Aus dem Laboratorium für galenische Pharmazie
der Universität Paris.

Von Professor Dr. E. m. Bourquelot.

Gewinnung von Prulaurasin durch Einwirkung eines
löslichen Ferments auf Isoamygdalin.

Von H. Hérissé¹⁾.

Vor kurzem sind in dieser Zeitschrift²⁾ die Beziehungen dargelegt worden, welche zwischen den verschiedenen, gegenwärtig bekannten Glykosiden obwalten, die als gemeinsamen Charakter die Fähigkeit besitzen, bei der Hydrolyse Traubenzucker, Blausäure und Benzaldehyd zu liefern. Bei der Wiedergabe dessen, was man über die Isomerie des Amygdalins und Isoamygdalins weiß, war es natürlich, daran zu denken, daß bei der Einwirkung des Fermentes, welches aus dem Amygdalin³⁾ das Amygdonitrilglykosid liefert, auf das Isoamygdalin, einestheils Traubenzucker und anderenteils Prulaurasin gebildet werden müßte. Die Erfahrungen, über welche ich hier berichte, zeigen, daß die Tatsachen sich wohl im Einklang mit dieser Erwägung befinden.

Das Isoamygdalin läßt sich leicht im reinen Zustande darstellen, wenn man das nachstehende Verfahren anwendet, welches nichts anderes ist als die ursprüngliche, nur wenig modifizierte Dakin'sche Methode⁴⁾.

Man löst 10 g Amygdalin in 150 ccm einer wässerigen, $\frac{2}{100}$ -Normal-Barythydratlösung. Nach ungefähr 12 Stunden kann man sicher sein, daß bei 25° das Amygdalin vollständig zu Isoamygdalin isomerisiert ist; man leitet alsdann einen Strom von Kohlensäure in diese Lösung, kocht dieselbe auf, filtriert und verdampft zur Trockne unter vermindertem Druck. Der Rückstand

¹⁾ Vorgelegt der „Société de Pharmacie à Paris“ in der Sitzung vom 31. Juli 1907.

²⁾ Dieses Archiv 1907, 474.

³⁾ Siehe über die Existenz dieses Ferments, als besonderes Ferment in dem Emulsin der Mandeln, E. m. Bourquelot und H. Hérissé: Das Ferment ist, so wie es aus den Mandeln gewonnen wird, ein Gemisch von mehreren Fermenten (Compt. rend. Soc. Biol. 1903, 219).

⁴⁾ Journ. of the chem. soc. 85, 1512 (1904).

wird hierauf mit 60 ccm siedendem Alkohol von 80% aufgenommen; die filtrierte Lösung fängt dann nach einigen Stunden an zu krystallisieren und liefert ein vollständig farbloses Isoamygdalin. Wenn sich nach Verlauf von mehreren Tagen keine weiteren Krystalle mehr abscheiden, saugt man dieselben ab und dampft die Mutterlauge entsprechend ein. Dieselbe kann dann noch eine neue Menge von Krystallen liefern. Das Isoamygdalin kann an der Luft bis zum konstanten Gewicht getrocknet werden, da dasselbe beständig und nicht hygroskopisch ist, entgegen der Angabe von Caldwell und Courtauld.

Die löslichen Fermente der Bierhefe der Bäcker wirken auf das Amygdalin nicht ein; es ist dies eine Eigenschaft, welche diese, an Invertin reiche Hefe zum Nachweis des Rohrzuckers anzuwenden gestattet, selbst bei Gegenwart dieses oder ähnlicher Glykoside, wie es seit mehreren Jahren in dem Laboratorium von E. m. Bourquelot geschieht. Man kann jedoch mit derselben Hefe (Marke Springer), ebenso wie mit der von E. Fischer angewendeten Hefe, ein Ferment erhalten, welches fähig ist, auf das Amygdalin einzuwirken; es genügt hierzu in folgender Art zu verfahren: Anstatt die frische Hefe durch kalten Alkohol zu töten, rührt man dieselbe mit 40 Teilen destilliertem Wasser an und läßt sie 5—6 Stunden lang damit in Berührung. Hierauf wird die Hefe abgesogen, mit Wasser ausgewaschen und bei 33—34° getrocknet. Man kann dieses Produkt, sei es in wässriger Mazeration, sei es im gepulverten Zustande dann benutzen.

Dakin hatte bereits beobachtet, daß, als er das Ferment der Hefe vergleichsweise auf 0,5 g Amygdalin und auf 0,5 g Isoamygdalin einwirken ließ, in beiden Fällen eine Abspaltung von reduzierend wirkendem Zucker eintrat. Derselbe erklärt jedoch, keinen Versuch gemacht zu haben, das dem Amygdonitrilglykosid entsprechende Glykosid, welches sich wahrscheinlich bei der Hydrolyse des Isoamygdalins unter dem Einfluß dieser Enzyme gebildet hatte, zu isolieren.

Ich bin von 16 g Amygdalin ausgegangen, welche in 250 ccm $\frac{2}{100}$ -Normal-Barytwasser gelöst und hierdurch zu Isoamygdalin isomerisiert wurden, wie ich mich durch Bestimmung des Drehungsvermögens überzeigte. Der Baryt wurde alsdann durch Kohlensäure entfernt und die Lösung hierauf mit 12,5 g Hefe, bei 33—34° getrocknet, und wie oben angegeben präpariert, und 3 ccm Toluol versetzt. Das Gemisch wurde 10 Tage lang sich selbst überlassen, und zwar 2 Tage bei 33° und 8 Tage bei 19—20°. Dasselbe wurde jeden Tag umgerührt.

Das Produkt wurde alsdann mit einigen Gramm Calciumkarbonat geschüttelt und mit dem gleichen Volum Alkohol von 95% vermischt. Nach dem Filtrieren wurde die Flüssigkeit unter vermindertem Druck zur Trockne abdestilliert und der Rückstand mit 600 ccm wasserhaltigem Essigäther, welcher auf viermal angewendet wurde, ausgekocht. Die gewonnenen ätherischen Lösungen wurden hierauf abdestilliert und der Rückstand mit 50 ccm Wasser, bei Gegenwart von Calciumkarbonat, aufgenommen. Die filtrierte wässrige Lösung ist alsdann mit Aether geschüttelt und nach der Trennung dann vollständig verdampft worden. Das auf diese Weise erhaltene Extrakt wurde hierauf kalt mit 50 ccm wasserfreiem Essigäther aufgenommen und die Lösung, nach dem Filtrieren, mit dem gleichen Volum wasserfreiem Aether versetzt, wodurch die Ausscheidung einer gewissen Menge von Extraktivstoffen bewirkt wurde. Nach dem vollständigen Absetzen ist dann die Flüssigkeit verdampft und das Extrakt mit wasserfreiem Aether geschüttelt worden, wodurch sich dasselbe in eine farblose, krystallinische Masse verwandelte, die schließlich aus siedendem Chloroform umkrystallisiert wurde. Die erhaltenen Krystalle wurden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Dieselben zeigten alle Eigenschaften des Prulaurasins.

Unter dem Einfluß von Emulsin zersetzten sie sich in wässriger Lösung in reduzierend wirkenden Zucker, Blausäure und Benzaldehyd. Sie schmolzen bei 122—122,5°.

Das Drehungsvermögen wurde als $\alpha_D = -52,55^\circ$ ermittelt. ($\alpha = -1^\circ 34' = 1,566^\circ$; $v = 15$ ccm; $l = 2$; $p = 0,2234$ g.)

Dieses Drehungsvermögen erfuhr keine Veränderung, als die wässrige Lösung des Produktes mit einer kleinen Menge von Aetzbaryt versetzt wurde.

Es wurde die Menge des Benzaldehyds, die sich unter dem Einfluß von Emulsin bildete, bestimmt¹⁾:

0,149 g des Produktes lieferten 0,0994 g Phenylhydrazon, was 0,05375 g Benzaldehyd entspricht.

Gefunden: Berechnet:

Benzaldehyd für 100 Teile . . 36,07 35,93.

Diese Daten zeigen, daß es möglich ist, das Prulaurasin durch biochemische Zerlegung des Isoamygdalins zu erhalten.

¹⁾ H. Hérissé, Ueber die Bestimmung von kleinen Mengen Benzaldehyd (Journ. de Pharm. et de Chim. (6), 23, 60, 1906).