende Fettmasse wiederholt auf gleiche Weise behandelt. Nur ein verhältnissmässig kleiner Theil war von siedendem Weingeist gelöst worden.

Der erste weingeistige Auszug hatte eine lebhaft grüne Farbe, reagirte ziemlich stark sauer und setzte beim Erkalten weisse Flocken ab, die getrocknet eine leichte bröckliche Masse bildeten, die bei 56°,5 schmolz und bei starkem Erhitzen nur Spuren von Akrolein entwickelte. Die von dieser fetten Säure abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess beim Verdampfen eine nicht unbedeutende Menge einer weichen, grünen, stark sauren Fettmasse. Die Bestandtheile derselben werden unter b) angeführt werden.

Der zweite weingeistige Auszug war nur schwach gelb gefärbt, die späteren waren farblos, schieden beim Erkalten ebenfalls weisse Fettflocken ab und die Ausscheidung war so vollständig, dass der davon abfiltrirte Weingeist nur noch Spuren einer fetten Substanz enthielt. Die zuletzt anschliessenden Flocken waren wesentlich verschieden von den früheren, welche bei der ersten Auskochung erhalten waren.

Sie reagirten nicht mehr sauer, entwickelten beim Erhitzen viel Akrolein und schmolzen bei 33° . Denselben Schmelzpunkt und dasselbe Verhalten zeigte auch die von heissem Weingeist ungelöst gebliebene Fettmasse und aus den Analysen ergab sich die Identität dieser Substanzen. — Ich werde zunächst diesen in kaltem Weingeist unlöslichen Theil der untersuchten Fettmasse besprechen.

a) **In kaltem Weingeist unlöslicher Theil des Minjactankawan.**

Dieses Fett hatte eine gelbliche Farbe, reagirte vollkommen neutral und bestand nur aus Glycerinverbindungen. In Aether war es leicht löslich und die Lösung konnte durch Digestion mit frisch gegläuhter Blutkohle vollständig entfärbt werden. Gewöhnlicher Weingeist löste nur bei Siedhitzen eine merkliche, aber doch nur kleine Menge des Fettes auf, und beim Erkalten der Lösung setzte sich dasselbe grösstentheils in weissen Flocken wieder ab. Getrocknet bildeten dieselben eine lockere, leichte Masse, deren Schmelzpunkt von dem des ungelösten Fettes nicht abwich. Er betrug 33° .

0,3388 Grm. des aus Weingeist angeschossenen Fettes gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd, zuletzt im Sauerstoffstrome, 0,9536 Grm. Kohlensäure und 0,3685 Grm. Wasser.

0,5122 Grm. des ungelöst gebliebenen Fettes gaben 1,445 Grm. Kohlensäure und 0,5535 Grm. Wasser.

Es ergiebt sich daraus folgende procentische Zusammensetzung:

| | | |
|-------------|--------|--------|
| Kohlenstoff | 76,76 | 76,94 |
| Wasserstoff | 12,09 | 12,00 |
| Sauerstoff | 11,15 | 11,06 |
| | <hr/> | <hr/> |
| | 100,00 | 100,00 |

Diesen Analysen zufolge kann an der Identität des gelösten und ungelösten Fettes nicht gezweifelt werden.

Es wurde nun eine Verseifung mit Natronlauge vorgenommen und die erhaltene Seife durch starkes Pressen, mehrmaliges Auflösen in warmem Wasser und Aussalzen gereinigt. Aus der Seifenlösung wurden die fetten Säuren mit Salzsäure abgeschieden, dann mehrfach in Wasser umgeschmolzen und in reinem Aether gelöst. Nachdem sich die Lösung geklärt hatte, wurde sie auf Wasser filtrirt und der Aether vollständig verdunstet. Auf diese Weise wurde eine bei $54^{\circ},5$ schmelzende Säure erhalten, die aber erst bei 56° völlig klar und durchsichtig wurde. Beim Erkalten erstarrte sie langsam zu einer aus kleinen verworrenen Nadeln bestehenden Masse.

0,3218 Grm. dieser Säure gaben beim Verbrennen 0,893 Grm. Kohlensäure und 0,358 Grm. Wasser, was zu folgendem procentischen Verhältniss führt:

| | |
|-------------|--------|
| Kohlenstoff | 75,68 |
| Wasserstoff | 12,36 |
| Sauerstoff | 11,96 |
| | <hr/> |
| | 100,00 |

Es berechnet sich daraus das Atomverhältniss $C_{34}H_{33,5}O_4$, welchem 75,70 Proc. Kohlenstoff, 12,43 Proc. Wasserstoff und 11,87 Proc. Sauerstoff entsprechen.

Da das Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff auf das Vorhandensein einer Säure aus der Oelsäuregruppe schliessen liess, so wurde aus dem Säuregemenge ein Bleipflaster dargestellt und dieses wiederholt und anhaltend mit kaltem Aether extrahirt. Nach mehrtägigem Stehen wurde die ätherische Lösung filtrirt, mit Salzsäure vermischt und, nachdem das ausgeschiedene Chlorblei durch Filtration beseitigt war, der Aether verdunstet. Es blieb eine ölförmige Säure zurück, die durch Waschen mit Wasser von anhängender Salzsäure befreit, dann in überschüssigem Ammoniak gelöst und mit Chlorbarium gefällt wurde. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren der Barytverbindung aus siedendem, etwas verdünntem Weingeist wurde ein Salz erhalten, welches alle Eigenschaften des ölsauren Baryts besass. Für die Analyse wurde das Salz neben Schwefelsäure und einem Gemenge von Eisenvitriol und Kalk getrocknet.

0,5985 Grm. hinterliessen beim Verbrennen 0,1705 Grm. kohlsauren Baryt.

0,301 Grm. gaben 0,0855 Grm. kohlsauren Baryt.

Dies stimmt mit der Formel des ölsauren Baryts: $BaO \cdot C_{36} H_{33} O_3$ überein:

| | berechnet | | gefunden | |
|--------------|-----------|--------|----------|--------|
| 1 Aeq. Baryt | 76,5 | 21,88 | 22,12 | 22,06 |
| 1 „ Oelsäure | 273,0 | 78,12 | 77,88 | 77,94 |
| | 349,5 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Zur weiteren Beweisführung wurde der Rest des Salzes mit Wasser übergossen und mit etwas rauchender Salpetersäure versetzt. Die abgeschiedene Oelsäure ging bald in eine krystallinische Säure über;

die, nach wiederholtem Pressen zwischen Papier und mehrmaligem Umkrystallisiren, bei 44° schmolz und die charakteristische Form der Elaidinsäure besass. — Somit war das Vorhandensein von Oelsäure vollkommen festgestellt.

Es wurden nun die festen fetten Säuren aus den von Aether nicht gelösten Bleisalzen auf bekannte Weise abgeschieden. Sie schmolzen bei $57^{\circ},4$ und erstarrten beim Erkalten zu concentrisch gruppierten Nadeln.

Zur weiteren Trennung wurde die weingeistige, mit Essigsäure vermischte heisse Lösung der festen Säuren mit Bleizucker bis zur bleibenden Trübung vermischt, der während des Erkaltes entstehende Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat von Neuem mit Bleizucker behandelt. Auf diese Weise wurden drei Bleisalze erhalten. Die Säure des ersten Salzes schmolz bei $68^{\circ},2$, die des andern bei $62^{\circ},5$ und die des dritten bei $57^{\circ},4$. Durch Neutralisation der weingeistigen Lösung mit Natron wurde noch ein viertes Bleisalz gefällt, dessen Säure bei $55^{\circ},2$ schmolz.

Die einzelnen Säureportionen wurden darauf in gleicher Weise neuen partiellen Fällungen unterworfen und zunächst auf die Säure Rücksicht genommen, welche den höchsten Schmelzpunkt besass. Er betrug 69° und die Analyse führte zu der Zusammensetzung der Stearinsäure: $C_{36} H_{36} O_4$.

0,448 Grm. gaben 1,2472 Grm. Kohlensäure und 0,509 Grm. Wasser.

0,459 Grm. gaben 1,2783 Grm. Kohlensäure und 0,524 Grm. Wasser.

| | | berechnet | | gefunden | |
|----|------------------|-----------|--------|----------|--------|
| 36 | Aeq. Kohlenstoff | 216 | 76,06 | 75,92 | 75,95 |
| 36 | „ Wasserstoff | 36 | 12,67 | 12,62 | 12,68 |
| 4 | „ Sauerstoff | 32 | 11,27 | 11,46 | 11,37 |
| | | 284 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Das Barytsalz der Säure, durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Chlorbarium dargestellt, war ein weisses amorphes Pulver, das in kaltem Weingeist, sowie in kaltem und siedendem Aether unlöslich war und sich in siedendem Weingeist nur spurweise löste. Es enthielt 21,59 Proc. Baryt. Die Formel des stearinsäuren Baryts: $BaO \cdot C_{36} H_{35} O_3$, verlangt 21,76 Proc.

Ich habe ausserdem noch ein krystallinisches Bleisalz dargestellt, indem ich die mit Essigsäure vermischte heisse weingeistige Lösung mit essigsäurem Blei bis zur bleibenden Trübung versetzte und dann erkalten liess. Die in zarten perlmutterglänzenden Schuppen anschliessende Verbindung war neutrales stearinsäures Bleioxyd: $PbO \cdot C_{36} H_{35} O_3$. Die Formel fordert 28,88 Proc. Bleioxyd; gefunden wurden 28,55 und 28,69 Proc.

Es wurde nun zur Untersuchung der Säureportionen übergegangen, deren Schmelzpunkt zwischen 55 und 68° lag, und zwar wurden zunächst die unter 60° schmelzenden zusammengenommen, um die Säure mit niedrigstem Aequivalentgewicht aufzufinden.

Da die partiellen Fällungen mit essigsäurem Blei nicht mehr genügenden Erfolg hatten, so wurde statt dessen eine weingeistige Lösung von essigsäurer Magnesia genommen und die jedesmal entstehenden Niederschläge noch heiss abfiltrirt. Durch das Mag-

nesiasalz wurde übrigens nicht die ganze Menge der fetten Säuren gefällt und es wurde daher zur Schlussfällung immer essigsaurer Baryt angewandt. — Die auf diese Weise erhaltenen Säureportionen zeigten sehr wechselnde Schmelzpunkte. Die zuerst gefällte Säure hatte gewöhnlich den höchsten Schmelzpunkt, dann ward er geringer und bei einer dritten oder vierten Fällung wieder höher, mitunter sogar höher als bei der ersten Fällung. — Als ich zur weiteren Verarbeitung die Säuren von verschiedenen Fällungen zusammennahm, welche annähernd gleiche Schmelzpunkte hatten, ging die Trennung nur sehr ungenügend von Statten; besser gelang sie, als ich die Säuren nach der Nummer der Fällung mit einander vermischte und solche Lösungen mit essigsaurer Magnesia und schliesslich mit essigsaurem Baryt fällte.

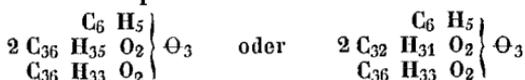
Ich erhielt zuletzt Säuren, deren Schmelzpunkte zwischen $59^{\circ},6$ bis 68° lagen. Darunter befand sich eine verhältnissmässig kleine Quantität von $61^{\circ},5$ Schmelzpunkt, die beim Erkalten zu einer aus perlmutterglänzenden Schuppen bestehenden Masse erstarrte, und die bei weiteren partiellen Fällungen nicht mehr auseinander zu gehen schien.

0,2682 Grm. dieser Säure gaben 0,7387 Grm. Kohlensäure und 0,3033 Grm. Wasser; übereinstimmend mit der Zusammensetzung der Palmitinsäure: $C_{32} H_{32} O_4$.

| | | | berechnet | | gefunden |
|----|------|-------------|-----------|--------|----------|
| 32 | Aeq. | Kohlenstoff | 192 | 75,00 | 74,91 |
| 32 | „ | Wasserstoff | 32 | 12,50 | 12,56 |
| 4 | „ | Sauerstoff | 32 | 12,50 | 12,53 |
| | | | 256 | 100,00 | 100,00 |

Demnach war also Myristinsäure oder eine andere Säure mit weniger als 32 Aequiv. Kohlenstoff nicht vorhanden, und da sich die Säureportionen, deren Schmelzpunkt zwischen 60 und 68° lag, durch ihr ganzes Verhalten als Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure zu erkennen gaben, so konnte es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass der in kaltem Weingeist unlösliche Theil des untersuchten Fettes nur aus den Glycerinverbindungen der Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure bestand.

Dabei muss ich noch auf folgenden Umstand aufmerksam machen. Man pflegt anzunehmen, dass die gewöhnlichen Fette nur Gemenge sind von Stearin, Palmitin und Olein, dass also die 3 Wasserstoffatome des Glycerins immer vollständig vertreten seien durch 3 Atome desselben Radikals, durch das der Stearinsäure, der Palmitinsäure oder der Oelsäure. Wäre dieses wirklich der Fall, so hätte bei der Behandlung des untersuchten Fettes mit siedendem Weingeist das Olein ausgezogen werden müssen, denn dieses löst sich in 25 Thln. kaltem und sogar schon in 6 Thln. siedendem Weingeist. (Löslichkeit des Mandelöls). — Da dieses nicht der Fall war, da die aus dem verseiften Fett abgeschiedenen Säuren noch nahezu 4% Oelsäure enthielten, ausserdem auch das in siedendem Weingeist gelöste und beim Erkalten wieder anschliessende Fett dieselbe Zusammensetzung und denselben Schmelzpunkt besass, wie das ungelöst gebliebene, so glaube ich annehmen zu dürfen, dass die Oelsäure in besonderer Verbindung, etwa als Olein-Distearin oder als Olein-Dipalmitin:



in dem Fett vorkam. Auch die Palmitinsäure bildet einen untergeordneten Bestandtheil; die Stearinsäure war in bei weitem grösster Menge vorhanden.

b) In kaltem Weingeist löslicher Theil des Minjac-Tankawan.

Wie bereits angeführt, hatte der erste siedende weingeistige Auszug des Minjac-Tankawan beim Erkalten weisse bei $56^{\circ},5$ schmelzende Flocken in geringer Menge abgesetzt, die sauer reagirten und nur Spuren einer Glycerinverbindung enthielten. Dieselbe Säure, und zwar in weit grösserer Menge, befand sich auch in der abfiltrirten Lösung, die beim Verdampfen eine weiche, grün gefärbte, saure Fettmasse zurückliess. Durch wiederholtes Pressen zwischen Fliesspapier wurde daraus der flüssige Theil möglichst entfernt, worauf ein harter, noch ziemlich gefärbter Kuchen zurückblieb, der durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wurde. Das anschliessende Fett bildete schliesslich ein blättrig krystallinisches, fast weisses Pulver von $58^{\circ},5$ bis 62° Schmelzpunkt, reagirte stark sauer und entwickelte beim Erhitzen im Glasrohr nur unbedeutende Spuren von Akrolein, bestand also zum allergrössten Theil aus ungebundenen fetten Säuren. — Diese wurden mit Natronlauge behandelt, aus der Seife die fetten Säuren auf bekannte Weise abgeschieden, und dann partielle Fällungen mit essigsaurer Magnesia und schliesslich mit essigsaurem Baryt vorgenommen. So wurden Säuren erhalten, von denen die nicht mehr auseinander gehenden Portionen sich durch Schmelzpunkt, Krystallisation u. s. w. als Stearinsäure und als Palmitinsäure erwiesen. Es ergiebt sich dies auch aus den folgenden Analysen.

Stearinsäure. 0,3655 Grm. gaben 1,0165 Grm. Kohlensäure und 0,4173 Grm. Wasser.

| | berechnet | gefunden. |
|-------------|-----------|-----------|
| Kohlenstoff | 76,06 | 75,84 |
| Wasserstoff | 12,67 | 12,68 |
| Sauerstoff | 11,27 | 11,48 |
| | 100,00 | 100,00 |

Palmitinsäure. 0,3085 Grm. gaben 0,85 Grm. Kohlensäure und 0,348 Grm. Wasser.

| | berechnet | gefunden |
|-------------|-----------|----------|
| Kohlenstoff | 75,00 | 75,14 |
| Wasserstoff | 12,50 | 12,53 |
| Sauerstoff | 12,50 | 12,33 |
| | 100,00 | 100,00 |

Das Verhältniss, in welchem beide Säuren zu einander standen, war auch hier dasselbe, wie in den untersuchten Glycerinverbindungen. Die Stearinsäure war bei weitem der andern überwiegend.

Es wurde nun noch der flüssige, vom Papier eingesogene Antheil des Fettes in Untersuchung genommen, der durch Extraction des Papiers mit siedendem Weingeist leicht wieder zu erhalten war. Nach Entfernung des Lösungsmittels blieb das Fett als tief dunkelgrün gefärbtes, schwach ranzig riechendes, sauer reagirendes Oel zurück, aus dem sich allmählig noch einige warzenförmige Krystallisationen von Stearinsäure und Palmitinsäure absetzten, und das beim Erhitzen im Glasrohr ebenfalls nur Spuren von Akrolein entwickelte. Nach genügend langem Stehen an einem kühlen Ort wurde das Oel von der festen Säure abfiltrirt, dann in Aether gelöst und mit Blutkohle entfärbt. Die schwach bräunlichgelb gefärbte

Lösung lieferte beim Verdunsten des Aethers ein ähnlich gefärbtes Oel, aus dem, wie oben angeführt, die Barytverbindung dargestellt und analysirt wurde.

0,4492 Grm. des Salzes hinterliessen beim Glühen 0,125 Grm. kohlsauren Baryt, übereinstimmend mit der Zusammensetzung des ölsauren Baryts. Dieser enthält 21,88% Baryt; gefunden wurden 21,61%.

Diesen Untersuchungen zufolge hat also das Minjac-Tankawan in der Zusammensetzung eine gewisse Aehnlichkeit mit der des Bienenwaxes. Wie dieses besteht es aus freien Säuren, die durch Weingeist extrahirt werden können, und aus gebundenen Säuren, die bei der Behandlung mit Weingeist zurückbleiben. Während aber das Myricin des Bienenwaxes die Aetherart eines besondern Alkohols, des Melissylalkohols ist, finden wir den unlöslichen Theil des Minjac-Tankawan ganz den gewöhnlichen Fetten entsprechend zusammengesetzt. Am ähnlichsten ist dieser Theil der Cacaobutter, die ebenfalls vorwiegend aus der Glycerinverbindung der Stearinsäure besteht. — Chlorophyll und riechende Stoffe waren in der Minjac-Tankawan in ganz untergeordneter Menge, flüchtige fette Säuren nur spurweise vorhanden. Auch die Menge der freien Säuren war verhältnissmässig gering, denn zur Untersuchung derselben reichte die aus zwei Pfunden Fett erhaltene Quantität nicht aus, es musste dazu eine weit grössere Menge angewandt werden.

Wegen seines grossen Reichthums an Stearinsäure verdient das Minjac-Tankawan alle Beachtung, zumal da es nicht schwer sein wird, es in genügender Menge aus Indien zu beziehen.
