

5945.  
57946

Ueber das

# A m y g d a l i n

in den Fruchtkernen

der Kirschen, Pflaumen, Pfirsiche und Aepfel

und über den Blausäure liefernden Bestandtheil

der Faulbaumrinde und der Kirschlorbeerblätter.



Eine zur Erlangung der Würde eines

## Magisters der Pharmacie

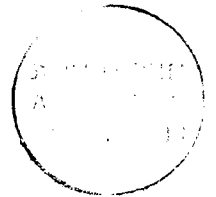
verfasste und mit Bewilligung der Hochverordneten medicin.

Facultät der Kaiserlichen Universität zu DORPAT zur

öffentlichen Vertheidigung bestimmte Abhandlung

von

Edward Lehmann.



Ordentliche Opponenten:

Mag. Masing. — Prof. Dr. Böhm. — Prof. Dr. Dragendorff.

Dorpat 1874.

Druck von H. Laakmann.

Gedruckt mit Genehmigung der medicinischen Facultät.  
Dorpat, den 29. Jan. 1874.  
(Nr. 26.)

Decan Boettcher.

Seinen theuren Eltern

GEWIDMET

*von Verfasser.*

Die erste Anregung zu vorliegender Arbeit lieferte die, von der medicinischen Facultät zu Dorpat für das Jahr 1873 gestellte Preisaufgabe: „Ist der Blausäure liefernde Bestandtheil der Kirschkerne der Faulbaumrinde und der Kirschlorbeerblätter Amygdalin, oder wodurch unterscheidet er sich von demselben“.

Durch recht befriedigende, im Verlaufe meiner Untersuchungen gewonnene Resultate, welche die, älterer Arbeiten über oben erwähnten Körper theils berichtigten, theils als irrthümliche erwiesen, zum Weiterforschen ermuntert, hielt ich zur Vervollständigung des erwähnten Thema's für sehr zweckdienlich, auch die Kerne der Aepfel, Pflaumen und Pfirsiche in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen.

Indem ich nun diese, ohne durch schöngesetzte Worte glänzen zu wollen, kurz und bündig abgefasst der Oeffentlichkeit übergebe, glaube ich nicht Unwesentliches zur Kenntniss des Amygdalin's der verschiedenen Pflanzen und zu der eines bisher unbekanntem organischen Körpers, des von mir benannten „Laurocerasin's“ beigetragen zu haben und darf mich wol der Hoffnung hingeben, dass diese meine Erstlingsarbeit auf dem Gebiete der Chemie, trotz der Mängel, die ihr anhaften eine geneigte Beurtheilung erfahren wird.

Es gereicht mir zur angenehmen Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Dragendorff für die in liebenswürdigster Weise gebotene Hilfe in Rath und That, welche ich während meiner Studienjahre sowol als besonders bei dieser Arbeit, kennen und schätzen gelernt, öffentlich meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

---

Das Amygdalin ist im Jahre 1830 von Robiquet und Bourton-Charlard<sup>1)</sup> in den bitteren Mandeln entdeckt worden. Doch erst durch die wirklich klassische Arbeit von Liebig und Woehler im Jahre 1835<sup>2)</sup>, wurde über die Natur dieses neuen organischen Körpers ein helles Licht verbreitet, und er als erstes Beispiel einer unter Bildung von Zucker zerfallenden Verbindung hingestellt. Nachdem die Bahn gebrochen worden, sind nun in langer, fast mit jedem Tage zunehmender Reihe, ähnliche organische Verbindungen, die Glycoside, theils neu entdeckt, theils in schon früher aufgefundenen organischen Körpern constatirt worden.

Man hat das Amygdalin nicht allein in den bitteren Mandeln, sondern auch in anderen Theilen der zu den Amygdaleen und deren nächsten Verwandten, den Drupaceen und den Pomaceen gehörenden Pflanzen, als sehr verbreitet, nachgewiesen. Man nimmt sogar an, dass es auch in Pflanzen, welche zu der Familie der Papilionaceen und der Lineen gehören, enthalten sei.

Ogleich nun aus diesen letzteren das Amygdalin noch nicht dargestellt ist, so ist man zu obiger Vermuthung veranlasst worden durch das Auftreten der Blausäure und des Bittermandelöles, dieser normalen Spaltungsproducte des Amygdalins durch Emulsin, in dem wässrigen Destillate gewisser Pflanzentheile aus den letztgenannten Familien. Genaueren Untersuchungen, die nicht ganz leicht sein werden, wird es vorbehalten bleiben diese Annahme zu bestätigen. Denn schon bei dem Versuche das Amygdalin aus den Pflanzentheilen der Amygdaleen darzustellen, hat man

<sup>1)</sup> Ann. Chim. et Phys. 44, 352. (1830).

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 22, 1. (1837).

dasselbe nicht immer als krystallinisches aufgefunden, sondern oft, und besonders aus den grüngefärbten Theilen, eine amorphe Masse erhalten, die zwar ebendieselben Spaltungsproducte, wie das krystallinische giebt, dennoch in gewissen Eigenschaften sich von demselben ganz bedeutend unterscheidet. Winckler hat für diesen unkrystallinischen Körper die Benennung «amorphes Amygdalin» eingeführt.

Zweck meiner Arbeit ist es, zu untersuchen, ob der Blausäure liefernde Bestandtheil der Kirschen-, Pflaumen-, Pfirsich- u. Apfelkerne, der Faulbaumrinde und der Kirschlorbeerblätter identisch ist mit dem Amygdalin der bitteren Mandeln, oder wodurch er sich von diesem unterscheidet.

Bevor ich die Resultate meiner Untersuchungen hier niederlege, will ich zum besseren Verständniss, ein kurzes Referat aller der über denselben Gegenstand bis jetzt gelieferten Arbeiten zusammenstellen, soweit sie für die meinige Bedeutung haben. Ich schliesse dann an, eine Besprechung derjenigen Methoden, die zur Darstellung benutzt worden sind.

#### VORKOMMEN.

Die Samen der bitteren Mandeln, die ergiebigste Quelle zur Gewinnung des krystallinischen Amygdalins, liefern dieses Glycosid, je nach der Darstellungsmethode, als wasserfreies, als vierfach gewässertes oder sechsfach gewässertes Amygdalin. Die Entdecker desselben, Robiquet und Bourtron-Charlard, stellten über die Entstehungsart des Amygdalins in den bitteren Mandeln die Meinung auf, dass durch die Einwirkung kochenden Alcohols auf die Bestandtheile des ätherischen Bittermandelöles ein sehr flüchtiges Princip zerstört, und dadurch das Amygdalin gebildet werde. Liebig und Woehler bewiesen nachher das Irrige derselben; die Fruchtkerne enthalten das Glycosid fertig gebildet und es wird nicht erst durch die Behandlung erzeugt.

Die Eigenschaften, Zersetzungen und Zusammensetzung des krystallinischen Amygdalins der bitteren Mandeln muss ich hier ausführlicher beschreiben, da dieselben, als Basis zur Vergleichung mit meinen Resultaten, unentbehrlich sind.

Amygdalin krystallisirt im zweigliedrigen System, ist farb- und geruchlos, schmeckt erst süß, dann bitter, reagirt neutral, wird durch

längeres Erhitzen auf 120° C. vom Wassergehalt befreit, schmilzt nach Woehler und Liebig <sup>1)</sup> bei 200° C. und erstarrt zur amorphen Masse, die bei erneuertem Erhitzen gegen 125 bis 130° C. schmilzt. Es zieht nach dem Trocknen mit Begierde 2 bis 3 1/2 % Wasser an, löst sich in 12 Theilen Wassers von 8 bis 12° C. in 904 Theilen Alcohol von 0,819 sp. Gew., in der Siedehitze in 11 Theilen. In Aether ist es unlöslich. Das Molecularrotationsvermögen des bei 45° C. über Kalk getrockneten Amygdalins beträgt nach Bouchardat <sup>2)</sup> 35,51° nach links. Beim Erhitzen schmilzt es zu einer wasserklaren Flüssigkeit, die sich dann bräunt; es verbrennt unter Entwicklung eines Geruches nach Caramel, später nach Weissdorn und thierisch brenzlichen Stoffen. Beim gelinden Erwärmen von wässrigem Amygdalin mit übermangansaurem Kali entfärbt sich die Lösung unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Amygdalin mit hellvioletter Farbe. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure werden kleine Mengen Bittermandelöl und Ameisensäure verflüchtigt. Die Lösung von Amygdalin in rauchender Salzsäure färbt sich beim Erwärmen gelb und braun und scheidet beim stärkeren Erhitzen schwarzbraune Humuskörper ab, während das Filtrat beim Verdunsten ein Gemenge von Huminsäure, Salmiak und Mandelsäure hinterlässt. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zerfällt das Amygdalin, ohne sich zu färben, leicht in Bittermandelöl, Zucker und Blausäure, nebenbei auch in Ameisensäure, welche nach Ludwig <sup>3)</sup> als secundäres Product anzusehen ist. Beim Kochen mit Kali oder Natronlauge wird das Glycosid unter Entwicklung von Ammoniak zerlegt. Als zweites Product bildet sich dabei Amygdalinsäure. Ebenso wirkt Kochen mit Barytwasser. In Berührung mit Emulsin der süßen Mandeln, oder mit Mandelmilch, wird das Amygdalin unter Bildung von Bittermandelöl, Blausäure und Rechtstraubenzucker zerlegt. Ausserdem werden hierbei andere Körper erzeugt, vielleicht durch Zersetzung der ersteren. Bierhefe vermag nach Schlossberger <sup>4)</sup> auf Amygdalin nicht zerlegend einzuwirken.

Elementaranalysen sind ausgeführt worden von Liebig und Woehler.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 41, 155. (1842).

<sup>2)</sup> Comp. rend. 19, (1174).

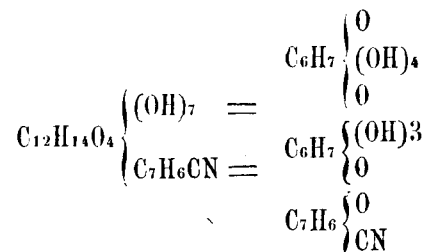
<sup>3)</sup> N. B. Archiv 82, 138 und 87, 273. (1855—56).

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 51, 211. (1844).

Sie fanden die Zusammensetzung des bei 120° C. getrockneten Amygdalins, in Procenten ausgedrückt, C<sub>51,54</sub> H<sub>6,00</sub> N<sub>3,06</sub> O<sub>39,40</sub>. Chiozza erhielt im Mittel C<sub>52,20</sub> H<sub>5,96</sub> N<sub>3,06</sub> O<sub>39,40</sub>. Varrentrapp und Will <sup>1)</sup> fanden 3,04% Stickstoff. Die empirische Formel für das Amygdalin ist demnach C<sub>40</sub> H<sub>27</sub> NO<sub>22</sub>. Es enthält nach Liebig und Woehler die Elemente der Blausäure, des Bittermandelöles und des Zuckers, oder nach Woehler <sup>2)</sup>, die Elemente von einem Atom Cyanbenzoyl C<sup>14</sup>H<sup>5</sup>,Cy und zwei Atomen Gummi.

Nach Piria <sup>3)</sup> kann es, als durch Vereinigung von 5 Atomgruppen gebildet, betrachtet werden, bei deren Paarung sich 8 Atome Wasser ausscheiden. C<sub>40</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>22</sub> + 8HO = C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub> + 2C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>12</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

H. Schiff giebt die Constitutionsformel für das Amygdalin abgekürzt, C = 12, O = 16,



und trägt damit Rechnung, erstens der Spaltung in Glycose und Hydrocyan-Benzaldehyd, zweitens der Beziehung zwischen Amygdalin und Amygdalinsäure, drittens der Bildung der Mandelsäure (Formobenzoylsäure) Liebigs <sup>4)</sup>.

Die Kirschenkerne sind untersucht worden von Geiseler <sup>5)</sup>, der aus denselben nur amorphes Amygdalin darstellen konnte. Dieses letztere lieferte bei der Spaltung mittelst Mandelemulsion ebensoviel Blausäure, als im gleichen Falle 2,1% krystallinisches liefern würde. Nebenbei erhielt er noch grüngelbtes, durch Aether ausgezogenes fettes Oel. Winckler wies in den Samen der Kirschen auch das Emulsin nach. Neuerdings hat O.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 39, 282. (1841).

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 66, 238. (1848).

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 96, 381. (1855).

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. et Pharm. 154, 337. (1870).

<sup>5)</sup> Repert. Pharm. 69, 289. (1840).

Michelson <sup>1)</sup>, in den Kirschsamern ebenfalls nur amorphes Amygdalin gefunden, welches er etwas eingehender, wie seine Vorgänger beschreibt. In wie weit seine Resultate mit den meinen übereinstimmen, oder von denselben abweichen, werde ich später anzuführen Gelegenheit haben.

Die Pfirsichkerne enthalten nach Geiseler <sup>2)</sup> gegen 3% krystallinisches Amygdalin und ein mit Aether ausziehbares, grüngelbtes, chlorophyllhaltiges, fettes Oel.

Die Kerne der Pflaumen enthalten nach Winckler <sup>3)</sup> krystallinisches Amygdalin, daneben aber einen besonderen Bitterstoff, welcher zuerst spreuartig und nachher trocken wird. Das amorphe Amygdalin liefert aber nach ihm mit Mandelemulsion kein blausäurehaltiges Destillat.

Ueber die sehr amygdalinreichen Samen der Aepfel habe ich zu meiner Ueberraschung nicht nur keine diesen Gehalt beweisende Untersuchung, sondern dazu noch eine kurze Notiz im Gmelin <sup>4)</sup> gefunden, dass gerade unter den Pomaceen Pyrus Malus kein blausäurehaltiges Destillat liefere. S. Henschen in Upsala <sup>5)</sup> hat nun wol im Jahre 1872 diese letztere Annahme als irrig widerlegt, doch ohne die Abscheidung des Amygdalins versucht zu haben.

Weit mehr Beachtung haben die Faulbaumrinde und die Kirschlorbeerblätter erfahren, hauptsächlich wol deshalb, weil sie, sowie die Faulbaumblüthen, seit langer Zeit practisch ausgenutzt werden. Man hat aber in den erstgenannten Pflanzentheilen nur das amorphe Amygdalin, neben anderen unwesentlichen Stoffen auffinden können. Solches geschah in den frischen Blättern von Prunus Lauro-Cerasus durch Winckler <sup>6)</sup>, welcher den Bitterstoff für eine dem Amygdalin analoge, Blausäure- und Benzoylwasserstoffhaltige Verbindung erklärte, die erst durch Emulsin in Amygdalin übergeführt wird und dann sich zersetzt. Denck <sup>7)</sup> erhielt kein krystallinisches, wol aber amorphes Amygdalin. Liebig und Woehler, und

<sup>1)</sup> Диссертация объ Амигдалинѣ. С.-Петербургъ, 1872.

<sup>2)</sup> Repert. Pharm. 69, 289. (1840).

<sup>3)</sup> Repert. 66, 327. (1839).

<sup>4)</sup> Gmelins Chemie 4 Aufl. B. 7, pag. 851. (1848).

<sup>5)</sup> N. Jahrb. f. Pharm. Juliheft. B. 38, 1,

<sup>6)</sup> Repert. 65, 14. (1839).

<sup>7)</sup> Repert. 45, 434. (1834).

Simon <sup>1)</sup>, Lepage <sup>2)</sup> ebenso. Simon beobachtete, dass beim Trocknen, bei + 20°C., die Blätter Blausäure abdunsten, welche letztere nach Winckler <sup>3)</sup> fertig in denselben sich vorfindet.

Das amorphe Amygdalin in der Rinde des Faulbaumes ist durch die Untersuchungen von Wicke <sup>4)</sup> nachgewiesen worden. Riegel <sup>5)</sup> giebt die Quantität des nach der Simon'schen Methode dargestellten amorphen Bitterstoffes in 6 Pfd. Rinde auf 79 Gran, also 0,2 pro Cent. an. Heumann, Winckler <sup>6)</sup>, Bergmann, fanden nur amorphes Amygdalin. Widtmann und Denck versuchten resultatlos nach Robiquet's Methode krystallinisches darzustellen. O. Michelson <sup>7)</sup> gewann nach seiner, von ihm angegebenen und später zu beschreibenden Methode auch nur amorphes Amygdalin.

Noch sei erwähnt, dass Wicke das wässrige Destillat der Rinde im December blausäurereicher, als früher im Jahre, während Heumann dagegen im März mehr, im October weniger amorphes Amygdalin fand. Dass die Faulbaumrinde, ähnlich wie die Kirschchlorbeerblätter, fertig gebildete Blausäure beim Trocknen verliert, hat, wie gesagt, Simon beobachtet.

#### DARSTELLUNGSMETHODE.

Die von Liebig und Woehler empfohlene Gewinnungsmethode des Amygdalins aus den bitteren Mandeln ist, wenn es sich um ein reines, schön krystallisiertes Präparat und um eine gute Ausbeute handelt, allen anderen vorzuziehen. Nach der Vorschrift sollen durch Auspressen entfettete bittere Mandeln zwei Mal durch Auskochen mit 94 bis 95% Alcohol extrahirt werden. In dieser Anwendung starken Weingeistes liegt hauptsächlich der Vortheil und das Zweckmässige dieser Methode, was

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 31, 263. (1839).

<sup>2)</sup> J. Chim. médic. 24, 365. (1848).

<sup>3)</sup> Buchner's Repert. 15, 1. (1827).

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 81, 241. (1852).

<sup>5)</sup> Jahrb. pr. Pharm. 4, 342.

<sup>6)</sup> Repert 17, 156. (1827).

<sup>7)</sup> Диссертация О. Михельсона. Объ Амигдалинѣ въ корѣ черемухи и сѣменахъ вишни. С.-Петербургъ. 1872.

ganz besonders hervorgehoben werden muss. Denn es wird durch Alcohol von dieser Stärke der in den Fruchtkernen stets vorhandene Zucker, welcher, wenn er das Amygdalin verunreinigt, sehr schwer zu entfernen ist, nicht nur in höchst geringer Menge aufgenommen, sondern der Alcohol schützt auch vor der Zersetzung bei dem nachherigen, längere Zeit andauernden Erhitzen der Amygdalinlösung. Ein weiteres Hauptmoment besteht in dem Herausfällen des Amygdalins aus seiner, vorher vom fetten Oele gereinigten und durch Abziehen der Hälfte oder  $\frac{5}{6}$  des Weingeistes concentrirten, Lösung mittelst Aether. Dieses Verfahren bezweckt eine bedeutendere Ausbeute, denn wendet man keinen Aether an, so bleibt beim Auskrystallisiren Amygdalin in der Mutterlauge gelöst. Dann auch soll Aether den erhaltenen Krystallbrei von allem noch anhaftenden fetten Oele befreien. Darauf weist schon Tromsdorff <sup>1)</sup> hin, indem er die Anwendung von Aether für unbedingt nothwendig erklärt. Schliesslich reinigt man das Amygdalin durch Umkrystallisiren aus absolutem Alcohol und erhält so gegen  $2\frac{1}{2}$  % vom Gewichte der angewandten Mandeln.

Bette <sup>2)</sup> benutzt zum Auskochen der entfetteten Bittermandelkleie schwächeren Weingeist, trennt die Auszüge nach dem Erkalten durch Abgessen und Filtriren möglichst vom fetten Oele, und bringt, nach Abdestilliren allen Weingeistes, den zurückbleibenden, mit schäumigen, öligen Massen bedeckten Rückstand auf ein Seihetuch. Die colirte wässrige concentrirte Amygdalinlösung scheidet nach 24 Stunden Krystalle aus, die, wie oben, aus Weingeist umkrystallisirt werden. Ebenso verfahren Winckler <sup>3)</sup> und Haenle <sup>4)</sup>. Obgleich die Anwendung des schwächeren Weingeistes und die Vermeidung des Aetherzusatzes, diese Methode weit weniger kostspielig erscheinen lassen, als die vorige, und dieselbe auch eine ganz befriedigende Ausbeute von gegen 2,2 % liefert, so ist doch die Unvollkommenheit derselben in allen den Fällen, in welchen es auf die Gewinnung der grösstmöglichen Menge des Amygdalins in Krystallen ankommt, durch eine Bemerkung Haenles characterisirt, die derselbe am Schlusse seiner Arbeit darüber hingeworfen. «Es bleibt

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 27, 224. (1838).

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 31, 211. (1839).

<sup>3)</sup> Repert. 65, 1. (1839).

<sup>4)</sup> Repert. 67, 387. (1840).

in der Mutterlauge ein, weder durch Aether, noch durch Ausziehen mit Weingeist, krystallinisch darstellbares Amygdalin zurück, das möglicher Weise an Zucker und Schleim fest gebunden ist».

Eine zweite von Liebig und Woehler <sup>1)</sup> angegebene Darstellungsart beruht auf der Eigenschaft des Amygdalins, durch Bierhefe nicht zerlegt zu werden. Man versetzt den, wie oben, durch kochenden Alcohol erhaltenen, durch Abdestilliren und Eindampfen bis zur Syrupconsistenz gebrachten Auszug der bitteren Mandeln mit einer genügenden Menge destillirten Wassers und Hefe. Nach Beendigung der Gährung wird wiederum zum Syrup verdunstet und durch Zusatz von Alcohol das Amygdalin fast vollständig gefällt. Auch könnte man das nach der Gährung erhaltene, bis zum Syrup eingedampfte Filtrat mit Weingeist auskochen und heiss filtriren. Nur leidet diese Methode, wie ersichtlich, ebenfalls an demselben Fehler, wie die von Bette angegebene, so dass Haenle, ganz bezeichnend dafür, den guten Rath ertheilt, die so erhaltene Mutterlauge, die amygdalinhaltig ist, durch Mandel-emulsion zu zerlegen, abzudestilliren und das gewonnene Product als Bittermandelwasser zu verwerthen.

Mir nun, der ich mit verhältnissmässig geringen Quantitäten von Material zu arbeiten gezwungen war, und deshalb besonders darauf meine Aufmerksamkeit zu lenken hatte, die ganze in dem Material vorhandene Amygdalinmenge und dazu noch rein zu gewinnen, konnte nur diejenige Darstellungsart Genüge leisten, welche, wie z. B. die erste von Liebig und Woehler, allen an eine brauchbare Methode zu stellenden Anforderungen am vollständigsten entsprach. Weshalb ich auch überall da, wo ich per analogiam krystallinisches Amygdalin vermuthen konnte, die obenerwähnte, mit einer, durch gleich zu definirende Umstände gebotenen Modification, mit vielem Erfolge benutzt habe. Es hätte nämlich die mechanische Trennung des fetten Oeles, von den mir zu Gebote stehenden kleinen Mengen von Fruchtkernen nicht gut, und dann auch nur unter Verlust an dem mir oft unersetzbaren Material, ausgeführt werden können. Deshalb zog ich es vor, das fette Oel aus den zerkleinerten Kernen durch Extrahiren mittelst kaltem Petroleumäther, welcher Amygdalin weder zu lösen, noch auch zersetzend auf dasselbe einzuwirken im Stande

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 24, 45. (1837).

ist, zu entziehen. Dieses Digeriren und Ausziehen wurde so lange wiederholt, als noch eine filtrirte Probe des abgelaufenen Petroleumäthers auf Wasser verdunstet eine Oelhaut gab. Die auf diese Weise vollständig entfetteten Samen wurden scharf getrocknet, nochmals verrieben, und nun ganz genau das Verfahren nach der Methode von Liebig und Woehler eingehalten. Ich erhielt so ausgezeichnet schön ausgebildete Krystalle von Amygdalin.

Das sogenannte amorphe Amygdalin stellt sich Winckler <sup>1)</sup> aus den Kirschlorbeerblättern folgendermassen dar: Die zerschnittenen Blätter werden mit Weingeist digerirt und dann ausgekocht, colirt, ausgepresst und der Weingeist abdestillirt. Dem Rückstande entzieht man Blättgrün durch Aether, Gerbstoff durch Fällen der Lösung mit salpetersaurem Bleioxyd, befreit das Filtrat durch schwefelsaures Natron vom Bleiüberschusse, lässt verdunsten und kocht den Rückstand mit absolutem Alcohol aus. Nach Verdunsten des Auszuges bleibt amorphes Amygdalin zurück, das aber noch etwas salpetersaures Natron enthält, welches beim nochmaligen Lösen in absolutem Alcohol zurückbleiben soll. Es wäre diese Methode sehr practisch, wenn man nur nicht befürchten müsste, dass bei der Entfernung des Gerbstoffes durch salpetersaures Blei und Fällen des Bleiüberschusses mittelst schwefelsauren Natrons, durch die Einwirkung dieser organischen Salze und des gebildeten, in der Amygdalinlösung auch beim Abdampfen bis zur Trockne bleibenden, salpetersauren Natrons, das, in den Pflanzentheilen doch möglicher Weise enthalten gewesene, krystallinische Amygdalin in die amorphe Form verändert werden könnte. Und dann kann auch das erhaltene Product von dem, in absolutem Alcohol nicht vollständig unlöslichen, salpetersauren Natron schwierig befreit werden.

Viel zweckmässiger finde ich das von Simon <sup>2)</sup> benutzte Verfahren, welcher die alcoholische Tinctur der getrockneten Blätter mit Bleioxyd schüttelt und das bleifreie, weingelbe Filtrat zur Trockne eindunstet. Nur müsste dabei nicht die weingeistige Tinctur, sondern eine kochend heisse Abkochung mit absolutem Alcohol benutzt werden, weil das Amygdalin in kaltem Alcohol viel weniger löslich ist als in siedendem und bei

<sup>1)</sup> Repert. 65, 1. (1839).

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 31, 263. (1839).

Anwendung absoluten Alcohols weniger fremde Stoffe es in die Lösung begleiten.

Die in letzter Zeit von O. Michelson angegebene Methode, aus der Faulbaumrinde das amorphe Amygdalin zu bereiten, besitzt, ob gleich ein, von dem Winckler'schen etwas abweichendes Verfahren dabei in Anwendung kommt, im Wesentlichen, vor dem letzterwähnten, keine Vorzüge, wird sogar durch den grossen Aetherverbrauch noch weniger empfehlenswerth. Die Grundzüge dieser Methode beruhen auf Extrahiren der chlorophyllhaltigen und anderer in Aether löslichen Substanzen der Rinde durch wasserfreien Aether, Auskochen der getrockneten Rinde mit 95% Weingeist, Fällen der Lösung mit essigsauerm Blei und Entfernen des Bleiüberschusses vermittelst Schwefelwasserstoff. Das bis zur Trockne eingedampfte Filtrat wird nochmals mit Aether von fetten Stoffen befreit und über concentrirter Schwefelsäure unter der Luftpumpe getrocknet. Zu tadeln ist schon das Eindampfen dieser, freie Essigsäure haltenden, Flüssigkeit.

Die Aufgabe aus den grüngefärbten, chlorophyllhaltigen Pflanzentheilen, wie es die Kirschchlorbeerblätter und die Faulbaumrinde sind, ein so wenig, als nur möglich verändertes und reines Amygdalin darzustellen, glaubte ich in der Art lösen zu können, dass ich die obengenannten Pflanzentheile mit absolutem Alcohol mehrere Male auskochte, um einen je weingeistreicheren, desto zuckerärmeren Auszug zu gewinnen. Den siedend heiss filtrirten Abkochungen versuchte ich, durch einen auf alkoholische Amygdalinlösung gar nicht zersetzend einwirkenden Körper, allen Gerbstoff zu entziehen. Und als solchen indifferenten Körper glaubte ich das frischgefällte Bleioxydhydrat ansehen zu dürfen. Durch mehrwöchentliche Einwirkung des letzteren auf obige Lösung bei Zimmertemperatur wird nicht nur aller Gerbstoff an Blei gebunden, sondern auch das Chlorophyll aus der Lösung abgeschieden; so dass nach Erwärmen des Gemisches (um das möglicher Weise abgeschiedene Amygdalin zu lösen) und nach Abfiltriren von Bleioxyd und den anderen Bleiverbindungen, aus dem weingelben Filtrate das Amygdalin durch Zusatz von wasserfreiem Aether ausgefällt werden konnte. Da es mir aber, trotz der hier angewandten Vorsichtsmassregeln, um Zersetzung vorzubeugen, doch nicht gelang krystallinisches Amygdalin nach dieser Methode zu erhalten, sondern nur eine amorphe Masse resultirte, so suchte ich den experimen-

tellen Beweis zu liefern, dass nicht die Anwendung des Bleioxydhydrates das Misslingen verursachte, sondern es von der chemischen oder physikalischen Constitution des Bitterstoffes abhängt, ob man ihn in krystallinischer oder in amorpher Form erhält.

Es wurden zu dem Zwecke zerstoßene und entfettete bittere Mandeln mit Alcohol ausgekocht, heiss filtrirt und das Filtrat mit Bleioxydhydrat während mehrerer Stunden gekocht, das Gemisch unter Umschütteln 8 Tage digerirt, darnach heiss filtrirt und die concentrirte weingeistige Lösung mit Aether versetzt, wodurch vollständig reines, unverändertes Amygdalin als weisse Krystallmasse sich abschied. Im Gegensatze dazu stellte ich einen Versuch an, um zu ermitteln, ob vielleicht nach der ersten Methode von Liebig und Woehler, also unter Vermeidung des Bleioxydhydrates, aus den grüngefärbten Pflanzentheilen Amygdalin krystallinisch erhalten werden könne. Indem ich eine alkoholische Abkochung der Faulbaumrinde, siedend heiss filtrirt und durch Abdampfen concentrirt, mit Aether fällte, erhielt ich wiederum, doch nur amorphes und zwar noch sehr unreines Amygdalin. Ich werde nun später zeigen, dass es zwar gelang dasselbe weiter zu reinigen und auf diesem Wege einen Bitterstoff zu gewinnen, welcher dem, nach der von mir modificirten Methode Simon's dargestellten gleich kam, ich bemerke aber sogleich hier, dass es auf keine Weise möglich war letzteren Bitterstoff krystallisirt zu erhalten.

### Resultate meiner Untersuchungen.

#### I. AMYGDALIN AUS DEN KIRSCHEN-, PFLAUMEN-, PFIRSICH- UND APFELKERNEN.

Durch die gefällige Vermittelung des Hrn. Apotheker Köhler in Dorpat, erhielt ich 3 Kilogr. *Kirschensteine* aus Hamburg zugesandt, welche, dem äusseren Aussehen nach zu urtheilen, die Ausbeute mehrjähriger Sammlungen sein mussten. Nach der ziemlich mühsamen Arbeit des Aufklopfens gewann ich 315 Grm., zum allergrösten Theil noch wohlhaltener Samen, die etwas getrocknet, dann zu einem feinen Mehle zerrieben, nach der oben von mir beschriebenen Methoden behandelt, einen

vollkommen farblosen Krystallbrei gaben, der aus absolutem Alcohol umkrystallisirt, getrocknet, an Gewicht 2,57 Gr. ausmachte, entsprechend 0,82%.

Ganz ähnlich wurde mit den *Pflaumensteinen* verfahren, die ich aus der hierortsbefindlichen Samenhandlung des Hrn. Daugull erhalten. 1 Kilogr. dieser, wol über ein Jahr alten Steine, lieferte 100 Gr. meist ausgetrockneter Kerne. Die daraus dargestellten, über concentrirter Schwefelsäure getrockneten Amygdalinkrystalle ergaben als Ausbeute 0,96 Gr., gleich 0,96%.

350 Gr. im vorigen Herbste gesammelter noch sehr fleischiger *Apfelkerne*, die aus derselben Quelle wie die Pflaumensteine bezogen worden waren, gaben, zerkleinert, entfettet, mit Alcohol ausgekocht, eine grüngelb gefärbte Lösung. Der darin enthaltene Farbstoff, welcher entschieden den ziemlich dicken, schwarzbraunen Samenschalen entstammte, löste sich aber vollständig in Aether, so dass doch reine und farblose Amygdalinkrystalle erhalten werden konnten. Ihr Gewicht betrug 2,1 Gr. gleich 0,6%.

208 Gr. diesjähriger *Pfirsichkerne*, welche mir aus dem Auslande mitgebracht wurden, gaben 14 Gr. Samen, aus denen 0,33 Gr. krystallinisches Amygdalin resultirte, entsprechend 2,35%.

Dass Geiseler und nachher Michelson aus den Kirschkernen, nur amorphes Amygdalin darstellen konnten, ist auffallend und nur begreiflich, wenn man die Schuld der von denselben benutzten Methoden beimisst. Geiseler hat schwachen Weingeist zum Kochen angewandt, und darn ist es schon möglich, dass der grosse Zuckergehalt der Lösung und das Abdampfen des Amygdalins bis zur Trockne zu diesem Resultate führte. Uebrigens kann, wie Versuche gelehrt haben, auch dann noch durch Auskochen der zuckerhaltigen Amygdalinmasse mit absolutem Alcohol und Fällen durch Aether, das Glycosid in Krystallen erhalten werden. Michelson hat seine oben genau beschriebene Methode, welche, wenn überhaupt, mehr zur Darstellung des Bitterstoffes aus grügefärbten Pflanzentheilen passend ist, ohne weiteres auch zur Gewinnung des Amygdalins aus den Kirschkernen benutzt. Sein hierdurch erhaltenes Resultat scheint mir am Besten das Unzweckmässige dieser Methode zu illustriren.

Da Winckler <sup>1)</sup> die Möglichkeit hinstellt, dass ganz frische Mandeln

<sup>1)</sup> Repert. 65, 15. (1839).

kein fertig gebildetes Amygdalin enthalten, weil aus solchen keine Krystalle gewonnen wurden, könnte der Einwurf gemacht werden, dass bei obigen Untersuchungen vielleicht ebenfalls ganz frische Kirschkerne genommen worden sind. Aber auch dieser kann leicht widerlegt werden, denn Winckler nimmt an, dass ganz frische Mandeln gar kein Amygdalin enthalten, während doch Geiseler und Michelson immerhin Amygdalin, wenn auch nur amorphes, gefunden haben. Dann habe ich mit Kernen selbstgepflückter Kirschen Versuche angestellt und immer krystallinisches Amygdalin in ihnen gefunden. Interessant wäre es, den Winckler'schen Versuch nochmals auszuführen, um seine Behauptung zu bewahrheiten. Mir standen leider keine ganz frischen Mandeln zu Gebote.

In den Pflaumenkernen will Winckler <sup>1)</sup>, neben krystallinischem Amygdalin, einen besonderen Bitterstoff gefunden haben, der erst syrupartig, dann trocken krystallinisch wird, die Reactionen des amorphen Amygdalins zeigt, trotzdem aber mit Mandelemulsion kein blausäurehaltiges Destillat giebt. Da mir nun, bei Bearbeitung der Pflaumensamen, ungeachtet der grössten Aufmerksamkeit, kein ähnlicher Stoff unter die Hände gerathen ist, so muss ich die Behauptung wagen, dass Winckler's Bitterstoff einfach Zuckersyrup, mit darin gelösten Mengen krystallinischen Amygdalins, gewesen ist. Man erinnere sich nur an die von ihm benutzte Methode, sowie an Haenle's Ausspruch über die schwierige Krystallisirbarkeit des Amygdalins in sehr zuckerreichen, wässrigen Lösungen und man wird meine oben aufgestellte Annahme gerechtfertigt finden.

## II. AMYGDALIN AUS DER FAULBAUMRINDE UND DEN KIRSCHLORBEERBLÄTTERN.

Faulbaumrinde, die ich Ende Mai 1872 aus der Umgegend Dorpats von jungen, höchstens 3- bis 4-jährigen Aesten selbst sammelte, um jeder möglichen Verwechslung mit den Rinden von *Rhamnus frangula*, *Sorbus aucuparia*, *Alnus* etc. vorzubeugen, wurde, sowol frisch als auch getrocknet, nach der von mir angegebenen Modification der Simonschen Methode auf Amygdalin verarbeitet, und dabei die Erfahrung gemacht, dass der Bitterstoff aus der getrockneten Rinde viel leichter rein darzustellen ist. Dieses wird erklärlich, wenn man bedenkt, dass der aus obiger

<sup>1)</sup> Repert. 66, 327. (1839).

trockner Rinde bereitete alcoholische, kochende Auszug, bei Abwesenheit grösserer Quantitäten Feuchtigkeit, nur sehr geringe Mengen des in der Rinde enthaltenen amorphen Zuckers aufnehmen kann und deshalb das durch Fällen mit Aether gewonnene Produkt nur noch einmal mit absolutem Alcohol ausgekocht zu werden braucht, um ein von Zucker fast freies amorphes Amygdalin zu liefern. Da dieses letztere, auch nach mehrmonatlichem Stehen über concentrirter Schwefelsäure unter der Luftpumpe, nicht ganz trocken erhalten werden kann, so ist es nur möglich den ungefähren Procentgehalt des letzteren anzugeben. 2 Kilogr. Rinde gaben 14,3 Gr. also gegen 0,7<sup>o</sup>/. Um über die Angabe Heumann's, dass die Rinde im Frühjahr (März) mehr als im Herbste (October) amorphes Amygdalin enthalte, mir Gewissheit zu verschaffen, sammelte ich ebenfalls Anfangs December eine zweite Portion Rinde, verarbeitete sie und kann nur Heumanns Auspruch bestätigen. Die durch Wicke gefundenen Resultate <sup>1)</sup> stehen mit Heumanns und den meinigen nur scheinbar im Widerspruche, denn Wicke hat nicht allein die Rinde, sondern auch die Knospen und wahrscheinlich wol auch die Früchte, in denen ja krystallinisches Amygdalin aufgefunden, welches dort in grösserer Menge aufgespeichert ist, der Destillation unterworfen, und so natürlich im Spätherbst ein blausäurereicheres Destillat, als früher im Jahre gewonnen. Uebrigens ist ja auch schon längst bewiesen, dass sich aus der Blausäuremenge in solchen Destillaten kein Rückschluss auf die vorhanden gewesene Menge Amygdalin machen lässt, weil wegen Leichtzersetzbarkeit der ersteren, stets ein geringerer oder grösserer Verlust vorkommt, der sich durchaus nicht vermeiden lässt.

Die Kirschlorbeerblätter, die in den Ostseeprovinzen nur in Treibhäusern cultivirt werden und deshalb in genügender Quantität für mich sehr schwierig zu erlangen gewesen wären, sind im letzten Sommer für mich aus dem Schwetzingen Schlossgarten besorgt worden. Nur dadurch wurde es mir möglich, meine Untersuchungen auch auf diese Blätter ausdehnen zu können. Bei der Bearbeitung derselben beobachtete ich, dass ebenso wie bei der Faulbaumrinde, der von den Auszügen abdestillirte Weingeist einen starken Geruch zeigte, welcher nicht vollständig mit dem des Bittermandelöles Aehnlichkeit besitzt, sondern für jedes der beiden

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 81, 241. (1852).

Pflanzentheile einen besonderen, charakteristischen Nebengeruch aufwies. Durch empfindliche Reagentien konnte freie Blausäure im Destillat nachgewiesen werden, weshalb Wincklers und Simons Ansicht, dass die obengenannten Pflanzentheile kleine Mengen fertig darin enthaltener Blausäure abdunsten, begründet erscheint. Die Quantität des ganz ähnlich, wie bei der Faulbaumrinde angegeben worden, dargestellten nicht ganz trocknen amorphen Bitterstoffes, betrug aus 1 Kilogr. frischer Blätter 13,85 Gr., also gegen 1,38<sup>o</sup>/%.

### III. EIGENSCHAFTEN, SPALTUNG, ZERSETZUNG UND ZUSAMMENSETZUNG

des von mir aus den Fruchtkernen krystallinisch dargestellten Amygdalins.

Das aus den Kirschen, Pflaumen, Pfirsich und Apfeln gewonnene Amygdalin krystallisirte aus absolutem Alcohol in warzenförmigen Gruppen, die aus concentrisch angeordneten, perlglänzenden Schuppen bestanden. Diese letzteren zeigten, unter der Loupe betrachtet, die dem Amygdalin aus bitteren Mandeln entsprechende Krystallform des zweigliedrigen Systems. Auch in dem anfangs faden, nachher bitterlichen Geschmack und in der Geruchlosigkeit stimmte es vollkommen mit dem Mandelamygdalin überein. Es schmilzt bei einer Temperatur, die etwas 125° C. übersteigt, zu einer amorphen hellgelben Masse. Dieses letztere Verhalten weicht in etwas von dem von Woehler <sup>1)</sup> für das Amygdalin der bitteren Mandeln angegebenen ab; der Schmelzpunkt des letzteren liegt nach diesem Autor bei 200° C. und erst bei erneutem Erhitzen bei 125 bis 130° C. Doch glaube ich, dass Woehler krystallwasserhaltiges Amygdalin gemeint hat, während das von mir dargestellte, wie sich aus den Trockenbestimmungen und der Elementaranalyse weiter unten ergeben wird, wasserfreies ist. In letzter Zeit ausgeführte Versuche mit wasserfreiem Amygdalin der bitteren Mandeln ergaben, dass sein Schmelzpunkt, analog dem aus den obengenannten Kernen bei 125° C. liegt. Beim Trocknen über concentrirter Schwefelsäure sowol, als auch bei 120° C. war nur ein höchst geringer Gewichtsverlust zu constatiren. Selbstverständlich konnte es, da aus absolutem Alcohol auskrystallisirt, nur wasserfrei sein. Bei

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 41, 155. (1842).

stärkerem Erhitzen schmilzt es erst, dann bräunt sich die Flüssigkeit und verbrennt zuletzt unter starkem Aufblühen der Masse und Verbreiten eines Geruches zuerst nach Caramel, dann nach gebrannten Federn, ohne Rückstand. Beim Erwärmen mit einer Lösung von übermangansaurem Kali, wird letztere unter Reduction entfärbt. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, löst es sich darin mit hellviolettrother Farbe, die nachher in hellgelb übergeht, ohne Schwärzung auf. Durch frisch bereitete Emulsion süßer Mandeln wurde es schon in der Kälte, schneller noch beim Erwärmen auf 40° C., in Blausäure, Bittermandelöl und Zucker zerlegt. Mit Barytwasser gekocht, entwickelte sich Ammoniak und in der Flüssigkeit bleibt amygdalinsaurer Baryt. Die Zersetzung geht so vollständig von Statten, dass, wenn man das entwickelte Ammoniakgas in Salzsäure auffängt und bestimmt, man es zur quantitativen Nachweisung des Stickstoffes im Amygdalin benutzen kann. Das Rotationsvermögen konnte nicht untersucht werden, da ich die gewonnene Amygdalinmenge zu der Elementaranalyse aufbewahren musste.

Diese letztere lieferte folgende Resultate.

- I. 0,3462 Gr. bei 120° C. getrockneten Amygdalins der Kirschkern  
gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd im Sauerstoffgase  
0,6665 Gr. Kohlensäure = 192,52% CO<sub>2</sub> = 52,5% C.  
0,1841 » Wasser = 53,18% HO = 5,91% H.
- II. 0,412 Gr. Amygdalin d. K. gaben  
0,793 » CO<sub>2</sub> = 192,48% CO<sub>2</sub> = 52,49% C.  
0,2191 » HO = 53,18% HO = 5,91% H.
- I. 0,31 Gr. Amygdalins aus den Pflaumensteinen gaben  
0,5969 Gr. CO<sub>2</sub> = 192,55% CO<sub>2</sub> = 52,5% C.  
0,1642 » HO = 52,97% HO = 5,88% H.
- II. 0,286 Gr. A. d. Pfl.  
0,550 » CO<sub>2</sub> = 192,31% CO<sub>2</sub> = 52,45% C.  
0,152 » HO = 53,14% HO = 5,9% H.
- I. 0,36 Gr. Amygdalin aus den Apfelkernen gaben  
0,6929 Gr. CO<sub>2</sub> = 192,475% CO<sub>2</sub> = 52,44% C.  
0,1916 » HO = 53,22% HO = 5,91% H.

- II. 0,3241 Gr. A. den Apf.  
0,6238 » CO<sub>2</sub> = 192,471% CO<sub>2</sub> = 52,49% C.  
0,172 Gr. HO = 53,1% HO = 5,9% H.

Amygdalin wurde mit Natronkalk verbrannt, das entwickelte Ammoniakgas in Salzsäure von 1,13 sp. Gew. aufgefangen, mit Platinchlorid versetzt, verdampft, der Rückstand mit Aetheralcohol ausgewaschen, gegläht, gewogen und aus der erhaltenen Gewichtsmenge des metallischen Platines der Stickstoffgehalt berechnet.

- I. 0,39 Gr. Amygdalin der Kirschenkerne gaben  
0,0843 Gr. Platin = 21,605% Pt. = 3,06% N.
- II. 0,53 Gr. A. P. K. =  
0,1139 Gr. Platin = 21,5% Pt. = 3,044% N.
- I. 0,321 Gr. Amygdalin der Pflaumenkerne lieferten  
0,0692 Gr. Platin = 21,56% Pt. = 3,053% Stickstoff.
- I. 0,42 Gr. Amygdalin der Apfelkerne gaben  
0,091 Gr. Platin = 21,67% Pt. = 3,068% N.  
Im Mittel 192,53% CO<sub>2</sub> — 53,2% HO — 21,64% Platin.  
Entsprechend 52,5% C. — 5,9% H — 3,06% N.

Mit dem Amygdalin aus den Pfirsichkernen wurden nur die obenangewendeten Versuche ausgeführt; zu einer Analyse langte die gewonnene Quantität nicht.

Aus obigen Zahlen berechnet sich für die genannten 3 Amygdalinproben die Formel C<sub>40</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>22</sub>, also wasserfreies Amygdalin.

O. Michelson giebt dagegen für sein, aus den Kirschkernen dargestelltes, amorphes Amygdalin folgende Eigenschaften an: Glasartig, hellbraun, ohne die geringste Spur von Krystallisation, geruchlos von süßlichem Geschmacke. Er stellt, als Resultat einer ausgeführten Analyse, die Formel C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>12</sub> <sup>1)</sup> auf. Es unterscheidet sich also vom Amygdalin aus den bitteren Mandeln durch ein Mehr von HO (Hydroxyl). Michelson meint aber gleich darauf, dass dieses möglicher Weise dadurch sich erklären lasse, dass er sein Präparat nicht habe wasserfrei erhalten können. Nun ist es mir aber unbegreiflich, wie dieser Wassergehalt mit dem

<sup>1)</sup> C = 12.

Ueberschuss des Hydroxyles in der Formel seines Amygdalins zusammenhängen kann. Oder ist es etwa ein Druckfehler und sollte hier statt HO, H<sub>2</sub>O zu setzen sein? Dann aber müsste die Formel C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>12</sub> geschrieben werden. Trotzdem ergibt sich aus den angeführten Daten seiner Elementaranalyse doch nur die Formel C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>12</sub>. Weiter giebt er an, dass bei der Spaltung seines Amygdalines durch selbst bereitetes Emulsin, und Abdestilliren der Blausäure und des Benzoylwasserstoffes, im Rückstande neben Zucker, noch eine Säure enthalten sei, die wegen ihrer amorphen Form mit der Amygdalinsäure, wegen ihrer Löslichkeit in Aether mit der Mandelsäure, Aehnlichkeit besitzt. Mir will es doch scheinen, dass nur einfache Milchsäure, die sich bei der Gährung gebildet hat, diese seltsame Behauptung veranlasst hat. Leider konnte ich dieses letztere, wegen Mangel an Material nicht durch einen Controllversuch beweisen.

#### IV. EIGENSCHAFTEN, ZERSETZUNG, SPALTUNG UND ZUSAMMENSETZUNG des sogenannten amorphen Amygdalins aus der Rinde des FAULBAUMES UND DER KIRSCHLOBBEERBLÄTTER.

Da sich das amorphe Amygdalin der Faulbaumrinde und das aus den Kirschlobbeerblättern gewonnene, in ihren Eigenschaften sowol, als auch in den Zersetzungsproducten, einander vollständig ähnlich verhalten, so will ich sie der Kürze halber zugleich abhandeln.

Durch Behandeln mit frisch ausgeglühter Thierkohle ist der Bitterstoff nicht völlig zu entfärben. Er stellt, wenn bei gewöhnlicher Temperatur unter der Luftpumpe über concentrirter Schwefelsäure eingetrocknet, eine hellgelbliche, durchsichtige, glasglänzende, spröde, harzähnliche, amorphe Masse dar, die beim Erhitzen bis auf 100° C. ihre Farbe in dunkelbraun ändert. In kochendem absolutem Alcohol gelöst und mit wasserfreiem Aether gefällt, scheidet es sich als weisse, flockige Masse aus, die unter dem Microscope betrachtet, sich als aus nichtkrystallinischen Körnchen bestehend erweist. Aber nur so lange dieselben von wasserfreiem Alcohol oder Glycerin umgeben sind, lassen sich die Körnchen aufbewahren. Sobald man aber dieselben von den obengenannten Vehikeln zu trennen versucht, zerfliessen sie, durch Absorption der atmosphärischen Feuchtigkeit, in wenigen Minuten zu einer gelblichen Masse. Diese

enorme Hygroscopicität verursacht es ebenfalls, dass man das sogenannte amorphe Amygdalin, auch nach mehrmonatlichem Stehenlassen unter der Luftpumpe, niemals wasserfrei, ja sogar nach längerem Erhitzen bis auf 110° C., nur als sehr wasserarmes Präparat erhalten kann. Der Geschmack des Bitterstoffes ist eigenthümlich, stark und rein bitter, dem Salicin ähnlich. Es ist geruchlos, löst sich in Wasser in jedem Verhältnisse, in kaltem Alcohol etwas schwer, in kochendem leicht und gar nicht in Aether. Es ist linksdrehend. In nicht völlig farbloser Lösung wurde der Drehungswinkel  $[\alpha]_D = 23,4$  beobachtet. Obgleich es nur im amorphen Zustande gewonnen worden ist, so besitzt es doch die Eigenthümlichkeit durch Pergamentpapier, wie ein Krystalloid, leicht zu diffundiren. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, löst er sich darin mit dunkelbraunvioletter Farbe, die nach einiger Zeit in bräunlichgelb übergeht. Mit frisch bereiteter Emulsion süsser Mandeln verrieben, tritt die Zersetzung und die Entwicklung der Blausäure und des Bittermandelöles viel später ein, als dieses bei dem krystallinischen Amygdalin der Fall ist, wie schon Winckler ganz richtig beobachtet hat. Mit Barytwasser gekocht, entwickelt es Ammoniak und es restirt amygdalinsaurer Baryt, welcher aber wie Winckler <sup>1)</sup> und Simon <sup>2)</sup> ebenfalls anführen, viel länger schmierig bleibt und nur schwer völlig auszutrocknen ist. Beim Erhitzen auf einem Platinbleche schmilzt der Bitterstoff zuerst, dann bräunt und schwärzt er sich, bläht sich sehr bedeutend auf, stösst einen starken Dampf aus, und verbrennt zuletzt unter Verbreitung des bekannten Geruches von Caramel und des aller stickstoffhaltigen Substanzen.

Die Elementaranalyse des amorphen Bitterstoffes aus der Faulbaumrinde ergab bei 0,47% Aschengehalt, in

I. 0,617 Gr. Substanz:

0,958 » Kohlensäure = 154,9% CO<sub>2</sub> = 42,24% C.

0,3825 » Wasser = 62,0% HO = 6,88% H.

II. 0,590 Gr. Substanz:

0,912 » CO<sub>2</sub> = 154,5% CO<sub>2</sub> = 42,14% C.

0,367 » HO = 62,3% HO = 6,92% H.

<sup>1)</sup> Repert. 65, 1. (1839).

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 31, 263. (1839).

Mit Natronkalk verbrannt und den Stickstoff aus dem bestimmten Platinmetallgehalte berechnet, ergab für den Bitterstoff aus der F. in

I. 0,570 Gr. Substanz:

0,0507 Pt. = 8,91% Platin = 1,26% Stickstoff.

II. 0,584 Gr. Substanz:

0,0528 » Platin = 9,042% Pt. = 1,28% N.

0,761 Gr. des amorphen Bitterstoffes aus der Faulbaumrinde mit gesättigter, wässriger Lösung von Barythydrat, in einem eigens zu diesem Zwecke construirten Apparate, so lange gekocht, bis aller Stickstoff als Ammoniakgas ausgetrieben worden, das Ammoniakgas in Salzsäure von 1,13% G. aufgefangen und wie gewöhnlich bestimmt, ergaben

0,0668 Gr. Platinmetall = 0,00936 N = 1,23% N.

Durch die, nach dem Austrreiben des Ammoniaks, im Rückstande verbleibende Flüssigkeit wurde nun gewaschenes Kohlendioxidgas hindurchgeleitet und die Lösung aufgekocht, um gebildeten doppelkohlen-sauren Baryt zu einfach kohlen-sauren zu zerlegen. Die wässrige Lösung von amygdalinsaurem Baryt wurde nun vom unlöslichen kohlen-sauren Baryt abfiltrirt und daraus der Baryt durch Zusatz einer überschüssigen Menge verdünnter Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt herausgefällt. Dieser letztere, auf ein gewogenes Filter gesammelt, ausgewaschen, bei 110° C. getrocknet und gewogen, ergab an Gewicht 0,1595 Gr.

Der amorphe Bitterstoff aus den Kirschchlorbeerblättern mit Kupferoxyd im Sauerstoffgasstrom verbrannt, gab bei 0,40% Asche in

I. 0,631 Gr. Substanz:

1,0785 Gr. Kohlensäure = 170,92% CO<sub>2</sub> = 46,60% C.

0,3690 » Wasser = 58,5% HO = 6,5% H.

II. 0,8805 Gr. Substanz:

1,51 Gr. CO<sub>2</sub> = 171,8% CO<sub>2</sub> = 46,8% C.

0,52 » HO = 60,0% HO = 6,6% H.

Mit Natronkalk verbrannt

I. 0,645 Gr. Substanz ergaben:

0,0628 » Platin = 0,0089 Gr. N. = 1,38% N.

II. 0,801 Gr. Substanz:

0,0786 Platin = 0,01113 Gr. N. = 1,39% N.

Mit Barytwasser gekocht:

0,893 Gr. Substanz gaben:

0,0893 » Platin = 0,01264 Gr. Stickstoff = 1,4% N.

und

0,2113 Gr. schwefelsauren Baryt.

Die hier analysirten Bitterstoffe sind nach der modificirten Simon-schen Methode dargestellt worden.

Für das sogenannte amorphe Amygdalin aus der Faulbaumrinde ist, nach obigen Zahlen, die procentische Zusammensetzung im Mittel

Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff.
42,1	6,85	1,27

Die Formel C<sub>80</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>71</sub> fordert:

Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff.
42,105	6,84	1,228

Für das sogenannte amorphe Amygdalin aus den Kirschchlorbeerblättern erhält man als Mittel seiner procentischer Zusammensetzung:

Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff
46,7	6,55	1,38

Die Formel C<sub>80</sub>H<sub>67</sub>NO<sub>60</sub> verlangt

Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff
46,11	6,43	1,35

Es fällt nun, wenn man die oben für das sogenannte amorphe Amygdalin, sowol der Faulbaumrinde, als auch der Kirschchlorbeerblätter, aufgestellten Formeln einer genaueren Betrachtung unterwirft, sogleich auf, dass, wenn man vorläufig von dem Wasserstoff und Sauerstoffgehalt abstrahirt, der Kohlenstoff und Stickstoffgehalt in einem ganz eigenthümlichen Verhältniss zu einander stehen. In dem sogenannten amorphen Amygdalin kommen auf 80 Kohlenstoff 1 Stickstoff, während in dem krystallinischen 40 C auf 1 N enthalten sind. Also im amorphen nur einhalb Mal so viel Stickstoff, als im krystallinischen. Betrachtet man weiter die Resultate, die beim Kochen des amorphen Bitterstoffes mit Barytwasser erhalten worden sind, so findet man ebenfalls, dass nur eine halb so grosse Quantität N als Ammoniak ausgetrieben wird, als aus

einer gleich grossen Menge krystallinischen Amygdalins. Geht man noch weiter, so findet man, dass sich das sogenannte amorphe Amygdalin bei jenem Kochen mit Barytwasser spaltet in einem Aequivalent Ammoniak und zwei Aequivalente amygdalinsauren Baryts  $2(C_{40}H_{26}O_{24}BaO)$ , während sich das Amygdalin der bitteren Mandeln bei gleicher Behandlung in 1 Aequiv.  $NH_3$  und 1 Aequiv. amygdalinsauren Baryts zerlegt.

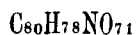
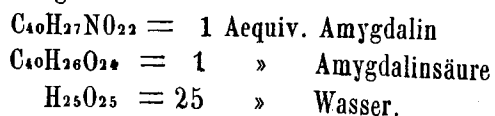
Der Beweis für meine obige Behauptung kann ganz deutlich aus den angeführten Analysen geschöpft werden.

Wenn man nämlich von den geringen Fehlerquellen, die bei der Bestimmung des amygdalinsauren Baryts als schwefelsauren Baryt unvermeidlich sind, absieht, und nun eine der oben ausgeführten Analysen, z. B. die des amorphen Amygdalins der Kirschchlorbeerblätter, ausrechnet, so findet man da 0,01264 Gr. Stickstoff, welcher in Form von Ammoniak ausgetreten ist. In dem Rückstande ist 0,2113 Gr. schwefelsaurer Baryt bestimmt worden. Wenn nun aber die Spaltung so vor sich gegangen wäre, dass auf ein Aeq.  $NH_3$  nur ein Aeq. amygdalinsauren Baryt entstanden wäre, so müsste nur 0,105 Gr.  $BaOSO_3$  gefunden werden, also die Hälfte von dem wirklich bestimmten.

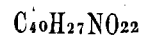
Dieses Verhalten kann nur so erklärt werden, dass man annimmt, das sogenannte amorphe Amygdalin sei eine Verbindung, bestehend aus einem Aequivalent Amygdalin und einem Aequivalent Amygdalinsäure, plus variirenden Mengen Wassers.

Mit dieser Annahme lassen sich auch die oben aufgestellten Formeln ganz gut in Einklang bringen.

Denn die Formel für den amorphen Bitterstoff aus der Faulbaumrinde  $C_{60}H_{78}NO_{71}$  ist gleich



und die Formel des sogenannten amorphen Amygdalins der Kirschchlorbeerblätter  $C_{60}H_{67}NO_{60}$  ist gleich



Man ersieht, dass diese Formeln ziemlich gut übereinstimmen. Angestellte Trockenbestimmungen gaben folgende Resultate: Bei länger andauerndem Erhitzen bis auf  $110^{\circ} C.$  verlieren

0,811 Gr. Bitterstoff der Faulbaumrinde 0,155 Gr. = 19%.

0,670 » » » Kirschchlorbeerblätter 0,079 Gr. = 11,8%.

Der so bestimmte Wasserverlust entspricht ebenfalls ungefähr obiger Annahme. Fragt man, warum ich nicht bei  $110^{\circ}$  getrocknete Substanzen zur Elementaranalyse anwandte, so muss ich auf die früher besprochene Eigenschaft dieses amorphen Bitterstoffes, bei dieser hohen Temperatur sich sehr bedeutend zu schwärzen, hinweisen. Es lag die Befürchtung nahe, dass dabei eine partielle Zersetzung eingetreten ist.

O. Michelson <sup>1)</sup> giebt die Eigenschaften des, nach seiner Methode dargestellten amorphen Amygdalins aus der Faulbaumrinde, ganz analog den, des von ihm gewonnenen amorphen Amygdalins aus den Kirschkernen, an. Er stellt auch als Postulat seiner Analysen dieselbe Formel  $C_{20}H_{28}NO_{12}$  für den Bitterstoff der Faulbaumrinde auf. Bevor noch eine Elementaranalyse des sogenannten amorphen Amygdalins ausgeführt worden war, hielt Winckler dasselbe bereits, entweder für eine Verbindung des Amygdalins mit einem Bitterstoff, oder für eine Verbindung der Elemente des blausäurehaltigen Benzoylwasserstoffes mit diesem Bitterstoffe, welcher letztere für sich mit Emulsion nicht Blausäure liefert. Seine Behauptung stützte sich darauf, dass der Geschmack des mit Emulsion süsser Mandeln verriebenen amorphen Amygdalins viel bitterer ist, als der mit krystallinischem Amygdalin bereitete, und dass es beim längerem Digeriren, zuerst den Geschmack des krystallinischen annimmt und sich dann zersetzt.

Diese Thatsachen, vereint damit, dass sich der Bitterstoff der Faulbaumrinde und der Kirschchlorbeerblätter, so bedeutend von dem krystallinischen Amygdalin unterscheiden, lassen jetzt die Bezeichnung «amorphes Amygdalin» als unzweckmässig erscheinen. Man könnte den leider nur amorph zu gewinnenden Körper «*Laurocerasin*» nennen. Seiner Constitution nach, darf er als intermediär zwischen Amygdalin und Amygdalinsäure, wenn man will, als amygdalinsaures Amygdalin, gelten, etwa so wie das von Piria dargestellte Helicoidin als intermediär zwischen Salicin und Helicin angenommen wird.

<sup>1)</sup> Диссертация О. Михельсона. Обь Амидалинѣ. С.-Петербургъ. 1872.

Dass diese intermediäre Verbindung wirklich schon in den Pflanzentheilen als solche enthalten ist und nicht durch die von mir angewandte Methode, durch die Einwirkung des Bleioxydhydrates erst gebildet wird, habe ich schon theilweise bei Besprechung der Darstellungsmethoden bewiesen. Um ganz sicher zu gehen, führte ich noch eine Elementaranalyse eines amorphen Bitterstoffes aus, den ich mir durch einfaches Auskochen der trockenen Faulbaumrinde mit absolutem Alcohol und Fällen der Lösung mittelst Aether, und wiederholtes Reinigen des Herausgefällten durch Lösen in absolutem Alcohol und Fällen mit Aether, dargestellt.

0,584 Gr. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben  
 1,1022 Gr. CO<sub>2</sub> = 188,77% CO<sub>2</sub> = 51,48% C.  
 0,3104 » HO = 53,2% HO = 5,92% H.

0,750 Gr. mit Natronkalk geglüht gaben

0,0794 Gr. Platin = 0,01124 Gr. N = 1,5% N.

Der Procentgehalt entspricht der Formel C<sub>80</sub>H<sub>55</sub>NO<sub>48</sub>. Also ebenfalls amygdalinsaures Amygdalin plus zwei Aeq. Wasser.

Hier war nun kein Bleioxyd und kein Metallsalz angewandt worden, eine Zerlegung des Amygdalins in die Amygdalinsäure undenkbar. Und somit glaube ich wol behaupten zu können, dass in der Faulbaumrinde und in den Kirschlorbeerblättern, kein dem Amygdalin der Mandeln identischer Bitterstoff enthalten ist.

Ob nun diese intermediäre Verbindung in den Pflanzentheilen durch den Lebensprocess der Pflanzen aus dem Amygdalin gebildet wird, indem zwei Aequivalente Amygdalin zwei Aequivalente Wasser aufnehmen und ein Aequivalent NH<sub>3</sub> austritt, oder ob aus dem amygdalinsauren Amygdalin durch Aufnahme von Ammoniak und Austritt von Wasser zwei Aequivalente des Amygdalins entstehen, welches in den Kernen in Krystallen sich ablagert, dieses ist noch zu erforschen. Jedenfalls findet in der lebenden Pflanze eine partielle Zersetzung des Amygdalins oder ihm ähnlicher Körper statt, indem erwiesenermassen, Blausäure und Bittermandelöl von der lebenden Pflanze abgedunstet werden.

## A N H A N G.

Obgleich nun Folgendes nicht mehr in das Programm meiner Arbeit gehört, so möchte ich doch noch auf ein interessantes Factum aufmerksam machen, das im Verlaufe meiner Untersuchungen mir aufgefallen ist.

Ueberall da, wo ich das Amygdalin in Krystallen aufgefunden, also in den Fruchtkernen der bitteren Mandeln, Kirschen, Pflaumen und Äpfel, erhielt ich auch immer Zucker im krystallinischen Zustande, aus wässrigem Alcohol in schönen, ziemlich grossen monoklinometrischen Säulen auskrystallisirend. In den süssen Mandeln aber, in der Faulbaumrinde und den Kirschlorbeerblättern fand ich immer nur amorphen Zucker. Es scheint hier entschieden eine Beziehung zwischen dem Zucker und dem Amygdalin constatirt werden zu können.

Zucker ist aus den süssen Mandeln gleichfalls und zwar von Scheitz<sup>1)</sup> im Jahre 1865 durch Auskochen mit Alcohol und Fällen mittelst Aether dargestellt, aber als Glycose erkannt worden. Durch seinen süssen Geschmack sowol, als auch durch die im hohen Grade ausgezeichnete Eigenschaft CuO zu reduciren, rechtfertigte dieser Zucker die Annahme von Scheitz.

Scheitz' und auch neuere Versuche Alméns und Henschens<sup>2)</sup> wollen aber auch die Anwesenheit kleiner Mengen von Amygdalin in den süssen Mandeln dargethan haben. Dagegen muss ich Zweifel erheben, weil erstens Scheitz in einer ätherischen Lösung, in welcher bekanntermassen Amygdalin vollständig unlöslich ist, dieses beim Kochen mit Salzsäure und Zusatz von NaOH, an einem schwachen Geruche nach Bittermandelöl erkannt haben will, dann zweitens weil die 500 Gr. süsser Mandeln, die zu dem Versuche von ihm benutzt worden, nicht einzeln durch den Geschmack auf eine fast immer vorkommende Untermischung mit bitteren Mandeln geprüft worden sind und dann drittens weil von mir ausgeführte Versuche mit 125 Gr. geprüfter süsser Mandeln, weder in den braunen Samenschaalen, noch in dem Samenembryo, die geringste Spur eines Analogons des Amygdalins auffinden liessen. Die obigen Autoren

<sup>1)</sup> Archiv d. Pharm. Novemberheft, B. 1, Heft 5. 1872,

<sup>2)</sup> N. Jahrb. f. Pharm. B. 38, 1. (1861).

geben auch selbst zu, dass nur in grösseren Quantitäten, gegen 30 Gr. süsser Mandelkleie, Blausäure durch die Pagenstechersche Reaction nachgewiesen werden können, während im Vergleich dazu schon der zehnte Theil einer bitteren Mandeln eine um vieles deutlichere Blaufärbung des Guajakpapiere hervorzubringen im Stande ist. Wenn man nun die bekannte Eigenschaft des Guajakpapiere, nicht allein durch die Einwirkung der Blausäure, sondern auch vieler anderer noch unermittelter Stoffe ganz ähnlich gebläut zu werden, berücksichtigt, dazu noch die durchaus nicht auszuschliessende Möglichkeit einer Vermengung des Untersuchungsmateriales mit kleinen Mengen bitterer Mandeln, so muss die Behauptung aufrecht erhalten werden, dass die süssen Mandeln kein Amygdalin enthalten.

Da ich mir aus den bitteren Mandeln eine grössere Menge des krystallinischen Zuckers dargestellt hatte, so benutzte ich denselben, um sein Polarisationsvermögen zu prüfen.

12 CC. einer wässrigen Zuckerlösung in eine 100 m. m. lange Röhre gegossen, drehte, im farblosen Lichte, die Ebene um  $6,1^\circ$  nach rechts. Den Procentgehalt der Zuckerlösung bestimmte ich, nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, vermittelst der Fehlingschen Solution und erhielt  $8,56\%$ , also im Liter 85,6 Gr. Dieses Verhalten entspricht genau dem des *Rohrzuckers*, die für denselben von Wild aufgestellte Tabelle ergibt für  $6,1^\circ$  Drehungswinkel 85,8 Gr. im Liter.

Dann ist noch der grosse Gehalt an fettem Oele in den das krystallinische Amygdalin enthaltenden Kernen bemerkenswerth, während in der Faulbaumrinde und den Kirschlorbeerblättern nur sehr geringe Mengen fettiger Substanzen zu finden sind.

Mittelst Petroleumäther vollständig extrahirte

Fruchtkerne der Kirschen gaben mir  $23,6\%$  fettes Oel.

»	» Pflaumen	»	» $28,4\%$	»	»
»	» Pfirsiche	»	» $35,7\%$	»	»
»	» Aepfel	»	» $22\%$	»	»

In Farbe, Geruch und Geschmack sind diese Oele dem fetten Mandelöle vollständig gleich.

## Thesen.

- 1) Bei Arsenvergiftungen darf das Antidotum Fuchsii nur kalt angewandt werden.
- 2) Es giebt kein amorphes Amygdalin.
- 3) Die genaueste Methode das Amygdalin quantitativ zu bestimmen, ist die Ermittlung seines Stickstoffgehaltes.
- 4) Das Ferrum oxydatum dialysatum ist, wenn Eisen in's Blut geschafft werden soll, allen anderen Eisenpräparaten vorzuziehen.
- 5) Es ist noch unbekannt, zu welchem Zwecke das Amygdalin in den pflanzlichen Organismen erzeugt wird.
- 6) Es kann nicht verlangt werden, dass in den pharmaceutischen Officinen nur vollständig reine chemische Präparate zur Verwendung kommen.

Berichtigungen.

Seite 5	Zeile 10	von oben	syrupartig	statt	spreuartig.
" 9	" 21	"	anorganischen	"	organischen.
" 16	" 2	"	Aufblähen	"	Aufblühen.
" 20	" 11	"	1,13 sp. Gew.	"	1,13% G.
" 21	" 14	"	$C_{80}H_{78}NO_{71}$	"	$C_{80}H_{27}NO_{71}$ .