Mitteilungen
aus der pharmazeutischen Abteilung des chemischen Instituts
der westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster i. W.

Ueber die Verwertung der Samenkerne von *Prunus domestica* L.

Von Georg Kaßner.

(Eingegangen den 31. I. 1918.)

Obwohl nach Ausweis des Schrifttums bereits von anderen Autoren Angaben über die Verwendung der Obstkerne, zumal derer von *Prunus domestica*, nicht allein zur Herstellung von fettem Oel, sondern auch zur Gewinnung eines blausäurehaltigen Destillats, welches dem *Aqua Amygdalarum amararum* bzw. dem *Aqua Lauro-cerasi* völlig gleichwertig ist, gemacht wurden, hielt ich es doch nicht für überflüssig, besonders im Hinblick auf die gegenwärtigen Zeitumstände, abermals eine solche Verarbeitung durchzuführen, über deren Ergebnisse ich hiermit berichte.

Es wurde eine größere Anzahl Kerne aus reifen, 1916 geernteten Früchten der Hauspflaume auf mechanische Weise oder durch Einweichen in Wasser und mehrtägiges Vergären darin aller Fleischreste entkleidet und nach sorgfältigem Abwaschen in sauberem Zustand gewonnen und getrocknet. Dieselben wurden durch Zerschlagen der Steinschalen geöffnet und die in ihnen enthaltenen Samenkerne durch Auslesen mit der Hand gesammelt. Man hätte ja auch das von Alpers¹⁾ vorgeschlagene Trennungs- und Sortiérverfahren, bei welchem eine auf das spezifische Gewicht von 1,15 gebrachte Chlorcalcium- oder Magnesiumchlorid-Lauge zur mechanischen Scheidung von Schalen und Kernen dient, benutzen können, doch lag mir daran, eine Einwirkung fremder Stoffe auf die Substanzen der Kerne möglichst auszuschließen. Im Großen wird man wohl freilich schon aus wirtschaftlichen Gründen zu einem derartigen mechanischen Verfahren (eventuell auch einem Windseparier- oder ähnlichen Verfahren) greifen müssen, da das Zertrümmern der Steine und das Auslesen der Oelkerne mit der Hand recht zeitraubend ist.

¹⁾ Chemiker-Zeitung, 40. Jahrg. S. 646, 1916.

Es wurden 850 g sauberer trockener Samenkerne von hellbrauner Farbe gewonnen, deren Testa durch Eintrocknen runzlich erschien.

Die Gewinnung des fetten Oeles.

Die Samenkerne mußten zum Zwecke der Oelgewinnung zerkleinert werden. Das Mahlen der fettigen Kerne in einer Laboratoriumsmühle gab wegen Verschmierens der Mahlflächen kein befriedigendes Resultat, so daß nichts weiter übrig blieb, als sie im Mörser zu zerstampfen und das erhaltene Pulver durch ein mittelfeines Sieb No. 4 abzusieben. Eine vorherige Entschälung, wie sie wohl bei der Verarbeitung der viel fleischigeren Mandeln üblich ist, fand nicht statt. Das Pulver sah daher auch nicht schneeweiß, sondern weißlichbraun aus; die Ausbeute betrug 830 g, so daß beim Zerkleinern und Sieben nur ein Verlust von 20 g entstanden war.

825 g Samenpulver wurde nun in fünf einzelnen Portionen in ein tariertes Preßtuch eingeschlagen und jede Portion für sich in einer hydraulischen Presse einem Druck bis zu 350 Atmosphären ausgesetzt. Die Ausbeute an direkt gewonnenem Oel betrug 179,5 g.

In dem Preßtuch waren verblieben 22,5 g,

so daß also aus den 825 g Samenkernpulver 202,0 g Oel erhalten wurden oder 24,48% vom Gewicht der Samen.

Da nun laut einer früheren Analyse¹⁾ auf dem Wege der Extraktion der Samenkerne mittels Aether aus allerdings besonders schönen Pflaumen des Jahres 1913 ein Betrag von 42,92% Oel erhalten worden war, so würden somit in den Preßkuchen etwa noch 17,44% Oel zurückgehalten sein oder 40,06% des Gesamtgehalts, so daß nur rund $\frac{6}{10}$ des Oeles durch Pressen gewonnen wurden.

Neuerdings hat auch Darvas²⁾ die aus Pflaumenkernen zu erhaltenden Produkte beschrieben und seine Ergebnisse veröffentlicht. Er erhielt aus 5 kg Pflaumenkernen durch Pressen durchschnittlich 200 g fettes Oel. Da nach meiner Bestimmung aus 2,544 g Steinkernen 0,46 g Samenkerne und aus den Samen seinerzeit durch Extraktion 42,92% Oel erhalten wurden, berechnet sich die Ausbeute von Darvas auf rund 50% des in den Samen enthaltenen Oeles, während ich, wie eben gezeigt, mit Hilfe der hydraulischen Presse rund 60% oder nach Abzug des im Preßtuch ver-

¹⁾ Dieses Archiv Bd. 252, S. 403, 1914.

²⁾ Ztschr. d. Allg. österr. Apoth.-Ver. 1916, No. 52. Franz Darvas, Die Erschließung und Verwertung der Pflaumenkerne.

bliebenen, doch nicht verlorenen Anteils ebenfalls rund 50% des Oeles gewonnen hatte:

Beschaffenheit und Eigenschaften des Oeles.

Das durch Pressen aus gesunden reifen Samenkernen von *Prunus domestic.* erhaltene Oel war von goldgelber Farbe und zeigte in A b b e's Refraktometer untersucht den Wert $n_D = 1,4705$ bei 20°C. , während in dem früher (l. c.) durch Extraktion gewonnenen Oel der Wert $n_D = 1,4715$ gefunden wurde.

Die Jodzahl betrug 104,9.

Bei der großen Ähnlichkeit des *Ol. Pruni* mit *Ol. Amygdal.* schien es mir wichtig, das Verhalten des Oeles beim Abkühlen auf niedere Temperaturen kennen zu lernen. Es wurde daher eine kleine Probe desselben in einem trockenen Reagenzglas in eine Kältemischung von Eis und Kochsalz gebracht und anhaltend mit einem Thermometer gerührt.

Erst bei -15°C. schieden sich aus dem Oel einige krystallinische Flocken ab, es wurde im übrigen nur etwas dickflüssiger. Das früher durch Extraktion erhaltene Oel blieb dagegen auch bei dieser niedrigen Temperatur noch klar.

Diese Probe zeigt deutlicher und schneller wie die sonst zur Kritik herangezogenen Konstanten die außerordentliche Verwandtschaft und Ähnlichkeit des Pflaumkernöles mit dem fetten Mandelöl an, von welchem das Deutsche Arzneibuch ein Flüssigbleiben bei nur -10°C. verlangt.

Die Herstellung von Aqua Pruni.

Die Preßrückstände, im Gewicht von 623 g, wurden zerkleinert und nach der für Herstellung des Bittermandelwassers angegebenen Vorschrift des D. A.-B. 5 behandelt, wobei allerdings dem Minderbetrag der Samenkerne an Amygdalin gegenüber dem Gehalt der bitteren Mandeln Rechnung getragen wurde. Da gemäß früherer Bestimmung¹⁾ der Amygdalingehalt der Samen von *Prunus domestica* 1,82% beträgt, derjenige von *Amygdal. amar.* in maximo 3,5%, so wurden nur $4\frac{1}{2}$ Teile Hauptdestillat, statt der 9 Teile der Vorschrift für *Aqua amygdal. amar.* zu erhalten gesucht. Das Ergebnis zeigte, daß diese Abweichung berechtigt war.

Der dem Destillat zu machende Alkoholzusatz betrug demgemäß auch nur die Hälfte, also statt 3 nur $1\frac{1}{2}$ Teile. prozentualiter

¹⁾ Dieses Archiv Bd. 252. S. 405.

indessen ebensoviel wie in Aq. amygdal. Im einzelnen war die Behandlung folgende: Das ausgepreßte Samenkernpulver wurde in einen geräumigen Glaskolben gebracht und zunächst mit den vorgeschriebenen 20 Teilen Wasser, d. h. 1375 g (wie der Ansatz $12 : 20 = 825 : x$ ergibt) auf 12 Teile Pulver eingemaischt und fast 24 Stunden (statt 12 der Vorschrift) stehen gelassen. Die Masse besaß nach dieser Zeit einen äußerst kräftigen Bittermandelöl- und Blausäuregeruch.

Da sie aber durchaus nicht breiförmig, sondern mehr stückig und krümelig war, so wurden noch 1000 g Wasser zugesetzt, da sonst große Schwierigkeiten bei der Destillation zu befürchten waren.

Im Großen fallen diese ja fort, wenn man in gut verzinnnten Metallapparaten und mit gespanntem Wasserdampf arbeitet. Hier aber mußte an die Möglichkeit des Anbrennens der breiförmigen Substanz an dem Boden des Glasgefäßes und des Zerspringens desselben gedacht werden. Um dieses zu verhüten, wurde der Kolben in ein Paraffinbad und dieses wieder in ein Sandbad gestellt.

Der Kolben war mit einem doppelt durchbohrten Korkstopfen versehen, durch dessen eine Bohrung ein Glasrohr zum Einleiten von Wasserdampf bis nahe zum Boden des Kolbens reichte, durch dessen andere ein in spitzem Winkel gebogenes Glasrohr den Dampf zur Verdichtung nach einem Liebig'schen Kühler und der damit verbundenen Vorlage führte, nachdem er das Destillationsgut durchdrungen hatte.

Die Destillation ging bei dieser Vorsicht unter Einleiten von Dampf glatt von statten. Es wurden in gewogenen Vorlagen 3 Destillate aufgefangen, und zwar in

Vorlage I. in welche 103,1 g Alkohol gebracht waren

(denn $12 : 1,5 = 825 : x = 103,1$)

375 g

Vorlage II 100 g und

Vorlage III 65 g.

Bei der durch Titration mit Silberlösung ausgeführten Untersuchung ergab

Destillat I einen Gehalt von 0,46575 g Blausäure.,

Destillat II einen Gehalt von 0,4860 g Blausäure.

Destillat III einen Gehalt von 0,01755 g Blausäure.

also zusammen 0,53190 g Blausäure.

Die nach Beiseitstellung des Destillats III noch kurze Zeit fortgesetzte Destillation ließ bei der Prüfung des Kondensats mit Silberlösung nach vorherigem Zusatz von Ammoniak und dann

Uebersättigen mit Salpetersäure noch immer einen, wenn auch schwachen Blausäuregehalt erkennen, doch lohnte offenbar das Sammeln weiterer Nachläufe nicht, es sei denn, daß man hätte auf diesem Wege quantitativ den Blausäuregehalt und damit auch den an Amygdalin hätte bestimmen wollen, was ich bei Anwendung der nötigen Vorsichtsmaßregeln nicht für aussichtslos halte, da unbeschadet kleiner Verluste durch Zurückhalten von Benzaldehyd im Restbetrag an fettem Oel, durch damit ermöglichte Hydrolyse eines kleinen Teils der Blausäure, durch Festlegung solcher auch durch den Kalkgehalt des Einmaischwassers (weilhalb besser destilliertes Wasser zum Anrühren der Preßkuchen zu nehmen ist) und durch sonstige Nebenreaktionen ein annähernd dem seinerzeit gefundenen Amygdalin-Gehalt entsprechender Blausäuregehalt zu finden sein dürfte. Berechnet man nämlich die aus 1,8% Amygdalin zu erwartende Blausäuremenge, so müßten aus 825 g Samenkerne von *Prunus domestica* 0,78 g HCN zu erhalten sein, während ich in den 3 verwertbaren Destillaten rund 0,532 g wiederfand. Jedenfalls ergibt sich auch schon durch die ohne Absicht des quantitativen Wiedergewinns des Blausäure durchgeführte Destillation, daß der Amygdalingehalt der Samenkerne größer ist als man bisher wohl annahm und im Durchschnitt nicht wesentlich unter 1,8% liegen wird.

Darvas (l. c.) gewann aus 5 kg Steinkernen 670 g Destillat mit 1,35% Blausäure = 0,9045 g HCN. Nach dieser Ausbeute berechnet sich die aus den von mir verwendeten 825 g Samenkernpulver zu erhaltende Blausäure auf sogar 0,81 g, liegt also noch etwas über dem durch Rechnung gefundenen Wert 0,78. Auch das von Darvas erhaltene Resultat bestätigt die durch die frühere Arbeit (l. c. S. 405) gewonnene Ansicht über den Amygdalin-Gehalt der Samen.

Damit man die ihm entsprechende Menge Blausäure voll erhalten kann, wird es notwendig sein, die mit Wasser hergestellte Maische nicht länger als erforderlich ist, stehen zu lassen, dann flott im Dampfströme zu destillieren und im übrigen während der Destillation für ein Umrühren und gutes Durchmischen des Samenkernbreies Sorge zu tragen.

Nachdem die Destillation durchgeführt war, bemerkte ich bei dem Auseinandernehmen des Apparats, daß im Liebig'schen Kühler noch einige Tropfen krystallinisch erstarrter ölgiger Substanz zurückgeblieben waren, welche bei der Untersuchung nur Spuren von Blausäure enthielten und offenbar aus Benzoln, dem Polymerisationsprodukt von Benzaldehyd, bestanden, $2\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$

= $C_6H_5CH.OH - CO.C_6H_5$, dessen Entstehung an dem beobachteten Orte mit ein Beweis dafür ist, daß die Vereinigung von Benzaldehyd und Blausäure zu Benzaldehydecyanhydrin wesentlich erst im Destillat stattfindet.

Nach der Gehaltsbestimmung der Destillate durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -N. Silbernitrat-Lösung waren

von I noch vorhanden 345 g mit 0,42489 g HCN

von II noch vorhanden 90 g mit 0,04374 g HCN

von III noch vorhanden 55 g mit 0,01485 g HCN.

Die Summe von I und II ergibt 435 g mit einem Gehalt von 0,47223 g HCN, beide Destillate wurden gemischt und durch Zusatz von 35 g des Destillats III mit 0,00945 g HCN sowie von Alkohol im Betrage von 10 g 480 g Flüssigkeit mit 0,48163 g HCN erhalten.

Dieses *Aqua pruni* enthielt demnach einen Blausäuregehalt von 1,003 pro Mille.

Es besaß ganz den Geruch und Geschmack des Bittermandelwassers und entsprach den Anforderungen des D. A.-B. 5 für *Aqua amygdal. am.*, insbesondere lag auch der Gehalt an freier, nicht an Benzaldehyd gebundener Blausäure unterhalb der vom D. A.-B. 5 als zulässig festgelegten Grenze.

Die Verwertung des Rückstandes.

Der nach der Herstellung des *Aqua Pruni* verbliebene Destillationsrückstand besaß noch rund 40% des Ölgehalts der Samen, enthielt also für die angewandte Menge von 825 g noch rund 141 g fettes Öl; außerdem schloß er das gesamte Eiweiß der Samen ein (nach früherer Untersuchung 47,18% der fettfreien Substanz) und andere Stoffe (Zucker, Salze). Da bei der bisherigen Verarbeitung keine das Aussehen, die Güte und den Nährwert des Materials beeinträchtigenden Manipulationen vorgenommen wurden, so lag es nahe, den Rückstand noch für Zwecke der menschlichen Ernährung auszunützen.

Besonderen Anreiz dazu bot der Umstand, daß dem Brei noch ein kleiner Betrag an Benzaldehyd verblieben war, welcher ihm einen angenehmen aromatischen Geschmack verlieh.

Er wurde deshalb aus dem Destillationskolben herausgebracht und der Küche des Haushalts überwiesen, welche mit Zusatz von etwas Mehl, Zucker, Salz und Lockerungsmittel daraus ein Gebäck herstellte, das durch Wohlgeschmack und Bekömmlichkeit allgemeinen Anklang fand.

Unter Zusammenfassung des Inhalts vorstehender Mitteilungen, muß es als empfehlenswert angesehen werden, mit Hilfe einfacher Vorrichtungen des Laboratoriums (Presse, Destillierblase) eine restlose Aufarbeitung der Pflaumenkerne, wo sie in hinreichender Menge vorhanden sind und leicht von der Steinschale befreit werden können, vorzunehmen, da hierbei an pharmazeutisch wichtigen Produkten erhalten werden: rund 20% (vom Gewicht der Samen) fettes Oel, welches dem fetten Oel der Mandeln sehr ähnlich ist, ferner 50—80% blausäurehaltiges Destillat (Aq. Pruni als evtl. Ersatz für Aq. Amygdal. amar.) sowie ein öl- und eiweißreicher Rückstand, welcher für Speisezwecke gut verwertbar ist.

Gasmessungen mit einer gewöhnlichen Bürette zur Bestimmung von Harnstoff im Harn und von Aethylnitrit im Spiritus Aetheris nitrosi.

Von G. Frerichs und E. Mannheim - Bonn.

(Eingegangen den 1. II. 1918.)

1. Bestimmung von Harnstoff.

Zur Bestimmung des Harnstoffs benutzt man bekanntlich die Abscheidung des Stickstoffs aus dem Harnstoff durch Einwirkung von Natriumhypobromit:

Zur Messung des Stickstoffs werden verschiedene Apparate benutzt, z. B. das Nitrometer von Lunge und einige andere, besonders für die Bestimmung des Harnstoffs im Harn bestimmte Apparate, die alle das gemeinsam haben, daß sie ziemlich teuer sind. Man kann nun sehr leicht aus den in jedem Laboratorium vorhandenen Geräten einen Apparat zusammenstellen, der genau die gleichen Dienste leistet wie die übrigen Apparate. Als Meßrohr für den Stickstoff wird eine gewöhnliche Bürette A von 50 cem Inhalt ohne Hahn benutzt, die, wie die Zeichnung Fig. 1 wiedergibt, durch einen Schlauch (etwa 60—70 cm lang) mit eine

Figure 1.

Figure 2.