

XII. Ueber die Mandelsäure und einige Salze derselben; von F. L. Winkler ¹⁾.

Im vierten Bande der Annalen der Pharmacie, S. 242 bis 247, ist ein kurzer Auszug der Resultate meiner Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Bittermandelwassers enthalten, und S. 246 angegeben, auf welche Weise man durch Zersetzung der im Bittermandelwasser enthaltenen Verbindung mittelst Salzsäure eine eigenthümliche Säure darzustellen vermag, welche ich mit dem Namen »Mandelsäure« bezeichnet habe. — Durch die interessanten Entdeckungen der HH. Professoren Liebig und Wöhler wurde ich veranlaßt, meine Untersuchungen weiter fortzusetzen, und fand im Verlaufe derselben, daß sich bei Einwirkung der angegebenen Menge Salzsäure auf Bittermandelwasser, außer Salmiak und der durch Aether trennbaren Verbindung, welche sich, bei der Destillation mit Wasser, in Bittermandelwasser und Mandelsäure zerlegt, auch mehr oder weniger Benzamid bildet.

Ogleich nun die Bildung des Benzamids an sich leicht zu erklären ist, indem bei der Einwirkung der bezeichneten Verbindungen auf einander alle Bedingungen zum Entstehen desselben gegeben sind, so war mir eine richtige Deutung aller bei diesem Zersetzungsprocess vorkommenden Erscheinungen bis jetzt nicht möglich, da dieser nothwendig die Ermittlung der Zusammensetzung der Mandelsäure durch die Elementaranalyse vorausgehen muß.

Hr. Prof. Liebig hat mir nun vor Kurzem die Zusage ertheilt, die Elementaranalyse der neuen Säure selbst zu unternehmen, oder unter seiner Aufsicht unternehmen zu lassen, und es gereichte mir zum wahren Vergnügen,

1) Annalen d. Pharm. Bd, XVIII S. 310.

die zu diesem Zweck erforderliche Quantität Säure anzufertigen. Hr. Prof. Liebig wird die Güte haben, die Resultate dieser Analyse mitzutheilen, und ich zweifle gar nicht daran, daß wir durch dieselben die Bildung der Mandelsäure auf eine eben so einfache als zuverlässige Weise theoretisch werden erklären können, wie dieses in Beziehung auf die Bildung des Benzamids durch Zersetzung des Chlorbenzoyls mittelst Ammoniak, und die Umwandlung des Benzoylwasserstoffs in Benzoësäure durch Sauerstoffaufnahme der Fall ist; und dieses scheint mir zwar um so gewisser, da es mir neuerdings gelungen ist, fast die ganze Menge der im Bittermandelwasser enthaltenen Verbindung durch Salzsäure in Mandelsäure und Salmiak zu zerlegen.

Bei der großen Neigung der in dem Bittermandelwasser enthaltenen Verbindung zur chemischen Metamorphose ist es bei Wiederholung der Versuche durchaus nothwendig, alle Verhältnisse, unter welchen die verschiedenen Verbindungen sich erzeugen, sehr genau zu kennen; ich erlaube mir daher, im Folgenden meine bei der Bereitung der Mandelsäure neuerdings gemachten Erfahrungen mitzutheilen.

I. Bereitung der Mandelsäure.

80 Unzen, durch's Erwärmen (bis zu $+30^{\circ}$ R.) und Auspressen, von dem größten Theil des fetten Oeles befreite, zerstoßene bittere Mandeln, wurden mit 90 Pfund (à 16 Unzen) destillirtem Wasser in einem luftdicht verschlossenen Destillirapparate, dessen durch eine Glasröhre verlängerte Ausmündungsröhre unter der zum Abschließen der Röhrenöffnung erforderlichen Quantität destillirtem Wasser mündete, der Destillation unterworfen, und diese so lange fortgesetzt, bis das Destillat 160 Unzen betrug. Von diesem Destillate wurden nun in einem kleineren Apparate wieder 80 Unzen Flüssigkeit überdestillirt, das im Destillate abgelagerte ätherische Bit-

termandelöl durch anhaltendes starkes Schütteln möglichst suspendirt, alsdann 4 Unzen reine Salzsäure von 1,120 spec. Gew. zugegeben, und dieses Gemisch in einer flachen porcellanen Abrauchschale im Wasserbade unter Einwirkung der Luft eingedampft, und der zuletzt hinterbliebene gelbliche, salzartige Rückstand bis zur Trockne und Verflüchtigung der letzten Spuren freier Salzsäure verdunstet. Auf diese Weise wurden 330 Gran einer gelblichweißen, undeutlich krystallinischen, nur äußerst schwach nach bittern Mandeln riechenden, stechend salzig und sauer schmeckenden Verbindung erhalten, welche sich sehr leicht zum größten Theil in kaltem Aether löste. Der nicht in Aether lösliche Antheil betrug 90 Gran, und war reiner Salmiak, ohne irgend eine Spur Benzamid. Durch freiwilliges Verdunsten des zuvor filtrirten ätherischen Auszugs erhielt ich eine krystallinische und sehr schwach gelb gefärbte, äußerst schwach nach Mandeln, aber stark sauer schmeckende, in Wasser gelöst Lackmus stark röthende Masse, welche sich wie Mandelsäure verhielt.

Um diese noch etwas gefärbte Säure durch Thierkohle zu entfärben, löste ich sie in destillirtem Wasser. Hierbei schied sich eine sehr geringe Menge einer dunkelbraunen Verbindung in Flocken aus, und die filtrirte Auflösung der Säure erschien alsdann völlig wasserhell, und beim Verdunsten derselben im Wasserbade hinterblieb die Säure völlig weiß und rein. Obgleich der Geschmack dieser reinen Säure kaum noch an den der bittern Mandeln erinnerte, so stellte ich dennoch einen Versuch an, ob nicht vielleicht eine geringe Menge der bei den früheren Versuchen, bei welchen ich eine weit geringere Menge Salzsäure angewendet hatte, neben Mandelsäure erhaltenen Verbindung mit derselben verbunden sey, indem ich eine geringe Menge der Säure in der sechszehnfachen Gewichtsmenge destillirtem Wasser auflöste, und diese Auflösung so lange der Destillation un-

terwarf, bis die Gewichtsmenge des Destillats der Hälfte der des angewendeten Wassers gleich war. Das Destillat besaß einen äußerst schwachen Geruch und sehr faulen Geschmack, und verbielt sich gegen die gewöhnlichen empfindlichen Reagentien, namentlich auch gegen salpetersaures Silberoxyd, wie reines destillirtes Wasser. Aus dem Rückstand wurde die Mandelsäure durch Verdunsten ganz unverändert und ohne merklichen Gewichtsverlust wieder erhalten.

Die beim Auflösen der noch etwas gefärbten Mandelsäure in Wasser, in Gestalt von Flocken ausgeschiedene Verbindung sinterte auf dem Filter zusammen, und wurde, gut mit destillirtem Wasser ausgewaschen, getrocknet. Sie stellte eine harzähnliche Masse dar, welche ziemlich stark nach bittern Mandeln schmeckte, und sich fast nicht in Wasser, leicht aber in Weingeist löste, und betrug nicht ganz 1 Gran.

Aus allen diesen Erscheinungen geht hervor, daß bei Anwendung einer beträchtlichen Menge Salzsäure fast die ganze Menge der in dem Bittermandelwasser enthaltenen Verbindung in Ammoniak und Mandelsäure zerfällt; auf welche Weise die Salzsäure diese Zersetzung veranlaßt, ist noch zu ermitteln, da sich auch bei allen früheren Versuchen, bei welchen ich durchgängig eine weit geringere Menge Salzsäure anwendete, gegen das Ende des Verdunstens immer noch viel freie Salzsäure verflüchtigte.

Aus der Thatsache, daß sowohl bei Anwendung geringerer als größerer Mengen Salzsäure die Producte der Zersetzung, mit Ausnahme des gebildeten Salmiaks, weder Chlor noch Salzsäure enthalten, so wie aus der Erscheinung, daß bei der Behandlung der Auflösung des cyanfreien reinen Bittermandelöls in Wasser eine ähnliche Zersetzung des Benzoylwasserstoffs durchaus nicht erfolgt, dürfte der Schluß zu ziehen seyn, daß die chemische Metamorphose, welche die im Bittermandelwas-

ser enthaltene Verbindung unter den angegebenen Verhältnissen erleidet, zunächst durch Zersetzung der cyan- oder blausäurehaltigen Verbindung eingeleitet wird; und dafs die zur Bildung von Salmiak nicht erforderliche gröfsere Menge freie Salzsäure die anderweitige Zersetzung der Verbindung mehr durch Contact, als eigentliche chemische Einwirkung, welche nach unseren Ansichten stets von einem directen Stoffwechsel der auf einander wirkenden Körper begleitet ist, veranlafst.

Vielleicht gelingt es, durch die Elementaranalyse der, mittelst Aether aus dem mit Chlornatrium gesättigten Bittermandelwasser leicht trennbaren, Verbindung diesen gewifs sehr interessanten chemischen Procefs zu erklären, und namentlich zu ermitteln, in welcher chemischen Beziehung die in der Verbindung des Bittermandelwassers enthaltene stickstoffhaltige Verbindung (Cyan oder Cyanwasserstoff) zum Benzoylwasserstoff steht. Alle bis jetzt bei der Untersuchung der im Bittermandelwasser enthaltenen Verbindung von mir erhaltenen Resultate scheinen die Richtigkeit der, von mir schon früher ausgesprochenen, Meinung zu bestätigen, dafs diese Verbindung, wie sie im Bittermandelwasser enthalten ist, weder Cyan oder Blausäure, als solche, enthält, sondern als ein Ganzes zu betrachten ist, in welchem die genannten Verbindungen oder deren Elemente zu dem Benzoylwasserstoff oder dessen Elementen in einer derartigen chemischen Beziehung stehen, dafs durch die chemische Einwirkung anderer Körper, z. B. Sauerstoff, Chlor, Salzsäure u. s. w., die Bildung der verschiedensten Verbindungen, des Ammoniaks, Benzamids, der Mandelsäure u. a. m., mithin in jedem Falle eine quantitativ verschiedene Anordnung derselben Elemente veranlafst werden kann.

II. Eigenschaften der Mandelsäure.

Die reine Mandelsäure zeigt zwar eine große Neigung zum Krystallisiren, selten gelingt es jedoch, deutlich ausgebildete Krystalle zu erhalten, da dieselbe fast in der kleinsten Menge Wasser, Aether oder Weingeist gleich löslich ist, und die zuletzt beinahe syrupdicken Auflösungen meistens in sehr kurzer Zeit in eine nur undeutlich schuppig-krystallinische Masse übergehen. Betrachtet man diese unter der Lupe, so erscheint sie als ein Conglomerat von beinahe durchsichtigen, matt glasglänzenden Schuppenkrystallen.

Der Geschmack der Mandelsäure ist ziemlich stark sauer, eigenthümlich, hintennach schwach styptisch; der Geruch sehr schwach, dem der zerstoßenen süßen Mandeln einigermassen entsprechend. Erhitzt man reine krystallisirte Mandelsäure vorsichtig im Platintiegel, so schmilzt dieselbe sehr bald unter Wasserverlust zu einer blaß weingelben Flüssigkeit von Oelconsistenz, welche beim Erkalten in eine durchscheinende gummiähnliche Masse übergeht. Bei fortgesetztem und stärkerem Erhitzen zersetzt sich die Säure nach und nach unter Verbreitung eines sehr angenehmen Geruchs, welcher dem der Weißdornblüthe sehr ähnlich ist, aber auch an den der Hyacinthe und des Benzoëharzes erinnert, zuletzt hinterbleibt eine äußerst voluminöse, sehr leicht verbrennbare Kohle. Nähert man die schmelzende, schon partiell zersetzte Mandelsäure der Flamme, so entzündet sie sich durch die Dämpfe schnell, und verbrennt mit rother, ziemlich stark rufsender Flamme zu einer voluminösen Kohle.

Unternimmt man die pyrochemische Zersetzung der Mandelsäure in einem mit dem pneumatischen Apparate versehenen Destillationsapparate, so läßt sich die Säure ziemlich stark erhitzen, ohne zersetzt zu werden, bräunt sich aber bei stärkerem Erhitzen nach und nach, und geht dadurch in eine eigenthümliche, gesättigt dunkelrothbraune, stark balsamisch riechende, harzähnliche Masse

über, die sich nur in äußerst geringer Menge in Wasser, leicht aber in alkalischen Flüssigkeiten und Weingeist löst. Leitet man die bei dieser partiellen Zersetzung der Mandelsäure auftretenden Dämpfe in wenig destillirtes Wasser, so sammelt sich in diesem eine öltartige Flüssigkeit, die alle Eigenschaften des cyanfreien Bittermandelöls besitzt.

Concentrirte Säuren, z. B. reine concentrirte Schwefelsäure und eben so concentrirte Salpetersäure, bewirken zwar bei gewöhnlicher Temperatur keine Färbung der Säure, indessen treten doch solche Erscheinungen ein, dafs sich mit Gewifsheit auf eine partielle Entmischung der Säure schliessen läfst.

Mit den Basen bildet die Mandelsäure vollkommen neutrale Salze, auch vermag dieselbe die Kohlensäure aus ihren Verbindungen mit Alkalien, erdähnlichen Alkalien und Metalloxyden auszuscheiden, und mit diesen Basen Salze zu bilden. Mehrere der mandelsauren Salze sind leicht krystallisirbar, z. B. der mandelsaure Baryt, die mandelsaure Bittererde; andere zeigen wenig Neigung zum Krystallisiren, z. B. das Kali- und Ammoniak-Salz.

III. Mandelsaure Salze.

Bis jetzt habe ich nur folgende mandelsaure Salze dargestellt und näher untersucht:

1) *Mandelsaures Kali*. Dieses wird sehr einfach dargestellt, indem man in Wasser gelöstes basisch-kohlensaures Kali durch die erforderliche Menge Mandelsäure zersetzt. Um ein völlig neutrales Salz zu erhalten, zersetzte ich nicht die ganze Menge des in der Auflösung enthaltenen basisch-kohlensauren Kalis, sondern verdunstete die noch basisch reagirende Flüssigkeit in gelinder Wärme zur Trockne, und trennte das mandelsaure Kali mittelst starken Weingeistes. Die weingeistige Lösung hinterliefs beim Verdunsten das Salz in Gestalt

einer weissen, weichen, leicht zerreiblichen Masse von fast seifenartigem Ansehen.

Das mandelsaure Kali löst sich sehr leicht in Weingeist, eben so in Wasser. Die Auflösungen verhalten sich völlig neutral, schmecken sehr mild, kaum salzartig, und sehr schwach nach süssen Mandeln. Der eigenthümliche, obgleich schwache Geruch der Mandelsäure ist auch dem Kalisalze eigen.

Pyrochemisch verhält sich das mandelsaure Kali der Mandelsäure sehr ähnlich; auch entzündet sich die bis zum Zersetzen des Salzes erhitze Masse leicht, und verbrennt vollständig unter Hinterlassung von reinem basisch-kohlensauren Kali.

2) *Mandelsaures Ammoniak*. Dieses Salz wurde durch Sättigung der in Wasser gelösten Mandelsäure mittelst Ammoniakflüssigkeit und gelindes Verdunsten der, einen geringen Ammoniaküberschuss enthaltenden Auflösung in gelinder Wärme erhalten. Das Ammoniaksalz krystallisirt ebenfalls nur schwierig, stellt eine gelblich-weiße, weiche Masse dar, schmeckt sehr mild, und zersetzt sich fast unter denselben Erscheinungen pyrochemisch wie die Mandelsäure. Es ist in der kleinsten Menge Wasser, auch in Weingeist löslich.

3) *Mandelsaurer Baryt*. Durch Zersetzung des kohlensauren Baryts mittelst in destillirtem Wasser gelöster Mandelsäure erhalten. Dieses Salz krystallisirt beim gelinden Verdunsten der Auflösung sehr leicht in kleinen, ziemlich harten, aus sehr kurzen und feinen Säulchen bestehenden Krystallparthien, und ist in Wasser in weit geringerer Menge löslich, als das Kali- und Ammoniaksalz. Pyrochemisch verhält sich dasselbe dem Kalisalze sehr ähnlich.

(20 Gran bei $+30^{\circ}$ R. ausgetrocknete Mandelsäure zersetzten 13,38 Gran kohlensauren Baryt. Eine geringe Menge kohlensaurer Baryt, welche mit in die Auflösung

des gebildeten mandelsauren Baryts übergeht, scheidet sich beim Erhitzen der Auflösung wieder aus.)

4) *Mandelsaures Silberoxyd*. Dieses Salz läßt sich am reinsten durch Zersetzung des, in einer nicht zu grossen Menge destillirtem Wasser gelösten, völlig neutralen mandelsauren Ammoniaks mittelst in destillirtem Wasser gelösten salpetersauren Silberoxyds erhalten. Es fällt sogleich beim Zusammengiefsen dieser Auflösungen in Gestalt eines fein krystallinischen, schweren, weissen Pulvers nieder, welches sich sehr leicht auswaschen läßt. Dasselbe wird alsdann in gelinder Wärme, sorgfältig gegen die Einwirkung des Lichtes geschützt, getrocknet. Läßt man dieses pulverförmige mandelsaure Silberoxyd mit einer beträchtlichen Menge destillirtem Wasser einige Zeit kochen, so krystallisirt aus der kochendheiss filtrirten Auflösung das Salz in ziemlich grossen Krystallen, welche hinsichtlich der Gestalt und des Lichtverhaltens denen der Benzoësäure sehr ähnlich sind, jedoch etwas gelblich gefärbt erscheinen. Bei aller angewendeten Vorsicht ist es mir nicht gelungen auf diese Weise ganz farblose Krystalle des Silbersalzes zu erhalten; höchst wahrscheinlich beruht dieses auf einer partiellen Zerlegung eines geringen Antheil Salzes bei der zur Auflösung jedoch durchaus erforderlichen hohen Temperatur.

Das mandelsaure Silberoxyd schmilzt bei hoher Temperatur zu einer dunkeln Masse, und zersetzt sich, stärker erhitzt, fast unter denselben Erscheinungen wie die Mandelsäure, und nach dem Glühen hinterbleibt ganz reines, weisses Silber.

Durch Verbrennen von 10 Gran sorgfältig ausgetrockneten pulverförmigen oder krystallisirten mandelsauren Silberoxyds wurden als Mittel von drei Versuchen 4,225 Gran Silber erhalten. Diese sind \equiv 4,537 Silberoxyd (den Sauerstoffgehalt des Silberoxyds zu 6,888 Procent angenommen); die Zusammensetzung des mandelsauren Silberoxyds im 100 ist daher:

45,37 Silberoxyd
54,63 Mandelsäure
<hr/> 100,00.

Hiernach berechnet sich das Mischungsgewicht der Mandelsäure, Sauerstoff = 100, auf 1748. (Nach der Menge des zersetzten kohlensauren Baryts berechnet, würde das Mischungsgewicht der Säure 1843 seyn; diese Verschiedenheit beruht aber ohne Zweifel auf Wassergehalt der zur Zersetzung des kohlensauren Baryts angewendeten Säure.)

XIII. *Zusammensetzung und Constitution der Mandelsäure; von J. Liebig¹⁾.*

Mandelsäure und mandelsaure Salze.

Bei sämtlichen Analysen, welche mit No. I bezeichnet sind, war die Säure oder das Salz in einem Luftstrom bei $+100^{\circ}$ C. getrocknet worden; die unter No. II angeführten waren über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ($+12^{\circ}$ bis 15°) getrocknet.

VVasser. Kohlensäure.

I.	0,320 Millgrm. Säure gaben	0,160	und	0,738
II.	0,277	-	-	0,137 - 0,643

Bestandtheile in 100:

	Beobachtet.		Berechnet.	Atome.
	I.	II.		
C	63,770	64,221	63,631	16 = 1222,9
H	5,550	5,489	5,190	16 = 99,8
O	30,680	30,290	31,170	6 = 600
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,000	<hr/> 1922.

Be-

1) Annalen d. Pharm. Bd. XVIII S. 319.