

ANNALEN DER PHARMACIE.

XXII. Bandes erstes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere

Ueber die Bildung des Bittermandelöls; von *F. Wöhler* und *J. Liebig*.

Die Versuche der Herrn Robiquet und Boutron-Charlard (Annal. de Chim. et de Phys. Tom. LXIV. p. 382) über die bittern Mandeln und das flüchtige Oel, welches sie liefern, haben uns mit einer Menge wichtiger Thatsachen bekannt gemacht, und die Frage vorbereitet, deren Lösung wir zum Gegenstande unserer Versuche gewählt haben.

Die Herrn Robiquet und Boutron-Charlard haben bewiesen, dass das flüchtige Bittermandelöl und die Blausäure, die man als Producte der Destillation der bittern Mandeln mit Wasser erhält, vor der Behandlung mit Wasser nicht in den Mandeln enthalten sind, und die frühern Versuche des Hrn. Planche und Hrn. Henry und Guibourt bestätigt.

Das durch Auspressen erhaltene fette Oel enthält nämlich keins der erwähnten Producte und durch Behandlung der Bittermandelkleie mit Aether wird ausser fettem Oel keine andere Materie aufgelöst; man weiss aber, dass Blausäure und flüchtiges Bittermandelöl sowohl in fetten Oelen, als im Aether löslich sind. Wären diese Körper

fertig gebildet in den bitteren Mandeln vorhanden gewesen, so würden sie nothwendig in den genannten Auflösungsmitteln sich haben wiederfinden müssen. Die Bittermandelkleie giebt, wenn sie nach der Behandlung mit Aether mit Wasser benetzt oder destillirt wird, die nämliche Menge flüchtiges Oel, woraus mit Recht geschlossen werden kann, dass die Stoffe, aus denen es entspringt und alle Bedingungen zu seiner Bildung in derselben Form in der Bittermandelkleie vorhanden sind, wie wenn sie nicht mit Aether in Berührung gekommen wäre; benetzt man die Bittermandelkleie, nachdem alles fette Oel durch Aether entfernt ist, mit Wasser, trocknet sie an der Luft, und behandelt sie zum zweitenmale mit Aether, so liefert dieses beim Abdampfen flüchtiges Bittermandelöl.

Ganz andere Erscheinungen bemerkt man aber, wenn die Bittermandelkleie, gleichgültig ob vor oder nach der Berührung mit Aether, mit starkem kochendem Weingeist ausgezogen wird.

In diesem Falle verschwinden in dem Rückstand alle Anzeichen auf Bittermandelöl und Blausäure; mit Wasser benetzt bleibt er geruchlos, und damit destillirt, erhält man kein flüchtiges Oel mehr.

Aus der heissen weingeistigen Flüssigkeit setzen sich aber weisse Krystalle ab, von denen man durch Concentration eine noch grössere Menge erhält. Dieser krystallinische Körper ist derselbe, den die Herren R. und B. Ch. ebenfalls entdeckt und *Amygdalin* genannt haben. Das Amygdalin ist leicht löslich im Wasser und kochendem Alkohol, aber unlöslich im Aether; es besitzt einen bitteren Geschmack, und liefert, wie das flüchtige Bittermandelöl, bei Behandlung mit starker Salpetersäure, Benzoessäure. Mit Alkalien erwärmt, entwickelt es Ammoniak, enthält also Stickstoff. Mit allem Rechte spre-

chen die Hrn. R. und B. Ch. die Vermuthung aus, dass das Amygdalin an der Bildung des flüchtigen Oels einen wesentlichen Antheil habe: allein keiner ihrer Versuche, mit Hülfe dieses Körpers dasselbe hervorzubringen, gab ein günstiges Resultat. Sie brachten selbst das Amygdalin mit der rückständigen Kleie zusammen, aus welcher es durch Behandlung mit kochendem Alkohol gewonnen worden war, und sie schlossen auf die Existenz eines sehr flüchtigen Princips, welches als gemeinschaftliches Band die Bestandtheile des flüchtigen Oels zusammenhalte, und durch die Behandlung mit Alkohol zerstört werde, in der Art, dass sich jetzt Amygdalin bilde. Diese Meinung ist bei den genannten Chemikern vorherrschend gewesen. denn Seite 363 ihrer Abhandlung sagen sie ausdrücklich, es sei vollkommen gewiss, dass der Alkohol entziehe oder zerstöre, wenn nicht alles, doch einen Theil der Elemente des flüchtigen Oels. Sie halten es §. 378 für wahrscheinlich, dass die Substanz, welche sich so leicht und schnell in Blausäure verwandelt, die nämliche sey, welche durch ihre Vereinigung den Geruch und die Flüchtigkeit hervorbringe.

Diese Ansicht, welche in ihrer Arbeit vorwaltet, ist ohnstreitig die Ursache gewesen, dass die eigentliche Rolle, welche das Amygdalin bei der Bildung des Oels spielt, so spät erst erkannt worden ist.

Wir haben in dem Vorhergehenden die Thatfachen berührt, welche unseren Versuchen vorangegangen sind, und bemerken noch, dass Hr. Peligot bei der Destillation von Amygdalin mit Salpetersäure in dem Uebergelassenen flüchtigen Bittermandelöl entdeckt hat.

Als den Ausgangspunkt unserer Untersuchung bemerken wir, dass das Amygdalin in Berührung mit Wasser und dem vegetabilischen Eiweiss der süßen und bitteren

Mandeln bei Digestion in einer Temperatur von 20—40° augenblicklich sich zerlegt; unter die Producte dieser Zersetzung gehören Blausäure und Bittermandelöl. Das von dem gewöhnlichen vegetabilischen Eiweiss abweichende Verhalten der Materie, die man mit diesem Namen in den Mandeln bezeichnet, hat schon lange zu einer besonderen Bezeichnung geführt: unter *Emulsin* verstehen wir den weissen, in kaltem Wasser löslichen Bestandtheil der süssen und bitteren Mandeln.

Wir bemerken ferner, dass das Amygdalin in den bitteren Mandeln praexistirt und nicht erst durch Behandlung derselben mit Weingeist erzeugt wird. Die bis dahin bekannten Thatsachen, vereinigt mit der Wirkung des Emulsins auf das Amygdalin sprechen an und für sich für die Praexistenz des letzteren, und wir glauben, dass sie durch die folgende Thatsache vollständig bewiesen wird: Wenn man eine concentrirte wässrige Emulsion von bitteren Mandeln sogleich nach ihrer Darstellung in der Kälte mit einer grossen Menge absoluten Alkohols vermischt, den entstehenden Brei durch Pressen zwischen Leinwand und durch Filtriren von der Flüssigkeit trennt, die letztere zum Sieden erhitzt, zum zweitenmal filtrirt und an der Luft langsam verdunsten lässt, so erhält man daraus Krystalle von reinem Amygdalin. *)

Ehe wir die weitem Versuche über die Art der Wirkung des Emulsins und die übrigen Producte, welche das Amygdalin bei der nämlichen Zersetzung liefert, näher

*) In einem Briefe des Hrn. Dr. Winkler vom 29ten März 1837, theilt derselbe uns mit, dass ihm von seiner Seite und auf dem nämlichen Wege die Darstellung des *Amygdalins* gelungen ist und zwar ohne von unsern Versuchen Kenntniss zu haben.

beschreiben, ist es vor allem nöthig, einige Worte über die Darstellung des letzteren und über seine Zusammensetzung vor auszuschicken.

Darstellung und Verhalten des Amygdalins.

Wir haben auf folgende Weise die grösste Ausbeute an Amygdalin erhalten. Die vom fetten Oele durch starkes Pressen befreite Kleie von bitteren Mandeln, wurde zweimal mit Alkohol von 94 bis 95 pCt. kochend behandelt, die Flüssigkeit durch ein Tuch geseiht und der Rückstand ausgepresst. Aus der trüben Flüssigkeit lagert sich meistens noch etwas fettes Oel ab, was man sondert; man erhitzt sie alsdann aufs neue und sucht sie durch Filtriren klar zu erhalten. Wenn man sie jetzt mehrere Tage ruhig stehen lässt, so setzt sich ein Theil des Amygdalins in Krystallen ab, der grössere Theil bleibt aber gelöst.

Man destillirt die Mutterlauge so weit ab, dass etwa $\frac{1}{6}$ ihres ursprünglichen Volums bleibt, lässt den Rückstand kalt werden und vermischt ihn mit seinem halben Volum Aether. Hierdurch wird alles Amygdalin niedergeschlagen. Den erhaltenen Brei von feinen Krystallen sammelt man auf einem Filter und presst ihn zwischen Fließpapier, was man zuweilen erneuert, so stark als möglich aus. Die Krystalle enthalten nämlich stets eine nicht unbedeutende Menge fetten Oeles, was ihnen hartnäckig anhängt. Dieses Oel wird von dem Papier eingesaugt; um das Amygdalin aber gänzlich davon zu befreien, wird es in einer Flasche mit Aether geschüttelt, auf ein Filtrum gebracht und so lange mit Aether gewaschen,

bis ein Tropfen auf einer Wasserfläche verdampft, keine Oelhaut mehr hinterlässt. Um es rein von Papierfasern zu erhalten, wird es zum zweitenmale in starkem Alkohol kochend gelöst, woraus es beim Erkalten in blendend weissen perlmutterglänzenden Schuppen beinahe gänzlich krystallisirt. Wenn man zum Ausziehen der Bittermandelklee anstatt des Alkohols von 94 bis 95 pCt. gewöhnlichen Weingeist von 80 bis 84 pCt. nimmt, so löst sich neben dem Amygdalin eine Menge nicht krystallisirenden Zuckers auf, welcher durch Aether theilweise mit gefällt wird; wendet man keinen Aether an, sondern lässt aus der abfiltrirten Flüssigkeit das Amygdalin von selbst krystallisiren, so verliert man in der rückbleibenden schleimigen Mutterlauge $\frac{1}{4}$ von dem Amygdalin, was sich dann nicht mehr trennen lässt. Kalter Alkohol löst kaum eine bemerkbare Spur von Amygdalin auf; Weingeist von 94 — 95 pCt. behält in der Kälte $\frac{1}{240}$ stel in Auflösung; im kochenden ist es, wie bekannt, sehr leicht löslich, ebenso im Wasser.

Einen guten Beweis von der Reinheit des Amygdalins hat man in der Durchsichtigkeit seiner wässrigen Lösung: ist sie opalisirend, so kann man eines Oelgehaltes sicher seyn.

Man erhält im Durchschnitt von einem Pfunde bitterer Mandeln 10 bis 15 Grammen reines Amygdalin, welches ungefähr auf $2\frac{1}{2}$ pCt. herauskommt. Eine bei 40° gesättigte wässrige Auflösung von Amygdalin giebt beim Erkalten eine Menge durchsichtiger prismatischer Krystalle, welche von einem gemeinschaftlichen Centrum ausgehend, ziemlich voluminöse Gruppen bilden; sie sind etwas weniger hart als Zucker, werden an der Luft trübe und verlieren in höhern Temperaturen Wasser; vollständig wird das Wasser nur durch unhaltendes Erhitzen bei 120° entfernt.

1,216 Grm. krystallis. Amygdalin verloren	0,127 Wasser
1,278 " " " "	0,132 "
1,4795 " " " "	0,157 "
<hr/>	
3,9335 " " " "	0,416 "

Hieraus ergibt sich, dass 100 Th. kryst. Amygdalin
bestehen aus 89,45 Amygdalin
10,57 Wasser.

Durch Erwärmung einer wässrigen Auflösung von Amygdalin mit Quecksilberoxyd oder mit Manganhyperoxyd erleidet es keine Veränderung; setzt man aber der letzteren Mischung etwas Schwefelsäure hinzu, so geht bei gelinder Hitze eine heftige Zersetzung vor sich; es destillirt flüchtiges Bittermandelöl über, dessen Gewicht wenigstens $\frac{1}{4}$ von dem Amygdalin beträgt; es entwickelt sich ferner eine reichliche Menge Kohlensäure, zuletzt setzt sich in dem Halse der Retorte Benzoesäure in Krystallen ab. Die über dem erhaltenen Bittermandelöle schwimmende Flüssigkeit reagirt sauer, reducirt beim Erwärmen Quecksilberoxyd, und verhält sich in allen andern Reactionen wie Ameisensäure. Der in der Retorte bleibende Rückstand entwickelt mit Kalk zusammengerieben Ammoniak. Bittermandelöl für sich mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt liefert kaum Spuren von Kohlensäure und Ameisensäure, woraus geschlossen werden kann, dass neben dem flüchtigen Oele und der stickstoffhaltigen Substanz, welche das Ammoniak geliefert hat, noch ein anderer Körper in dem Amygdalin enthalten ist, welcher durch Oxydation zur Bildung dieser beiden Producte Veranlassung giebt.

Erwärmt man eine Auflösung von Amygdalin mit übermangansauerm Kali in der Art, dass man einen Ueberschuss von letzterem vermeidet, so wird es sehr schnell zerlegt, es bildet sich ein Niederschlag von Manganhyperoxydhydrat; die Flüssigkeit wird farblos und bleibt vollkommen

neutral. Man bemerkt bei dieser Zersetzung keine Gasentwicklung, aber einen schwachen Geruch dem Oxaläther ähnlich. Beim Erhitzen in einem Destillirapparate gehen die ersten Tropfen wie durch ein flüchtiges Oel getrübt über, was sich in der später übergehenden Flüssigkeit wieder auflöst; man bemerkt hierbei ferner eine Entwicklung von Ammoniak und nach dem Kochen ist der Rückstand alkalisch. Die letztern Erscheinungen beweisen das Vorhandenseyn von cyansaurem Kali; neben diesem findet man in dem Rückstande eine grosse Menge benzoesaures Alkali. Man kann nach diesem Verhalten kaum zweifeln, dass das Amygdalin fertig gebildetes Bittermandelöl enthält, in einer eigenthümlichen Verbindung mit andern Körpern, durch deren Zerstörung mittelst der Oxydation es frei, und theilweise oder ganz in Benzoesäure verwandelt wird.

Es ist bekannt, dass das Amygdalin mit kaustischen Alkalien gekocht Ammoniak entwickelt; das andere Product dieser Zersetzung ist eine stickstofffreie Säure, welche mit dem Alkali verbunden bleibt; wir haben sie *Amygdalinsäure* genannt.

Wird Amygdalin mit wasserfreiem Aetzbaryt zusammengerieben, und einer schwachen Erhitzung ausgesetzt, so erfolgt sogleich eine sehr heftige Zersetzung, die sich auch nach der Entfernung des Feuers durch die ganze Masse hindurch fortsetzt; es entwickelt sich ein dicker weisser Dampf, der sich zu einem farbenlosen Oele verdichtet; sein Geruch hat mit dem Bittermandelöle wenig Aehnlichkeit; man bemerkt ferner Ammoniak; der Rückstand ist braun, und enthält eine reichliche Menge kohlen-sauren Baryt.

Zusammensetzung des Amygdalins.

Die Analyse des Amygdalins ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden; man hat ganz besonders auf die Entfernung alles fetten Oeles, und auf die Schwierigkeit alles Krystallwasser auszutreiben Bedacht zu nehmen; das getrocknete Amygdalin zieht ferner mit grosser Begierde 2 bis 3 $\frac{1}{2}$ pCt. Krystallwasser wieder an. Es wurden folgende Resultate erhalten:

I.	0,455	Amygd.	lieferten	0,838	Kohlens.	u.	0,247	Wasser
II.	0,477	»	»	0,910	»	»	0,257	»
III.	0,5025	»	»	0,939	»	»	0,273	»
IV.	0,631	»	»	1,209	»	»	0,537	»
V.	0,421	»	»	0,806	»	»	0,226	»

Was den Stickstoff betrifft, so ist seine genaue Bestimmung bei diesem, so wie bei allen ähnlichen Körpern, deren Stickstoffgehalt sehr klein ist, beinahe unmöglich, selbst wenn man mit der grössten Vorsicht arbeitet; diess rührt unstreitig von der Schwierigkeit her, alle atmosphärische Luft aus dem Apparate zu entfernen, in welchem das Gemenge mit Kupferoxyd verbrannt wird, und da der hierdurch entstehende Fehler sich nicht auf eine grosse Menge Stickstoff vertheilt, so macht er stets einen bedeutenden Bruch von dem wahren Stickstoffgehalte aus, und fällt hierdurch um so mehr in die Augen.

0,850Grm. Am. lieferten bei 0° und 28'' Bar. 21,4 Cub. Cent.

Stickgas

0,772 » » » » » » » 20,8 » »

Hiernach enthält dieser Körper 3,32 bis 3,4 pCt. Stickstoff; wir haben in zwei andern Analysen 3,7 und 4,2 pCt. gefunden, ein Gehalt, welcher jedenfalls zu hoch ist.

In der Analyse des amygdalinsäuren Baryts haben wir Mittel gefunden, das Atomgewicht des Amygdalins festzusetzen, und den Stickstoffgehalt zu controlliren; hiernach kann dieser Körper nicht über 3,069 pCt. Stickstoff enthalten. Legt man die letztere Zahl der Berechnung zu Grunde, so geben obige Analysen folgende Verhältnisse:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Stickstoff	3,069	3,069	3,069	3,069	3,069
Kohlenstoff	51,874	52,760	52,770	52,827	52,810
Wasserstoff	6,166	5,980	6,036	5,900	5,942
Sauerstoff	38,891	38,201	27,125	38,204	38,179

woraus sich folgende theoretische Zusammensetzung ergibt:

2 At. Stickstoff	177,056	=	3,069
40 „ Kohlenstoff	3057,480	=	52,976
54 „ Wasserstoff	356,919	=	5,835
22 „ Sauerstoff	2200,000	=	38,135
1 At. Amygdalin	3771,465	=	100,000

Nach dieser Zusammensetzung und nach dem Wassergehalt des krystallisirten Amygdalins ist hiernach:

1 At. Amygdalin	3771,465	—	89,809
6 At. Wasser	674,880	—	10,491
1 At. kryst. Amygdalin	6446,345		100

Wenn man das krystallisirte Amygdalin 18 Stunden über concentrirter Schwefelsäure stehen lässt, so verliert es 3,521 pCt., indem sich seine Durchsichtigkeit vermindert; dieser Verlust entspricht 2 Atomen Wasser. Das aus Weingeist von 80 — 81 pCt. krystallisirte Amygdalin enthält, wie das über Schwefelsäure getrocknete, nur 4 Atome Wasser; aus absolutem Alkohol krystallisirt, scheint es Alkohol in chemischer Verbindung zurückzubehalten, welcher übrigens durch Wärme leicht entfernt werden kann.

Mit ätzenden Alkalien gekocht zerlegt sich das Amygdalin, wie schon erwähnt worden, in Amygdalinsäure und in Ammoniak; da wir den stärksten Beweis für die Richtigkeit der Zusammensetzung des Amygdalins in der Zusammensetzung seiner Zersetzungsproducte zu suchen hatten, so balten wir es für unerlässlich, die Analyse derselben hier folgen zu lassen.

Als Zersetzungsmitel des Amygdalins bedienten wir uns des Barytwassers, von dessen völliger Reinheit, Abwesenheit von Kalk etc. wir durch besondere Versuche uns Gewissheit verschafft hatten.

Zusammensetzung der Amygdalinsäure.

Amygdalin löst sich in der Kälte in Barytwasser ohne Zersetzung auf. Beim Erhitzen, hauptsächlich beim Sieden entwickelt sich, wenn die Luft abgeschlossen ist, ohne dass die Durchsichtigkeit und Farblosigkeit der Flüssigkeit leidet, reines Ammoniak und sonst kein anderes Product. Kocht man beim Zutritt der Luft, so erzeugt sich durch die Einwirkung der Kohlensäure derselben ein geringer Niederschlag von kohlen-saurem Baryt.

Nachdem man etwa die Mischung eine Viertelstunde im Sieden erhalten hat, ist die Zersetzung vollendet; alle Zeichen von Ammoniakentwicklung verschwinden.

Leitet man jetzt durch die noch heisse Flüssigkeit einen Strom kohlensaures Gas, so schlägt sich der freie Baryt vollständig nieder und man hat nach dem Filtriren eine neutrale und reine Auflösung von amygdalinsäurem Baryt

Dieses Salz lässt sich nicht in regelmässiger Form erhalten; beim Abdampfen seiner Auflösung erhält man eine gummiartige Masse, welche bei 140° Wasser verliert und bei höherer Temperatur, welche bis auf 190° ohne Zersetzung des Salzes gesteigert werden kann, weiss und porzellanartig wird; in diesem Zustande lässt es sich leicht in feines Pulver reiben, welches übrigens mit grosser Begierde 4 — 7 pCt. Wasser aus der Luft anzieht. Bei 190° getrocknet gaben

1,089 amygdalinsaurer Baryt	0,234 schwefelsauren Baryt
1,002 " "	0,182 kohlen-sauren "
1,011 " "	0,185 " "

Nach der ersten Analyse ist das Atomgewicht des amygdalinsauren Baryts 6735,37

Nach der zweiten 6790,00

Nach der dritten 6745,10

im Mittel 6772,16

Durch die Verbrennung mit Kupferoxyd wurden aus dem nämlichen wasserfreien Salz erhalten:

I. 0,615 Grm. Baryts. lief. 0,969 Grm. Kohlen-s. u. 0,280 W.

II. 0,716 " " " 1,151 " " " 0,326 "

III. 0,668 " " " 1,068 " " " 0,502 "

IV. 0,7235 " " " 1,148 " " " 0,556 "

Für 100 Theile Barytsalz giebt die erste Analyse

158,07 Kohlen-säure und 45,64 Wasser

Die zweite 158,1 " " 45,55 "

Die dritte 158,6 " " 45,69 "

Die vierte 159,89 " " 45,209 "

Bei der Verbrennung des Barytsalzes mit Kupferoxyd ist kohlen-saurer Baryt zurückgeblieben, dessen Kohlenstoff mit in Rechnung gebracht werden muss. Nach den vorhergegangenen Bestimmungen hinterlassen 100

Theile trocknes Barytsalz 18,17 kohlen sauren Baryt, welche 4,08 Kohlensäure enthalten.

Im Ganzen liefern mithin, die höchste Kohlenstoffbestimmung als die richtigste angenommen, 100 Theile Salz $159,89 + 4,08 = 163,96$ Kohlensäure.

Wenn man nun das gefundene Atomgewicht der Berechnung der theoretischen Zusammensetzung zu Grunde legt, so ergeben sich folgende Verhältnisse:

		in 100 Th.	Gefunden
40 At. Kohlenstoff	3037,480	45,319	45,533
32 „ Wasserstoff	324,469	4,814	5,029
24 „ Sauerstoff	2400,000	35,466	36,438
1 „ Baryt . .	<u>956,680</u>	14,199	14,178
1 At. Amygd. Baryt	8738,829		

Was den Kohlenstoff betrifft, so lässt sich über die Richtigkeit der Anzahl der Atome desselben in einem Atome Salz kein Zweifel hegen; die Kohlensäure, welche nach dem Verbrennen desselben zurückgeblieben ist, verhält sich zu der erhaltenen, wie 4,08 : 159,89 d. i. wie 1 : 39; es ist also klar, dass 40 Atome Kohlenstoff darin enthalten seyn müssen.

Der Fehler in der Wasserstoffbestimmung beträgt 0,2 bis 0,25 pCt., und dieses ist, wie Jeder, der in dergleichen Analysen einige Erfahrung hat, weiss, die Gränze der Genauigkeit, die man erreichen kann; es ist unmöglich, die Mischung in der Verbrennungsröhre absolut von aller hygroskopischer Feuchtigkeit zu befreien; es ist eben so schwierig, ein Salz, welches das Wasser hartnäckig zurückhält, vollkommen trocken zu erhalten. Daher erklärt sich denn der Ueberschuss von Wasser, welcher in guten Analysen 5 bis 6 Milligramme beträgt. Wir bemerken diess aus dem Grunde, weil dieser Fehler auf eine Säure von so ungewöhnlich hohem Atomge-

wichte berechnet, in dem nämlichen Verhältnisse sich multiplicirt, als die Zahl, welche das Atomgewicht ausdrückt, grösser ist, als die Anzahl der Milligramme der Substanz, die man der Analyse unterworfen hat. Z. B. 100 Th. amygdalinsaurer Baryt sollen liefern 43,326 Wasser; es ist aber im Maximo 48,69 und im Minimo 45.209 Wasser, also im ersten Falle 2,37, im andern 1,889 Milligramme zuviel erhalten worden; das letztere macht auf 6738,829 Barytsalz berechnet 127,2808 Wasser aus, d. h. über ein Atom Wasser, oder die darin enthaltene 2 At. Wasserstoff aus. (Man sehe: Handwörterbuch der Chemie, von Peggendorff und Liebig, Artikel: « Organische Analyse. »)

Aus der Analyse des amygdalinsäuren Baryts ergeben sich für die Zusammensetzung der darin enthaltenen Säure folgende Verhältnisse:

		in 100
40 At. Kohlenstoff	3057.480	62,879
52 " Wasserstoff	324.469	6,613
24 " Sauerstoff	2400,000	41,508
1 " Amygdalinsäure	5781,549	

Wir haben gesucht aus der Quantität von amygdalinsäurem Baryt, welche man aus einer bekannten Menge Amygdalin erhält, das Atomgewicht des Amygdalins zu bestimmen, um damit die Zusammensetzung des letztern zu controlliren, welche sonst, da dieser Körper ausser mit Wasser keine Verbindung eingeht, in der Form, wie wir sie früher gegeben haben, unverhört dasteht.

Man löste zu diesem Zwecke eine abgewogene Menge wasserfreies Amygdalin in reinem Barytwasser auf, kochte diese Auflösung so lange als noch eine Spur von entweichendem Ammoniak durch Kurkumapapier bemerkbar war, leitete, um den überschüssigen Baryt zu ent-

ferner, kohlen-saures Gas hindurch, kochte die Flüssigkeit, um den gebildeten sauren kohlen-sauren Baryt zu zer-setzen, und dampfte die von dem Niederschlage getrennte Flüssigkeit bis zur Trockene ab. Der trockene Rück-stand wurde so lange in einer Temperatur von 180 bis 190° erhalten, als noch eine Gewichtsabnahme bemerklich war. Auf diese Art lieferten 1,357 Grm. Amygdalin 1,592 amygdalinsauren Baryt. Wenn man nun hieraus berechnet, wieviel Amygdalin erforderlich ist um 6738,829 = 1 At. amygdalinsauren Baryt zu bilden, so erhält man 3744,09 und diese Zahl muss 1 At. Amygdalin ausdrük-ken; das berechnete Atomgewicht ist nun 3771,463 und beide Zahlen sind einander nahe genug, um über die Richtigkeit des letztern jeden Zweifel zu verbannen.

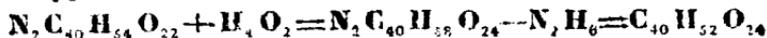
Die Amygdalinsäure erhält man leicht durch vorsich-tiges Fällen des Barytsalzes mittelst verdünnter Schwe-felsäure; es ist eine schwachsaure Flüssigkeit, die im Wasserbade zu einem Syrup, zuletzt zu einer gummi-artigen Masse austrocknet; lässt man die concentrirte Säure längere Zeit an einem warmen Orte stehen, so bemerkt man Spuren von Krystallisation; sie zieht aus der Luft mit Begierde Feuchtigkeit an, und zerfließet; ist in kaltem und kochendem absoluten Alkohol unlös-lich, in wässrigem löst sich eine kleine Quantität, sie ist ebenfalls unlöslich im Aether.

Wenn man die Säure mit fein gepulvertem Mangan-hyperoxyd kocht, so erleidet sie keine Veränderung; setzt man aber der Mischung etwas Schwefelsäure zu, so geht bei der Destillation Ameisensäure, Kohlensäure und Bittermandelöl über, und die Bildung des letztern schei- zu beweisen, dass dieser Körper, auch in dieser Sä- fertig gebildet vorhanden ist.

Die nämliche Zersetzung erleiden alle amygdalinsaurer Salze. Keines von denen, die wir darzustellen suchten, ist unlöslich oder schwerlöslich, bis auf ein Bleisalz, was man erhält, wenn man eine Auflösung eines andern löslichen amygdalinsaurer Salzes mit essigsaurer Bleioxyd vermischt, und einen Ueberschuss von Ammoniak zusetzt; man erhält einen weissen Niederschlag, der sich aber beim Auswaschen nach und nach auflöst; da er, auch mit aller Vorsicht ausgewaschen eine bemerkliche Menge kohlen-saures Bleioxyd enthielt, so wurde seine Zusammensetzung nicht weiter untersucht.

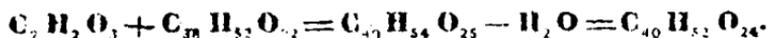
Bei der Fällung von Barytsalz mit schwefelsaurem Silberoxyd, fiel der gebildete schwefelsaure Baryt mit brauner Farbe nieder, welche noch dunkler wurde, wenn man die Mischung erwärmte; sie rührte von metallischem Silber her. Man bemerkte hierbei einen eigenthümlichen Geruch, welcher mit dem der Ameisensäure einige Aehnlichkeit hatte.

Die Zusammensetzung des Amygdalin und die der Amygdalinsäure bestätigen sich wechselseitig, und aus den Formeln, zu denen wir gelangt sind, lässt sich die Bildung der letztern leicht entwickeln. Die Amygdalinsäure enthält 2 At. Sauerstoff mehr und 2 At. Wasserstoff weniger als wie das Amygdalin; fügt man den Bestandtheilen der Amygdalinsäure 2 At. Wasser hinzu und nimmt 2 At. Ammoniak hinweg, so bleibt 1 At. Amygdalinsäure



Wenn man sich das Amygdalin als eine Verbindung denkt von Blausäure $\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_2$ mit einem andern Körper $\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{O}_{22}$, und man nimmt an, dass durch die Einwirkung des Alkalis die Blausäure bei Hinzutreten von 2 tomen Wasser, in Ammoniak und Ameisensäure zerfal-

len wäre, so würde Amygdalinsäure als aus Ameisensäure $C_1 H_2 O_3$ und dem Körper $C_{38} H_{52} O_{22}$ zusammengesetzt betrachtet werden können, von welcher Verbindung die Basen 1 At. Wasser abscheiden.



Nachdem wir in dem Vorhergehenden alles auf die Zusammensetzung des Amygdalins bezügliche auseinandergesetzt haben, wollen wir nun die merkwürdige Zersetzung näher betrachten, welche das Amygdalin durch die Einwirkung des Emulsins erfährt.

Wirkung des Emulsins auf Amygdalin.

Wenn man eine Auflösung von Amygdalin mit einer Emulsion von süßen Mandeln zusammenbringt, so bemerkt man augenblicklich den eigenthümlichen Geruch der Blausäure, welcher noch zunimmt, wenn man die Mischung gelinde erwärmt. Versetzt man die Flüssigkeit mit einem Eisensalz, fügt Ammoniak und sodann Salzsäure hinzu, so lässt sich die Gegenwart der Blausäure aus dem entstehenden Berlinerblau noch deutlicher nachweisen. Wenn diese Mischung nun zum Sieden erwärmt wird, so wird die Flüssigkeit dick, kleisterähnlich, und mit den Wasserdämpfen destillirt eine reichliche Menge blausäurehaltiges Bittermandelöl über. Dasselbe findet mit einer Emulsion von bitteren Mandeln statt, der man kein Amygdalin zugesetzt hat.

Aus diesem Versuche geht hervor, dass in dem Augenblick, in welchem das Emulsin der Mandeln durch hinzutreten von Wasser auflöslich wird, eine Zersetzung des Amygdalins erfolgt.

Wir haben durch Zusammenbringen des Amygdalin mit dem vegetabilischen Eiweiss der Erbsen, Bohnen und einer grossen Zahl verschiedener Pflanzensäfte, selbst mit dem Laab des Kälbermagens die nämliche Zersetzung hervorzubringen gesucht, aber in keinem einzigen Falle hat es eine Veränderung erfahren, woraus zu folgen scheint, als ob diese Wirkung dem Eiweiss der Mandeln allein angehöre.

Um die Wirkung des Emulsins genauer, als wie es durch eine Emulsion von Mandeln geschehen kann, studiren zu können, haben wir die Mandeln von allem fetten Oel durch Behandlung mit Aether befreit; man weiss, dass der Rückstand sich beinahe gänzlich im Wasser auflöst, und eine farblose schwach opalisirende Flüssigkeit bildet; über 60 bis 70° erhitzt trübt sie sich bekanntlich, und bei 100° gerinnt sie zu einem dicken kleisterartigen Congulum, welches seine Auflöslichkeit im Wasser damit verloren hat. Diese Flüssigkeit, wir nennen sie *Emulsinauflösung*, erlitt, als man eine gewisse Portion Amygdalin in der Kälte darin auflöste, dem Anschein nach keine Veränderung; nur der starke Geruch nach Blausäure, der sich augenblicklich entwickelte, gab die vorgegangene Zersetzung zu erkennen; sie wurde etwas mehr opalisirend, es schied sich aber kein ätherisches Oel ab. Bei der Destillation dieser Auflösung wurde aber, wie bei Anwendung einer Emulsion, eine reichliche Quantität ätherisches Oel gewonnen, wobei das Emulsin in dicken weissen Flocken gerann. Weder durch die Vermehrung des Amygdalins noch der Emulsinauflösung konnte eine Abscheidung von Oel in der Kälte bewirkt werden; es ist demnach klar, dass die Zersetzung des Amygdalins eine gewisse Grenze haben muss, über welche hinaus eine weitere Veränderung erfolgt. Wir haben gefunden,

dass für dieselbe Quantität Emulsinauflösung bei ungleichen Mengen Amygdalin, das man ihr zugesetzt hatte, die Menge des durch Destillation zu erhaltenden ätherischen Oels, sehr nahe gleich war, dass man also aus der Menge Amygdalin keineswegs eine entsprechende Menge mehr Oel bekam.

Wurde zu zwei gleichen Mengen Amygdalin eine ungleiche Menge Emulsinauflösung gesetzt, so bekam man, je nach dem Verhältniss der letztern, eine grössere Ausbeute an Oel. Hieraus schien hervorzugehen, dass die Quantität des Oels, mithin die Menge des zersetzten Amygdalins, von der Menge des Emulsins abhängig sey; allein sehr bald überzeugten wir uns von der Unrichtigkeit dieses Schlusses; wir bemerkten nämlich, dass die Menge des ätherischen Oels von zwei an Gehalt gleichen Mischungen, bis zu einem gewissen Grade in der einen ebenfalls zunahm, welche mit Wasser verdünnt worden war.

Die Menge des Wassers ist demnach eine Bedingung zur Zersetzung des Amygdalins, und da sich, wie schon bemerkt, auf keinerlei Weise ohne Destillation aus diesen Mischungen Oel abschied, so scheint die Auflöslichkeit des Oels in der Flüssigkeit, worin die Zersetzung vor sich geht, die Grenze der Zersetzung des Amygdalins zu bedingen. Wenn also weniger Wasser vorhanden ist, als das sich abscheidende Oel zu seiner Auflösung bedarf, so bleibt Amygdalin unzersetzt.

Wir haben ferner gefunden, dass von zwei Mischungen von Amygdalin mit Emulsinauflösung von der einen, wenn sie sogleich nach der Auflösung des erstern destillirt wird, weniger Oel erhalten wurde, als von der andern, die man 5 bis 6 Stunden einer Temperatur von 30 — 40° in einem verschlossenen Gefässe ausgesetzt hatte.

Ein gewisser Zustand des Emulsins ist auf die Zersetzung des Amygdalins von dem entscheidendsten Einfluss.

Eine Emulsion von süßen Mandeln, welche man zum Sieden, also bis zur Coagulation des Emulsins erhitzt hat, bringt in der Auflösung des Amygdalins nicht die geringste Aenderung hervor; ebenso wenig Wirkung zeigt eine durch Sieden veränderte Emulsinauflösung.

Wenn man getrocknete und fein pulverisirte bittere Mandeln in kochendes Wasser schüttet und destillirt, so erhält man ebenfalls keine Spur von flüchtigem Oel. Demnach wird die Zersetzung nur durch Emulsin in dem auflöslichen Zustand hervorgebracht, in welchem es in den Mandeln enthalten ist.

Man weiss, dass eine Emulsinauflösung durch Weingeist in dicken weissen Flocken gefällt wird. Diese Flocken lösen sich in kaltem Wasser, selbst wenn sie vorher getrocknet waren, leicht und vollständig wieder auf, und diese Auflösung besitzt ganz die nämliche Wirkung auf das Amygdalin, wie eine frische Emulsinauflösung.

Diese merkwürdige Eigenschaft des Emulsins wird demnach durch kalten Alkohol nicht aufgehoben, Gepulverte bittere Mandeln kann man von allem Amygdalin durch Digestion mit Weingeist in der Kälte vollkommen befreien, in der Art, dass der Rückstand mit Wasser befeuchtet nicht mehr den geringsten Geruch nach Blausäure mehr entwickelt. Wenn nun die weingeistige Flüssigkeit von allem Alkohol durch Destillation befreit wird, und man bringt die rückständige Flüssigkeit mit den ausgewaschenen Mandeln zusammen, so entsteht sogleich Geruch nach Blausäure und durch Destillation erhält man ätherisches Oel. Werden aber die bitteren Mandeln mit kochendem Weingeist behandelt, so hat der Rückstand die Fähigkeit, das Amygdalin zu

zersetzen, verloren, eine Erfahrung, welche schon die Hrn. Robiquet und Boutron-Charlard gemacht haben.

Diese Versuche beweisen, wie wir glauben, zur Genüge, dass das Amygdalin in den bitteren Mandeln fertig gebildet enthalten seyn muss, und dass Hrn. Robiquet kein flüchtiges und ungreifbares Princip entgangen ist, auf dessen Vorhandenseyn oder Entweichen die Bildung des flüchtigen Oels beruht.

Bittermandelöl und Blausäure sind nicht allein die einzigen Producte der Zersetzung des Amygdalins. Wir haben Emulsin, welches aus der wässrigen Auflösung durch Weingeist gefällt und sorgfältig ausgewaschen worden war, in Wasser gelöst, und diese Auflösung an einen warmen Ort gestellt; es wurden derselben nach und nach in kleinen Portionen Amygdalin zugesetzt, bis man bei dem letzten Zusatz keinen Geruch nach Blausäure mehr bemerkte. Nachdem man etwa in einem Zeitraume von 8 Tagen das zehnfache Gewicht des Emulsins an Amygdalin damit zusammengebracht hatte, schien alle Zersetzung aufzuhören; nachdem durch Verdampfung der Flüssigkeit in sehr gelinder Wärme aller Geruch aufs vollständigste verschwunden war, hatte man eine syrupdicke Flüssigkeit, welche rein süß schmeckte, und zwar betrug die Menge des eingetrockneten Rückstandes zum wenigsten das Vierfache des angewendeten Emulsins.

Wir haben diesen Versuch auf das sorgfältigste wiederholt: stets war die Erzeugung des Zuckers das Resultat dieser sonderbaren Zersetzung; wenn der syrupdicke Rückstand eine Zeitlang stehen gelassen wurde, so bildete er kleine harte Krystalle, so dass es demnach scheint, als ob die hier gebildete Zuckerart nichts anders war, als gewöhnlicher Rohrzucker. Wenn man den mit Wasser wieder aufgelösten Rückstand mit etwas Hefe versetzte,

so gerieth er in eine stürmische Gährung, und aus der gegohrnen Flüssigkeit gelang es uns, Weingeist durch Destillation abzuschneiden. Die Bildung desselben reicht hin, um die Thatsache der Bildung oder Abscheidung von Zucker ausser Zweifel zu stellen.

• Ausser dem Zucker wird aber noch eine andere Substanz gebildet, vielleicht noch zwei, über deren Natur wir zu keinem genügenden Aufschluss gelangt sind.

Die nach Zerstörung des Zuckers durch Gährung übrig bleibende Flüssigkeit reagirt aber stark sauer, und diese Reaction rührt nicht von Essigsäure oder einer andern flüchtigen Säure her; sie wird ferner bei einiger Concentration von Weingeist in dicken weissen Flocken gefällt, welche kein Emulsin mehr waren, da sie im Wasser gelöst auf Amygdalin keine Wirkung hatten: nach allen ihren Eigenschaften kommt diese Materie mit dem Gummi überein. Wir glauben sie als verändertes Emulsin betrachten zu müssen. Die geringe Menge Emulsin, welche verhältnissmässig erforderlich ist, um das Zerfallen des Amygdalins in die erwähnten Producte hervorzubringen, so wie der ganze Vorgang dieser Zersetzung zeigen, dass man es mit keiner gewöhnlichen chemischen Wirkung hierbei zu thun habe; eine gewisse Aehnlichkeit besitzt sie mit der Wirkung der Hefe auf den Zucker, welche Berzelius einer eigenthümlichen Kraft, der katalytischen Kraft zuschreibt.

Die ganze Entwicklung der Zersetzung lässt sich nur durch eine neue und genaue Untersuchung des Emulsins und der andern neben der Blausäure, dem Benzoylwasserstoff und dem Zucker entstehenden Producte des Amygdalins erwarten; eine Untersuchung, die uns aber mehr Schwierigkeit dargeboten hat, als wir anfangs glaubten, so dass wir uns vorläufig mit der Bekanntmachung

des Gefundenen begnügen mussten; vielleicht dass hierdurch auch andere Chemiker bestimmt werden, sich mit diesen Gegenständen zu beschäftigen.

Nach seiner Zusammensetzung enthielt das Amygdalin die Bestandtheile von

	N.	C.	H.	O.
2 At. Blausäure	2	— 2	— 2	
2 — Bittermandelöl		28	— 24	— 4
1 — Zucker		6	— 10	— 8
2 — Ameisensäure		4	— 4	— 6
7 — Wasser			— 14	— 7
	2	— 40	— 54	— 22

Man weiss, dass die Blätter des Kirschlorbeers, wenn man sie der Destillation unterwirft, ein Oel und ein destillirtes Wasser von dem nämlichen Gehalt an Blausäure und Benzoylwasserstoff liefern, als wie die bittern Mandeln, und es lag mithin sehr nahe, zu untersuchen, ob diese Producte in einer ähnlichen Form darin enthalten wären. Wir haben eine beträchtliche Menge Blätter unzerschnitten mit Alkohol digerirt und zuletzt gekocht und erhielten eine grüne Lösung, während die Blätter braun wurden; bei der Destillation lieferte die weingeistige Flüssigkeit ein Destillat, welches nach Blausäure roch, aber es gelang nicht Amygdalin daraus krystallisirt zu erhalten. Wenn man den Auszug bis zur Entfernung alles Weingeistes verdampfte, und ihn jetzt mit einer Emulsion von süssen Mandeln vermischte, so entstand sogleich Geruch nach Blausäure und bei der Destillation ging Benzoylwasserstoff und Blausäure über. Diese Erfahrung macht die Existenz von Amygdalin in den Blättern des Kirschlorbeers wahrscheinlich; durch welche Materie aber hierin seine Zersetzung bedingt wird, muss weiteren Versuchen überlassen bleiben.

24 *Wöhler und Liebig, Vorschlag zur Einführung*

Die Bildung des ätherischen Senföls steht in sehr inniger Beziehung zu der des Bittermandelöls; man weiss dass der vom fetten Oel befreite Samen keinen Geruch besitzt; dass die Gegenwart von Wasser auf seine Entstehung einen entschiedenen Einfluss hat; dass die Samen mit Weingeist behandelt, die Fähigkeit, flüchtiges Oel zu liefern, verlieren; in dieser Beziehung wäre eine nähere Untersuchung von grossem Interesse.

Wir halten es für wahrscheinlich, dass es für *Asparagin, Caffein, Harnstoff* ähnliche Körper giebt, welche sich zu denselben ähnlich verhalten, wie das Emulsin zu dem Amygdalin; jeder der sich mit der Darstellung derselben beschäftigt, hat sicher, wie wir, die Erfahrung gemacht, dass bei veränderten Darstellungsweisen, diese Stoffe unter den Händen verschwinden, ohne dass ihre Gegenwart in einem der andern Producte nachweisbar ist.

Vorschlag zur Einführung eines neuen Arzneimittels anstatt des destillirten Kirschlorbeer- und Bittermandelwassers; von *F. Wöhler* und *J. Liebig*.

Das destillirte Bittermandel- und Kirschlorbeerwasser werden in der neuern Zeit als sehr wichtige Arzneimittel betrachtet, und von den Aerzten in zahllosen Fällen mit Erfolg als die passendste Form anstatt der medicinischen