957. K. H. Bauer und H. Moll:

**Über die Inhaltsstoffe der Sheanüsse, der Samen von
Butyrospermum Parkii.**

(Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Leipzig.)

Eingegangen am 7. Oktober 1941.

Die Sheanüsse sind die Samen von *Butyrospermum Parkii* (G. Don = *Kotschy-Bassia Parkii* D. C., eines zur Familie der Sapotaceen gehörigen Baumes, der im tropischen Westafrika beheimatet ist. Die Frucht des Sheabaumes stellt eine eiförmige, 4 cm lange und 3.5 cm breite Beere dar, die fast stets nur einen Samen enthält. Dieser, die Sheanuß, ähnelt in der Gestalt der Beere. Er ist im Durchschnitt 2.5 cm lang und 1.5 cm breit und besitzt eine glänzende, krustige, etwa 1 mm dicke Schale von hellkakaobrauner Farbe. Diese Schale umhüllt einen Keimling mit dicken, fleischigen Kotyledonen. Die Zellen der letzteren beherbergen zahlreiche Öltröpfchen und Aleuronkörner.

Als Inhaltsstoffe der Sheanüsse werden in der Literatur genannt: Fett (die sogen. Sheabutter), Protein, Zucker, Farbstoff und Gummi¹⁾. Unter diesen Inhaltsstoffen spielt das Fett, das 45 bis 50% des Gewichtes der Sheanuß ausmacht, praktisch eine Rolle, da es in den Produktionsländern zu verschiedenen Zwecken verwendet wird. Von den Eingeborenen wird es für Speisezwecke auf primitive Weise durch Auskochen der Nüsse mit Wasser gewonnen. In Europa wurde das Sheafett vor dem Weltkriege in der Seifen- und Kerzenfabrikation verarbeitet.

Das Sheafett ist vor allem dadurch gekennzeichnet, daß es einen sehr hohen Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen besitzt, deren Menge 5 bis 15% des Fettes beträgt. In dem Unverseifbaren hat der eine von uns gemeinsam mit G. Umbach²⁾ einen in Alkohol unlöslichen, kautschukartigen Kohlenwasserstoff festgestellt, den wir Kariten nannten. Bei der pyrogenen Zersetzung des Karitens entsteht glatt Isopren, und die Spaltung des Karitenozonids lieferte Lävulinaldehyd und Lävulinsäure. Damit und in Verbindung mit weiteren Versuchsergebnissen wurde der Beweis erbracht, daß das Kariten dem Kautschukkohlenwasserstoff nahe steht.

Das Unverseifbare des Sheafettes enthält nun neben dem alkoholunlöslichen Kariten einen beträchtlichen Teil alkohollöslicher Stoffe, unter denen von Heilbron, Moffet und Spring³⁾ das β -Amyrin und das Lupeol und von Beynon, Heilbron und Spring⁴⁾ das Basseol (ein Triterpenalkohol mit tetrazyklischem Kohlenstoff-

¹⁾ C. Wehner, „Die Pflanzenstoffe“, 1931, Bd. 2, 930 bis 931.

²⁾ K. H. Bauer und G. Umbach, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 65, 859 (1932).

³⁾ Heilbron, Moffet und Spring, J. chem. Soc. London 1934, 1583.

⁴⁾ Beynon, Heilbron und Spring, J. chem. Soc. London 1937, 989.

gerüst) rein isoliert wurden. Bei unseren eigenen Untersuchungen über den alkohollöslichen Anteil des Unverseifbaren, über die wir schon an anderer Stelle⁵⁾ berichteten, konnten wir die Ergebnisse der genannten Bearbeiter bestätigen. Weiter stellten wir fest, daß neben dem β -Amyrin auch das α -Amyrin im Unverseifbaren enthalten ist, und fanden einen neuen, noch nicht beschriebenen Alkohol auf, dem die Formel $C_{30}H_{48}.OH$ zukommt und den wir Parkeol nennen. Ob das Parkeol ein Sterin oder ein Triterpenalkohol vom Typus der Amyrine ist, konnte vorerst nicht festgestellt werden.

Sind somit die Kenntnisse über die Bestandteile des Sheafettes, das wahrscheinlich in Zukunft auch in unserem Wirtschaftsleben wieder eine gewisse Rolle spielen wird, und dessen unverseifbare Anteile als geklärt anzusehen, so waren im Gegensatz dazu die bisherigen Angaben über die nicht lipoidartigen Inhaltsstoffe der Sheanüsse wenig genau und oberflächlich. Wir haben deshalb die Sheanüsse auf weitere Inhaltsstoffe hin untersucht, worüber im folgenden eingehend berichtet werden soll.

Die zur Untersuchung verwendeten Sheanüsse stammten von der Goldküste und wurden uns von der Union Trading Company, Hamburg, zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle der Firma unseren besonderen Dank aussprechen.

Um die Nüsse auf weitere Inhaltsstoffe hin zu untersuchen, wurde der von der Fettextraktion der zerkleinerten Nüsse in Form eines hellbraunen, ziemlich feinen Pulvers erhaltene Rückstand zuerst mit Alkohol und dann mit Wasser ausgekocht.

1. Der alkoholische Extrakt.

500 g entfettete Sheanüsse wurden in einem Rundkolben mit etwa $1\frac{1}{2}$ l 90%igem Alkohol gut verrührt und die Mischung auf dem Wasserbad am Rückflußkühler 1 Stunde lang am Sieden gehalten. Die siedendheiße Masse wurde auf eine große Porzellannutsche gegeben, scharf abgesaugt, der Filtrückstand mit etwas Alkohol nachgewaschen und das klare, hellbraun gefärbte Filtrat erkalten lassen.

Der Alkoholauszug setzte beim Erkalten farblose Flocken ab, die abgetrennt und mehrmals aus Alkohol umkristallisiert wurden.

Dieses Produkt begann beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen bei 35° zu sintern und schmolz klar bei 40° . Die Untersuchung ergab, daß es sich hierbei noch um geringe Mengen von Fett handelte (Verseifungszahl 196.3).

Das alkoholische Filtrat wurde nun auf etwa $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Volumens eingeengt. Dabei begannen sich schon in der Hitze glitzernde Kriställchen abzuscheiden, deren Menge sich beim Erkalten noch wesentlich vermehrte. Nach einigem Stehen wurde dieses Produkt scharf abgesaugt und das Filtrat weiter eingedampft, wobei noch eine zweite, geringere Portion dieses kristallinen Produktes erhalten wurde. Im Filtrat wurde der Alkohol so vollständig als möglich entfernt.

⁵⁾ K. H. Bauer und H. Moll, Fette und Seifen 46, 560 (1939).

Der nunmehr in einer Menge von 65 g (aus 500 g Ausgangsmaterial) erhaltene Extrakt stellt bei Zimmertemperatur einen braunen, trüben, sehr zähflüssigen Sirup von angenehmem, an Kakaoaroma erinnernden Geruch dar. Der Geschmack ist bitter und äußerst adstringierend. In Wasser löst er sich zu einer trüben, braunen Flüssigkeit auf, die Fehlingsche Lösung stark reduziert, gegen Lackmus schwach sauer reagiert und mit Eisen-III-chloridlösung versetzt eine tiefblaue Färbung gibt. Mit Wasserdampf flüchtige Stoffe konnten nicht festgestellt werden.

Das beim Einengen des alkoholischen Auszuges abgeschiedene kristalline Produkt (s. o.) wurde zwecks Reinigung mehrere Male in heißem Alkohol aufgeschlämmt, jeweils scharf abgesaugt und mit heißem Alkohol gewaschen. Dann wurde es wiederholt aus Wasser, unter Zusatz von etwas Alkohol, umgelöst. Erhalten wurden 2.3 g aus 500 g fettfreien Nüssen, d. s. 0.46%, bezogen auf die entfetteten, oder 0.23%, bezogen auf die nicht entfetteten Nüsse.

Das Produkt bildete schöne, glasklare, dicke und harte Prismen von süßem Geschmack und hatte den Schmp. 299°. In organischen Lösungsmitteln war es in der Kälte fast unlöslich, in der Hitze nur schwer. In Wasser von Zimmertemperatur löste es sich ziemlich leicht.

Fehlingsche Lösung wurde nicht reduziert, wohl aber ammoniakalische Silberlösung bei längerem Kochen. Sodaalkalische Kaliumpermanganatlösung wurde zwar entfärbt, aber Brom nicht angelagert. Mit Phenylhydrazin reagierte es weder für sich, noch nach längerem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure. Frisch gefälltes Kupferhydroxyd wurde auf Zusatz des Produktes gelöst, es entstand eine dunkelblaue Flüssigkeit. Mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt, bildete sich Chinon, das mit Hydrochinon als Chinhydron nachgewiesen werden konnte. Im Polarisationsapparat drehte es in wässriger Lösung die Ebene nach rechts.

Nach diesem Verhalten lag d-Quercit vor, zumal auch der Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat keine Depression ergab.

4.530 mg, 7.230 mg CO₂ und 2.940 mg H₂O.

C₆H₇(OH)₆ (d-Quercit). Ber.: C 43.90%. H 7.31%.
Gef.: C 43.52%. H 7.26%.

Spez. Drehung: 1.1591 g in Wasser zu 20 ccm gelöst, im 1-dm-Rohr bei 19° + 1.35°; 1.2034 g in Wasser zu 20 ccm gelöst, im 1-dm-Rohr bei 21° + 1.46°.

$[\alpha]_D^{19} = + 23.2^\circ$; $[\alpha]_D^{21} = + 24.3^\circ$.

d-Quercit findet sich in der Natur sehr verbreitet. Reichlich kommt er in den Samen vieler Eichenarten, wie Quercus suber Kit., Quercus pendunculata usw. vor. Auch die Rinde mancher Quercusarten enthält kleine Mengen d-Quercit. Weiter wurde er z. B. festgestellt in den Blättern und in den Wurzeln von Cha-

maerops humilis L., einer Zwergpalmenart. In der Rinde von *Tiliacora acuminata* Miers, einer Menispermacee, wurde neben Alkaloiden d-Quercit nachgewiesen. Ferner findet er sich in den Samen von *Achras Sapota* L., einer, wie der Sheabaum, zur Familie der Sapotaceen gehörigen tropischen Baumart. Auch die Samen von *Mimusops Elengi* L., zur selben Familie gehörig, enthalten d-Quercit. Weiter wurde er aus den Stengeln der Liana *Triclisia Gilletti* und aus den Beeren von *Myrsine africana*, zur Familie der Myrsinaceae gehörig, isoliert. Diese Beispiele mögen genügen, um das häufige Vorkommen des d-Quercits in der Pflanzenwelt zu zeigen.

Aus der Literatur ist ein Beispiel bekannt, daß auch die l-Form des Quercits natürlich vorkommt. F. Belding, Power und F. Tubin⁶⁾ fanden sie in den Blättern von *Gymnema silvestre* (Familie Asclepiadacea) auf.

Im tierischen Organismus ist bisher d-Quercit nicht gefunden worden, im Gegensatz zu dem eine OH-Gruppe mehr enthaltenen Hexaoxycyclohexan, dem Inosit, der sowohl im Pflanzenreich weit verbreitet ist, als auch einen normalen Inhaltsstoff des Muskel-fleisches, der Leber und des Gehirns der Säugetiere darstellt.

Über die physiologische Wirkung des d-Quercits ist nichts Näheres bekannt, er wird vom menschlichen Organismus, auch in größeren Mengen ohne Nachteile vertragen. Er ist durch Hefe nicht vergärbbar, wird aber durch bestimmte Varietäten von *Pseudomonas aromatica* zu Pyrogallol oxydiert.

Das chemische Verhalten des d-Quercits wird durch seine fünf OH-Gruppen bestimmt. So sind in der Literatur ein amorphes Pentazetat, ein explosives Pentanitrat, ein Pentachlorhydrin, ein amorphes Pentaphenylkarbamat und einige amorphe Fettsäureester beschrieben. Auch wir erhielten z. B. bei der Azetylierung nur einen zähen, klaren Sirup, der nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Dagegen gelang es uns, ein gut kristallisierendes Pentabenzooat zu erhalten, das unseres Wissens nach in der Literatur noch nicht beschrieben ist und das sich gut zur Charakterisierung des d-Quercits eignet. Wir erhielten es durch direkte Einwirkung von Benzoylchlorid auf d-Quercit, fanden aber dann, daß es noch vorteilhafter nach der Methode von Schotten-Baumann zu erhalten ist.

1 g d-Quercit wurde in einer Glasstöpselflasche in 25 ccm 2-n-Natronlauge gelöst. Zu dieser Lösung wurden abwechselnd kleine Portionen Benzoylchlorid und Lauge gegeben und kräftig geschüttelt. Dabei erwärmte sich die Lösung ziemlich stark, so daß zeitweilig gekühlt werden mußte. Das Benzoat fiel als zähes Öl aus. Das Ende der Benzoylierung war daran zu erkennen, daß beim weiteren Zugeben von Benzoylchlorid dieses viel langsamer als anfangs verbraucht wurde.

Das rohe Benzoat wurde, nach dem Abgießen der Lauge, zunächst mit Alkohol digeriert und dann mit etwas Alkohol auf dem Wasserbad erwärmt, wobei es erstarrte.

⁶⁾ F. Belding, Power und F. Tubin, Proc. Chem. Soc. 20, 87 bis 88, Chem. Ztrbl. 1904, I, 1604.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol zeigte es den Schmelzpunkt 155°.

Das d-Quercitpentabenzoat, das schöne blättchenförmige Nadeln bildet, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther.

4.040 mg: 10.680 mg CO₂ und 1.800 mg H₂O.

C₆H₇(O . CO . C₆H₅)₅ (d-Quercit-pentabenzoat).
Ber.: C 71.90%. H 7.41%.
Gef.: C 72.09%. H 4.99%.

Verseifungszahl: 0.5068 g: 7.42 ccm 0,5-n KOH; 0.5249 g: 7.70 ccm 0,5-n KOH.

C₆H₇(O . CO . C₆H₅)₅ (d-Quercit-pentabenzoat).
Ber.: VZ 409.93 Gef.: VZ 410.75, 411.55.

Spez. Drehung: 1.6126 g in Essigester zu 25 ccm gelöst, im 1-dm-Rohr bei 23° + 3.96°.

$[\alpha]_D^{23} = + 61.4^{\circ}$.

Es wurde noch versucht, das p-Nitro- und das p-Brombenzoat, das Cinnamat und das Anisat des d-Quercits, durch Erhitzen der Komponenten, darzustellen. Bei allen diesen Versuchen wurden zwar feste Produkte erhalten, deren endgültige Reinigung aber Schwierigkeiten bereitete.

Ebensowenig hatten Versuche zur Darstellung des Phenyl-, des Diphenyl- und das α -Naphthylurethans des d-Quercits Erfolg. Die entsprechenden Versuche lieferten Reaktionsprodukte, welche nicht in fester Form erhalten werden konnten. Auch ein nach der Methode von E. Fischer⁷⁾ angesetzter Azetalisierungsversuch mit Benzaldehyd verlief erfolglos.

Für die weitere Untersuchung des alkoholischen Extraktes mußten daraus zunächst die Gerbstoffe entfernt werden. Es erwies sich als vorteilhaft, sie mit neutralem Bleiazetat auszufällen. Das vollständig von den Gerbstoffen befreite und weitestgehend entwässerte Extrakt stellte eine klare, schwach gelblich gefärbte, sehr zähflüssige, harzartige Masse dar, die nicht erstarrte und sich in Wasser wieder klar auflöste. Die wässrige Lösung, die zunächst süß, dann aber kratzend bitter schmeckte, reduzierte Fehlingsche Lösung und gab beim Schütteln einen reichlichen, lange Zeit bleibenden Schaum.

Der süße Geschmack deutete auf das Vorhandensein einer Zuckerart hin. Eine Probe der Extraktlösung wurde daher mit Phenylhydrazin auf Zucker geprüft.

Zu diesem Zwecke wurden 20 ccm der gerbstofffreien Extraktlösung mit 5 g Phenylhydrazin und so viel Eisessig versetzt, daß eben eine klare Lösung entstand. Diese wurde nun einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Schon nach kurzer Zeit schieden sich aus der Lösung gelbe Nadeln ab, die sich stetig vermehrten, so daß die Mischung breiig wurde. Nach etwa 1 Stunde wurde dieses Produkt noch heiß abgesaugt und mit Wasser und etwas Alkohol gewaschen.

⁷⁾ E. Fischer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27, 1524; ebenda 28, 1979.

Die schönen, gelben Kristalle hatten die für das d-Glucosephenylosazon charakteristische Form, zeigten den Schmelzpunkt 206° und drehten, in Pyridin gelöst, die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts. Der Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat ergab keine Depression.

Auf dieselbe Weise, wie oben beschrieben, wurde mit einer anderen Probe der gerbstofffreien Extraktlösung mittels p-Bromphenylhydrazin das d-Glucose-p-Bromphenylosazon bereitet.

Die gelben Nadeln zeigten den Schmelzpunkt 215° und gaben beim Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat keine Depression.

Der endgültige Beweis, daß d-Glucose vorlag und nicht eines ihrer Isomeren Lävulose oder Mannose, wurde mit Hilfe des asymmetrischen Diphenylhydrazins erbracht. Letzteres reagiert mit d-Glucose unter Bildung von d-Glukosediphenylhydrazon, das für diesen Zucker charakteristisch ist.

Es wurden 2 g eingedickter, gerbstofffreier Extrakt in 5 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit 2,5 g asymm. Diphenylhydrazin versetzt und so viel Alkohol hinzugefügt, daß eine klare Lösung entstand. Diese wurde nun 2 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Dann wurde die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert und zu dem erkalteten Rückstand etwas Äther gegeben. Erst nach längerem Stehen im Eisschrank und Impfen schied sich ein undeutlich kristallines Produkt ab, das nach dem Absaugen und Waschen mit Äther und mehrmaligem Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol farblose Blättchen vom Schmp. 162° ergab.

Dieses Produkt stellte d-Glucose-diphenylhydrazon dar, es gab beim Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat keine Depression.

Die Sheanüsse enthalten also freie Glukose.

Die Beobachtung, daß beim Schütteln einer wässrigen Extraktlösung starke Schaumbildung eintritt, und der kratzende, bittere Geschmack deuteten auf ein Saponin hin. Außerdem ergab ein Tropfen des eingedickten Extraktes auf einem Uhrglas mit zwei Tropfen konz. Schwefelsäure verrührt, eine gelbe, dann rasch rot werdende Färbung, die nach kurzer Zeit in ein schönes Rotviolett überging. Diese Farbreaktion dient bekanntlich zum orientierenden qualitativen Nachweis eines Saponins. Ein Charakteristikum der Saponine ist ihre hämolytische Wirkung auf Blut. Wir stellten daher einen Hämolyseversuch an, der eindeutig positiv verlief und damit die Anwesenheit eines Saponins in den Sheanüssen bewies.

Zu dem Hämolyseversuch wurde frisches Rinderblut benutzt, welches durch dreistündiges Schütteln mit Glasperlen auf der Maschine defibriert wurde.

1 Teil durch Mull filtriertes, defibriertes Blut wurde mit 29 Teilen 0.9%iger Kochsalzlösung verdünnt. 1 g gerbstofffreier Extrakt wurde in 90 ccm 0.9%iger Kochsalzlösung gelöst.

Nun wurde in zwei Reagenzgläser je das gleiche Volumen verdünntes Blut gegeben. In das eine Glas wurden dann 5 ccm 0.9%ige Kochsalzlösung gebracht und umgeschüttelt. Die Mischung blieb nach wie vor undurchsichtig

trübe. Als jedoch in das andere Glas 5 ccm der Extraktlösung gegeben wurden, hellte sich die Mischung schon beim Umschütteln auf und war nach wenigen Sekunden vollkommen klar und durchsichtig. Die für die Hämolyse charakteristische „lackartige“ Färbung der Lösung war auch nach 24stündigem Stehen unverändert, während sich in der Vergleichslösung in dieser Zeit die Blutkörperchen zu Boden gesetzt hatten und die überstehende Flüssigkeit vollkommen farblos war.

Als die ursprüngliche Extraktlösung mit 0.9%iger Kochsalzlösung auf das 10fache verdünnt wurde, trat Hämolyse noch mit fast derselben Geschwindigkeit wie vorher ein. Erst bei 100facher Verdünnung verringerte sich die Geschwindigkeit wesentlich. Bei 1000-facher Verdünnung blieb die Hämolyse ganz aus.

Um über die Natur des Saponins evtl. Angaben machen zu können, versuchten wir es, durch Kochen mit Säure in die Zuckerkomponente und das Aglukon zu spalten.

Zu diesem Zwecke wurden 10 g gerbstofffreier Extrakt in 100 ccm Wasser gelöst und 10 g konz. Schwefelsäure hinzugefügt. Diese Mischung wurde nun 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Schon nach kurzer Zeit trübte sich die Mischung unter Abscheidung eines dunkel gefärbten flockigen Niederschlags, der sich während des Erhitzens noch vermehrte.

Die Mischung wurde nach dem Erkalten von der Ausscheidung abfiltriert und das Filtrat mit Bariumkarbonat neutralisiert. Das Filtrat vom Bariumsulfatniederschlag zeigte noch hämolytische Wirkung.

Das bei der Hydrolyse ausgeschiedene Produkt stellte ein schwarzbraunes, in Wasser, Laugen und Alkohol unlösliches, leichtes Pulver dar. In warmem Essigester war es löslich. Es gelang nicht, ein eindeutiges Produkt daraus zu isolieren.

Trotzdem der Hydrolyseversuch uns keine greifbaren Ergebnisse lieferte, konnten wir, worüber weiter unten berichtet wird, zeigen, daß bei der Hydrolyse eine Zunahme der Glukose stattgefunden hatte. Eine Aufspaltung des Saponins muß demnach eingetreten sein.

Eine weitere Untersuchung des alkoholischen Extraktes auf Inhaltsstoffe zeitigte keine Resultate.

2. Der wässerige Auszug.

Die Gewinnung eines wässerigen Auszuges aus den Sheanüssen bereitete erhebliche experimentelle Schwierigkeiten. Diese wurden bei Aufarbeitungsversuchen so groß, daß wir von einer speziellen Untersuchung des wässerigen Auszuges abgesehen haben. Er diente uns aber zur quantitativen Bestimmung der Glukose und zur qualitativen Feststellung der anorganischen Ionen.

140 g entfettetes Sheanaufmehl wurden in einem Meßkolben mit Wasser auf 3 l aufgefüllt. Die Mischung wurde unter häufigem Umschütteln 5 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Dann wurden etwa 100 g Lösung abfiltriert. Der wässerige Auszug reagierte gegen Lackmus schwach sauer. Mit Bariumchlorid und Silber-

nitratlösung versetzt, gab er keine Fällungen. Mit Ammoniummolybdat und konz. Salpetersäure in üblicher Weise auf Phosphate geprüft, ergab sich eindeutig eine schwach positive Reaktion.

Zum Zwecke der quantitativen Bestimmung der Glukose wurden aus dem Meßkolben 1060 ccm Flüssigkeit abfiltriert. Aus dieser Menge wurden mit Hilfe von Bleiazetat die Gerbstoffe beseitigt. Nach dieser Operation verblieben noch 910 ccm Lösung. Der Verlust von 150 ccm erklärt sich aus der Unmöglichkeit, den Bleiniederschlag in einer erträglichen Zeit quantitativ abzusaugen. Diese 910 ccm Lösung wurden nun im Vakuum auf 195 ccm eingeeengt. Dieses Volumen wurde in drei gleiche Teile zu je 65 ccm geteilt.

In den ersten 65 ccm Lösung wurde die Glukose jodometrisch nach Schörl und Regenbogen⁸⁾ bestimmt. Sie wurden mit verdünnter Natronlauge genau neutralisiert, wobei ein Endvolumen von 103 ccm erhalten wurde.

Davon wurden für jede Bestimmung 10 ccm abpipettiert und genau nach Vorschrift mit der angegebenen Menge der Fehlingschen Lösung erhitzt. Nach Zugabe der KJ-Lösung wurde dann das ausgeschiedene Jod mit 0.1-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zurückfiltriert.

Dabei wurden verbraucht (Differenz zwischen Leer- und Hauptversuch):

1.	15.10 ccm 0.1-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,
2.	15.20 ccm 0.1-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,
Mittelwert	15.15 ccm 0.1-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Dieser Wert entspricht⁹⁾ 96.36 mg Cu oder 49.8 mg d-Glukose.

In 10 ccm der vorgelegten Lösung waren also 49.8 mg Glukose enthalten, in den dem ursprünglichen Volumen entsprechenden 103 ccm demnach 0.51 g.

Danach berechnet sich der Gehalt von 140 g fettfreiem Sheanußmehl an d-Glukose zu 5.04%, d. s. 3.60%, bezogen auf die fettfreien, oder 1.80%, bezogen auf die fetthaltigen Nüsse.

In den zweiten 65 ccm Lösung wurde die Glukose quantitativ als Phenylosazon bestimmt. Sie wurden auf dem Wasserbad auf etwa 30° ccm eingedampft. Dann wurden 6 g Phenylhydrazin und so viel Eisessig zugegeben, bis eben eine klare Lösung entstand. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad schied das Phenylosazon schon nach kurzer Zeit ab. Es wurde nach 1½stündigem Erhitzen abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und im Trockenschrank bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Erhalten wurden 1.04 g d-Glukosephenylosazon.

Da 359.18 g Phenylosazon 180.10 g d-Glukose entsprechen, waren in dem vorgelegten Volumen 0.52 g d-Glukose enthalten.

Danach berechnet sich der Gehalt von 140 g entfettetem Nußmehl an d-Glukose zu 5.41 g, d. s. 3.67%, bezogen auf die fettfreien, oder 1.83%, bezogen auf die fetthaltigen Nüsse.

⁸⁾ Handbuch der Lebensmittelchemie, Verlag Julius Springer, Berlin, Bd. II/2, 867.

⁹⁾ Ebenda Bd. II/2, Tabelle 868.

Wie schon oben erwähnt, tritt bei einer hydrolytischen Spaltung eines Saponins ein Zucker auf. Ist dieser im vorliegenden Falle Glukose, so muß der Gehalt einer hydrolytischen Lösung an Glukose höher sein als der oben gefundene.

Die letzten 65 ccm Lösung wurden daher mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und 10 g konz. Schwefelsäure hinzugefügt. Die Mischung wurde 4 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dann wurde mit verdünnter Natronlauge neutralisiert, wobei ein Endvolumen von 204 ccm erhalten wurde.

In je 10 ccm wurde der Gehalt an Glukose jodometrisch bestimmt. Dabei wurden verbraucht (Differenz zwischen Leer- und Hauptversuch):

1. 9.30 ccm 0.1-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,
 2. 9.40 ccm 0.1-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,
- Mittelwert 9.35 ccm 0.1-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Dieser Wert entspricht 59.50 mg Cu oder 30.10 mg Glukose.

In 10 ccm hydrolysierter Lösung waren also 30.10 mg d-Glukose enthalten, in den dem ursprünglichen Volumen entsprechenden 204 ccm demnach 0.61 g.

Der Gehalt an d-Glukose einer hydrolytischen Lösung war also um 0.1 g, d. s. 19.60% höher als der einer nicht hydrolysierten

Dieser Befund erbringt zugleich den Beweis, daß die Zuckerkomponente des Saponins Glukose enthält.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Als nicht lipoidartige Inhaltsstoffe der Sheanüsse haben wir mit Hilfe des alkoholischen Extraktes gefunden:

1. d-Quercit,
2. d-Glukose,
3. ein Saponin.

Über das Vorhandensein dieser Stoffe in den Sheanüssen war noch nichts bekannt.

Von dem d-Quercit haben wir verschiedene noch unbekanntes Derivate hergestellt, wovon besonders das gut kristallisierende und leicht zu reinigende Pentabenzoat zu seiner Charakterisierung geeignet ist.

Der Nachweis der d-Glukose wurde in bekannter Weise mit Hilfe des Phenylosazons bzw. des Diphenylhydrazons erbracht.

Die Anwesenheit eines Saponins wurde durch einen Hämolyseversuch bestätigt. Die Zuckerkomponente des Saponins ist Glukose, während über das Aglukon keine näheren Angaben gemacht werden konnten.

Mit Hilfe des wässrigen Auszuges haben wir eine quantitative Bestimmung der d-Glukose auf zweierlei Arten ausgeführt und dabei einen Mindestgehalt von durchschnittlich 1.8% freier d-Glukose in den Sheanüssen gefunden.