

Silbersalze unlöslich. Alle diese Salze haben eine grosse Neigung in saure und basische sich zu zersetzen. (*Annales de Chim. et de Phys.* LXXII. 177. Auszug.)

Geschichtliche Darstellung der Arbeiten über die bittern Mandeln, nebst einigen Betrachtungen über die Abhandlung der Herren Wöhler und Liebig über diesen Gegenstand;

von

Robiquet und Boutron.

Schon seit langer Zeit haben wir mit allen unsern Kräften die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die organischen Materien zu lenken gesucht, und wir wünschen uns Glück, zu sehen, dass Männer des ersten Ranges mit Eifer diesem schönen Studium sich widmen, die damit verbundenen Schwierigkeiten erkennen, und, wie wir, überzeugt bleiben, dass nur ein stetes Zurückkommen auf diese Materien uns hoffen lässt, sie richtig zu erkennen. Die organischen Moleküle sind so beweglich, es findet unter ihnen ein so loser Zusammenhang statt, dass sie den geringsten Einflüssen weichen und sie stets neuen Reactionen oder Modifikationen unterliegen.

Man beginnt meistens eine Arbeit mit gewissen Voraussetzungen, die sehr oft nur zum Theil eintreffen, und müde des Kampfs hört man auf, wenn man eine gewisse Reihe von Ideen erschöpft hat. Wenn aber neue Beobachtungen und neue Betrachtungen hinzukommen, die uns neue Ansichten eröffnen, so erstaunt man, dass von einem so oft wieder

zurückgelegten Gegenstände neue, hervorstechende und unerwartete Resultate erhalten werden.

Würde es nicht nothwendig erscheinen, für Arbeiten, die ein so grosses Zusammentreffen von Kräften erfordern, genaue Rechnung über den Antheil zu führen, den jeder an der gemeinsamen Arbeit hat? Wir halten dieses um so mehr für wesentlich, als man im Allgemeinen, wenigstens bei uns, geneigt ist, alles den letzten Publikationen zuzuschreiben, besonders wenn sie von Männern eines eminenten und hervorragenden Rufes ausgehen.

Man zählt schon eine ziemliche Anzahl Arbeiten über die bittern Mandeln, und es wird deshalb schwierig, in deren Conflict zum Ursprung jeder Thatsache zurückzugehen. Wir halten es demnach für geeignet, eine chronologische Skizze der Thatsachen zu entwerfen, die successive Ordnung der Ideen zu constatiren und die Autoren anzuzeigen, denen sie angehören.

Schrader und Vauquelin zeigten zuerst, 1802, dass das Produkt der Destillation der bittern Mandeln mit Wasser eine kleine Menge gebildeter Blausäure enthalte; aber seit dieser Epoche führte Vauquelin Zweifel auf, ob der Geruch und Geschmack der bittern Mandeln allein von Blausäure herrührten. Andere Chemiker, und besonders Martres von Montauban, bestätigten später diese Ansicht, und wir verdanken diesem geschickten Apotheker eine sehr interessante Abhandlung, die er 1803 bekannt machte und die den Titel führt: *Recherches sur la nature et la siége de l'amertume et de l'odeur des amandes amères*, aber lange unbekannt blieb, weil sie unglücklicherweise der *Société d'Encouragement* überreicht war, die derselben, als nicht zu ihrem Forum gehörend, keiner Erwähnung that. Erst 1819 machte Herr Martres, Sohn, einen Auszug davon bekannt im *Journal de Pharmac.* V. 289.

Aus dieser interessanten Arbeit gehen mehre auffallende Thatsachen hervor, die man neueren Versuchen zugeschrieben hat; und man muss erstaunen, dass erst jetzt derselben mehr Aufmerksamkeit geschenkt wird. Nachdem Martres gezeigt hat, dass das ätherische Oel der bitteren Mandeln, von aller Blausäure befreit, dennoch den charakterisirenden Geruch der bitteren Mandeln behält, sagt er, dass man mit Erstaunen bemerke, dass die zerstoßenen und stark ausgepressten bitteren Mandeln keinen Geruch verbreiten, *dass dieses aber sogleich der Fall ist, wenn sie vom Wasser durchdrungen werden.* Er glaubt, dass dieses davon herrühre, dass in der Organisation der bitteren Mandeln die beiden Oele sich getrennt befänden. Dieser geschickte Chemiker stellte auch fest, dass die Wärme viel zur Entwicklung des Geruchs beitrage, und dass wenn man die Platten, auf welche man die feuchten und zerstoßenen Mandeln legt, vor dem Pressen in kochendem Wasser erhitzt, ein Oel erhalten wird, welches den Geruch der bitteren Mandeln im ausgezeichneten Grade besitzt. Matres bemerkt noch in seiner Abhandlung, dass das riechende Princip der bitteren Mandeln flüchtig ist, löslich in Wasser und in fixen Oelen, und wie Blausäure riecht.

Dieses ist, wie man sieht, die erste Quelle wichtiger Thatsachen, die successiv verschiedenen Chemikern zugeschrieben wurden, und die augenscheinlich Herrn Matres angehören.

Im Jahr 1814 machte Vogel in München eine Abhandlung bekannt „*Analytische Versuche über die bitteren Mandeln*“ *) und zog aus seiner Abhandlung folgende Schlüsse:

- 1) Die Bitterkeit der bitteren Mandeln hat vorzüglich

*) Journal de Pharmac. III. 344.

ihren Sitz in den flüchtigen Theilen, nämlich in der Blausäure und in den ätherischen Oelen,

2) Das schwere flüchtige Oel kann unabhängig von Blausäure in Wasser gelöst erhalten werden; dieses Oel theilt demselben den Geruch und den Geschmack der Blausäure mit, ohne die Eigenschaft mit Eisen Berlinerblau zu bilden.

3) Das über Baryt, Kalk oder Quecksilberoxyd rectificirte flüchtige Oel verliert an der Luft seine Flüssigkeit und verwandelt sich in weisse, fast geruchlose Krystalle, die weniger flüchtig sind als das ätherische Oel.

Fügen wir hinzu, dass Vogel im Verfolg seiner Abhandlung diese Krystallisation einer Absorption von Sauerstoff zuschreibt, auch anführt, dass man den Krystallen den Geruch wieder ertheilen kann durch Auflösen in Schwefelwasserstoff-Ammoniak, welches dieselben durch Desoxydation wahrscheinlich zu ihrem ursprünglichen Zustande zurückführt.

Im Jahr 1820 machte Robiquet in seinen *Considerations sur l'arome* *) einige Versuche über den gelatinösen Theil der unreifen Aprikosenkerne bekannt und zeigte, dass der anfangs geruchlose Saft derselben mit der Zeit den Geruch der bittern Mandeln annimmt, und um so mehr ätherisches Oel giebt, als in Folge der Zersetzung des Saftes mehr Ammoniak sich entwickelt. Wegen dieser und anderer That- sachen wurde Robiquet bewogen, die *Homogenität* des Bittermandelöls in Zweifel zu ziehen, und er betrachtet dasselbe als *das Resultat der Verbindung eines, besondern in den bittern Mandeln enthaltenen Princip, mit einer gewissen Quantität Ammoniak oder dessen Elementen.*

Nachdem fast zur selben Zeit v. Ittner in Freiburg und Giese in Dorpat aufs Neue constatirt hatten, dass das ätherische Bittermandelöl stets mehr oder weniger Blausäure

*) Annales de Chim. et. de Phys. XV. 80.

enthalte, kam Vogel auf seine erste Arbeit zurück *), und nahm als erwiesen an, dass das wohl gereinigte Oel der Blausäure analoge Wirkungen hervorbringen kann, obgleich in einem schwächeren Grade, und dass dieses rectificirte Oel, unabhängig von der Blausäure, an sich giftig sey. Uebrigens betrachtete Vogel die Ansichten Robiquet's als blosser Visionen.

Von seiner Seite nahm Robiquet das Studium des ätherischen Bittermandelöls wieder auf, und theilte im Mai 1812 eine zweite Abhandlung mit, in welcher er bewies, auf die praktischen Beobachtungen von Planche sich stützend, dass das ätherische Bittermandelöl nicht präexistire, weil das durch Auspressen erhaltene fette Oel weder danach riecht noch schmeckt. Robiquet war der erste, der erkannte, gemäss seiner frühern Ansicht, dass das ätherische Oel der bittern Mandeln nicht homogen sey, dass es flüchtige Theile enthalte, die das azotisirte Princip einschliessen, und andere fixere und krystallisirbare, welche kein Azot enthalten. Er bewies auch seit dieser Epoche und gegen die Meinung Vogel's, dass dieses ätherische Oel, *indem es sich oxydire, in eine wahre Säure übergehe, die mit dem primitiven Oele durchaus keine Analogie habe*; er zeigte überdies noch, dass nicht nur Alkohol mit dem äther. Bittermandelöle destillirt, keinen Theil des azotisirten Princip's aufnehme, sondern ferner, dass bei Behandeln des Oels mit kaustischem Kali in der Kälte dasselbe erstem nicht die geringste Spur Blausäure entziehe, und dass zu deren Auftreten, wie es Vogel angegeben, die Wirkung der Wärme nöthig sey.

Robiquet glaubte aus diesen Beobachtungen schliessen zu können, dass die Blausäure in dem ätherischen Oele

*) Journal der Pharmacie IX. 461.

der Bittermandeln nicht mehr als gebildet vorhanden anzusehen sey als das Ammoniak im Harnstoff; und endlich dass nach seinen vergleichenden Versuchen das Bittermandelöl und das Kirschloorbearöl identisch seyn.

Im Jahr 1823 machte Stange neue Beobachtungen über die bittern Mandeln bekannt, und erkannte zuerst, dass die durch Reaction des Sauerstoffs auf das ätherische Oel hervorgebrachte Säure Benzoesäure sey *).

Robiquet und Boutron, welche die Versuche von Stange nicht kannten, vereinigten sich 1830 zu einer ferneren Untersuchung der merkwürdigen Produkte, und begannen damit, festzustellen, dass die Bittermandelkleie, durch Aether von allem fetten Oele befreiet, ihre ganze Bitterkeit behalte, und dass sie sehr geruchvoll wird, wenn man sie mit Wasser befeuchtet; sie fanden, dass die so befeuchtete und mit Vorsicht wieder getrocknete Kleie durch neues Behandeln mit Aether eine Auflösung giebt, die verdunstet einen geruchvollen Rückstand hinterlässt. Wenn die mit Aether ausgezogene Kleie, statt sie mit Wasser zu befeuchten, unmittelbar mit kochendem Alkohol behandelt wird, so entzieht dieser ihr das Vermögen mittelst Wasser den Geruch und Geschmack der bittern Mandeln wieder hervorzubringen; wenn aber die alkoholischen Tincturen einer geeigneten Behandlung unterworfen werden, so liefern sie mehre verschiedene Produkte, und unter andern eine bittere krystallinische Substanz, die sie *Amygdalin* nannten, unkrystallisirbaren Zucker, und ein dem Chlorophyll ähnliches Harz.

Da diese Körper zu zwei oder zu drei vereinigt, den Blausäuregeruch nicht hervorbringen, welchen die Mandelkleie ausstösst, die man, vor der Behandlung mit kochendem Alkohol, befeuchtet hat, so schlossen Robiquet und Boutron daraus,

*) Buchner's Repert. XIV u. XV. 329.

dass der kochende Alkohol dem ätherischen Oel einen Theil seiner Elemente entziehe oder zerstöre. Sie bemüheten sich, besonders zu untersuchen, ob in dem Bittermandelöle die Benzoesäure schon gebildet, oder nur ihren Elementen nach enthalten sey. Die nach dieser Ansicht studirte Reaction des Chlors setzte sie in den Stand, über diese Frage sich auszusprechen.

In der That sagen sie S. 371 ihrer Abhandlung: „Diese Erfahrung scheint uns ganz geeignet, zu beweisen, dass die Benzoesäure in dem Bittermandelöl nicht präexistirt, dass sie nur ein Resultat der Oxydation desselben ist, weil man als Produkt dieser Reaction eine Flüssigkeit erhält, welche sich durch Behandeln mit Wasser in Chlorwasserstoffsäure und in Benzoesäure umändert. Es existirt folglich, unsrer Ansicht nach, in dem Bittermandelöl eine Art Benzoe-Radikal.“

Eine so auffallende und überdies auf genaue Thatsachen gestützte Ansicht, hätte, besonders zu dieser Epoche, unsrer Meinung nach, alle Geister in Bewegung setzen sollen. Indessen schenkte man ihr so wenig Aufmerksamkeit, dass selbst diejenigen, welche sie später bestätigten, derselben gar nicht erwähnen. In Wahrheit, da wir das Radikal nicht isolirt hatten, hatten wir demselben keinen Namen gegeben, und unsre besser unterrichteten Nachfolger, die es ebenfalls nicht dargestellt hatten, machten daraus ein Schlusswesen, welches sie durch eine besondere Benennung qualificirten; wir beeilen uns aber hinzuzufügen, dass diese Idee unter ihren Händen so fruchtbar geworden ist an schönen Resultaten, dass sie in gewisser Art dieselbe sich aneignen mussten.

Was das Amygdalin betrifft, welches neuerlichst ebenfalls der Gegenstand einiger höchst interessanten Beobachtungen geworden ist, so beschränken wir uns, vorläufig einige

Stellen der Abhandlung von Robiquet und Boutron anzuführen. Es wird gesagt S. 375:

„Nach der Vereinigung aller erlangten Thatsachen ist es *unmöglich*, dass man nicht als sehr wahrscheinlich annehmen sollte, dass diese Substanz kräftig zur Bildung des ätherischen Oels beitrage. Denn man wird sich erinnern:

1) dass wenn diese Substanz *entzogen* ist, es keine Möglichkeit ist, weder Geruch noch Geschmack in dem Rückstande zu entwickeln; 2) dass die Benzoesäure weder in den Mandeln noch in dem ätherischen Oele präexistirt; 3) dass das Oel und unsere krystallinische Materie, beide durch Behandlung mit Salpetersäure, Benzoesäure geben. Bemerken wir noch, dass alles Folgende dahin geht, zu constatiren, dass das Amygdalin ein neuer unmittelbarer Bestandtheil ist, und folglich präexistirt.

Im Jahr 1832 machten die Herren Wöhler und Liebig eine Arbeit von der höchsten Wichtigkeit bekannt*), in welcher sie festsetzten: dass das Bittermandelöl von allem azotisirten Princip befreit, folgende Zusammensetzung habe, $C_{14} H_{12} O_2$, und da das so gereinigte Oel durch eine einfache Oxydation in Benzoesäure sich umbildet, man zu einem Resultate geführt werde, welches mit der von Berzelius gegebenen Formel der Benzoesäure $C_{15} H_{12} O_3$ nicht übereinstimme.“

Durch eine neue Analyse dieser Säure aber fanden sie dieselbe wirklich zusammengesetzt aus $C_{14} H_{10} O_3$, wenn sie im wasserleeren und aus $C_{14} H_{12} O_4$, wenn sie im krystallisirten Zustande sich findet. Nach diesen neuen Zahlen liessen sich alle beobachteten Resultate in Uebereinstimmung

*) Annalen der Pharmacie III. 219; Annal. de Chim. et de Phys. LI.

bringen; und da anderseits die Herren Wöhler und Liebig erkannten, dass das, was sie reines Bittermandelöl nannten, durch Einwirkung von Chlor in eine Verbindung sich verwandelt, die durch Wasser in Benzoesäure und Chlorwasserstoffsäure zerfällt, und Brom und Jod überdies zu analogen Resultaten führten, so schlossen diese Herren, dass in der That ein benzoesaures Radikal existire, das sie *Benzoyl* nannten; da sie dasselbe aber nicht darstellen konnten, so haben sie die verschiedenen Verbindungen desselben unter Formeln gebracht; der Art, um seine Existenz evident darzulegen. Das reine Bittermandelöl ist nach diesen Herren $C_{14} H_{12} O_2$, sie betrachten es als eine Wasserstoffverbindung des supponirten Radikals, und geben dafür die Formel $C_{14} H_{10} O_2 + H_2$; sie nehmen an, dass das Oel, der Luft ausgesetzt, 2 At. Sauerstoff absorbire und zu $C_{14} H_{10} O_2 + H_2 O + O$, wasserhaltige Benzoesäure werde. Wird das Oel der Wirkung des Chlors unterworfen, so wird der Wasserstoff, welcher das Hydrür constituirt, ausgeschieden und durch 2 Atome Chlor ersetzt; woher die Formel $C_{14} H_{10} O_2 + Cl_2$.

Wird dieses Chlorbenzoyl der Wirkung des Wassers unterworfen, so wird es $C_{14} H_{10} O_3 + H_2 Cl_2$, es verändert sich nämlich, wie der Versuch zeigt, in Benzoesäure und Chlorwasserstoffsäure. Jod und Brom geben, wie angeführt, ähnliche Resultate, und es ist kaum erlaubt, an der wirklichen Existenz dieses Radikals zu zweifeln, da man es in allen seinen Verbindungen unverändert wieder findet.

Diese Grundideen der Herren Wöhler und Liebig haben eine neue Bahn eröffnet, die täglich mit mehr Erfolg durchlaufen wird, und schon zu sehr merkwürdigen Resultaten geführt hat. Diese Herren selbst haben zwei neue sehr merkwürdige Produkte entdeckt, deren Charaktere und Verbindung sie bestimmt haben. Die eine, *Benzamid*, resultirt aus

der Verbindung des trocknen Ammoniakgases auf das Chlorbenzoyl, die andere, das *Benzoin*, wurde schon von Robiquet und Boutron bezeichnet, und entsteht durch Reaction des kaustischen Kali auf das Bittermandelöl.

Die letzte Arbeit, welche über die bittern Mandeln bekannt gemacht wurde, verdanken wir ebenfalls den Herren Wöhler und Liebig, und sie trägt, wie die erste, das Siegel ihrer tiefen Kenntnisse, aber, sofern wir uns nicht täuschen; sind sie weit entfernt, eine exacte Vorstellung über die Arbeit gegeben zu haben, die ihnen als Ausgangspunkt diente. Wir wollen uns bemühen, nach Hervorhebung der wichtigsten Punkte ihrer schönen Arbeit, dieses auseinanderzusetzen.

Das Amygdalin ist es, welches diesesmal der Gegenstand ihrer Arbeit ausmacht. Sie hatten die glückliche Idee, man kann nicht voraussehen, wie sie darauf kamen, dieses Produkt mit der Emulsion süsser Mandeln in Berührung zu bringen, und sie fanden, dass diese Flüssigkeit, unmittelbar nach diesem Zusatz, den Geruch und Geschmack des Bittermandelöls erhielt, noch mehr; dass dies Gemisch der Destillation unterworfen, Blausäure und Bittermandelöl giebt. Sie leiteten alle diese Erscheinungen von der Einwirkung des Eiweisses der Mandeln auf das Amygdalin ab, jedoch gelang es ihnen nicht, ähnliche Resultate mit dem Eiweiss anderer Pflanzen zu erhalten.

Nach den Beobachtungen dieser berühmten Chemiker wird die Zersetzung des Amygdalins nur durch das Emulsin im löslichen Zustande, wie es sich in den Mandeln findet, bewirkt, aber die Siedhitze zerstört oder lähmt den Körper, welcher auf das Amygdalin wirkt, während das durch Alkohol in einer Emulsion bewirkte Coagulum, wenn man es wieder in Wasser auflöst, die Eigenschaft behält, auf das Amygdalin zu reagiren.

Die Herren Wöhler und Liebig haben auch gefunden, dass durch Behandeln des Amygdalins mit einer Auflösung von kaustischem Kali, eine neue Säure sich bildet, die sie *Mandelsäure* nannten. Diese Säure bleibt mit einem Theile des durch diese Reaction entstandenen Ammoniaks verbunden. Die Zersetzung des Amygdalins veranlasst ausser den schon erwähnten noch andere Produkte, so erhält man nicht nur das ätherische Oel und Blausäure, sondern auch Zucker, eine besondere Säure und eine Art Gummi.

Die Bittermandelkleie endlich mit kaltem Alkohol ausgewaschen, behält die Fähigkeit, auf Amygdalin zu wirken; durch kochenden Alkohol aber wird ihr dieselbe gänzlich entzogen, sehr günstige Umstände, nach diesen Herren, für die Präexistenz des Amygdalins.

Es geht aus dieser kurzen Darstellung hervor, welcher ein grosser Zusammenfluss von Kräften nöthig war, um unsere Kenntnisse über diesen Punkt um einige Grade zu vermehren, und wie viel noch übrig bleibt, um damit bis ans Ende zu kommen.

Wir wollen also nicht aufhören zu arbeiten, und jedem auf dem Kampfplatze Gerechtigkeit wiederfahren lassen. Wir werden oft hierauf zurückkommen, und man wird es vielleicht unangemessen finden, das wenige, was wir leisteten geltend zu machen. Es ist ohne Zweifel betrübt, dahin gebracht zu werden, von sich selbst zu reden, aber allein das Mittel, es zu vermeiden, wenn die, die sich damit befassen sollten, keine Rücksicht darauf nehmen, und weiter schreiten, ohne den Schaden zu bemerken, den sie anrichten. Diese Sprache möchte eigenthümlich erscheinen, besonders wenn man weiss, es mit Männern zu thun haben, die in Folge ihrer Stellung, mehr als andere das Gewicht ihrer Worte oder ihres Stillschweigens taxiren müssten. Wir wollen uns ohne Rückhalt erklären und zu den Thatsachen übergehen.

Zwei sehr hervorspringende Punkte gehen aus unserer letzten Arbeit über die bittern Mandeln hervor. Einer ist die Präexistenz des Benzoeradikals in dem ätherischen Oel; der andere die Entdeckung des Amygdalins und seine als sehr wahrscheinlich bezeichnete Theilnahme an der Bildung jenes Oels; und dennoch wurden diese beiden Hauptthatsachen, man muss es gestehen, weit entfernt als Ausgangspunkte bezeichnet zu werden, von den Herren Wöhler und Liebig verkannt oder herabgesetzt. Um diese letztere Vermuthung zu rechtfertigen, wollen wir zuerst bemerken, dass die Herren Wöhler und Liebig in ihrer ersten Abhandlung, und wo sie von der Reaction des Chlors auf das ätherische Oel handeln, unsrer Arbeit kaum gedenken; sie haben weder unsere Versuche noch die daraus gefolgerten Schlüsse citirt, so dass alle diejenigen, denen unsre Arbeit nicht gegenwärtig, selbst nicht vermuthen können, dass wir einige ähnliche Arbeiten gemacht haben.

Man wird vielleicht einwerfen, dass es unsern Beschreibungen an hinreichender Deutlichkeit mangle, und dass wir nicht die Gabe hätten, uns verständlich zu machen; haben wir aber S. 368 nicht hinreichend angegeben, dass wir ganz besonders uns bemüheten zu untersuchen, ob die Benzoesäure ganz gebildet in dem Oele enthalten sey, oder nur ihren Elementen nach, und dass wir in dieser Ansicht die Reaction des Chlors studirten, und endlich, dass wir bewiesen, dass das zusammengesetzte Produkt dieser Reaction durch Wasser in Chlorwasserstoffsäure und Benzoesäure zerfalle, woraus wir S. 371 folgenden Schluss zogen: „Dieser Versuch scheint uns sehr geeignet zu beweisen, dass die Benzoesäure nicht ganz gebildet in dem Bittermandelöle enthalten, und nur das Resultat seiner Oxydation ist. Auch sagen wir, nach unsrer Ansicht, *es würde in dem Bittermandelöl eine Art Benzoe-Radikal existiren.*“

Kann diese Ausdrucksweise noch Zweifel lassen? In der That spricht Berzelius in dem V. Bande der französischen Uebersetzung seines Werkes S. 428 also sich darüber aus:

„Dieser Versuch (mit dem Chlor) scheint *ohne Widerrede* zu beweisen, dass die Benzoesäure nicht ganz gebildet in dem Oele enthalten ist und allein durch dessen Oxydation entsteht, die in diesem Fall auf Kosten des Wassers vor sich geht, dessen Elemente die Entstehung der Chlorwasserstoffsäure und Benzoesäure veranlassen, genau so, als ob die Verbindung ein *Chlorür des Radikals der Benzoesäure* enthalten hätte.“

Und in Gegenwart solcher Voraussichten und solcher Erklärungen sagen uns die Herren Wöhler und Liebig im Anfang ihrer ersten Abhandlung: „Wenn man in dem noch so dunklen Gebiete der organischen Natur glücklich genug ist, ein Licht zu bemerkē, welches uns zur Kenntniss dieses ausgedehnten Gebietes zu führen erscheint, so muss man sich über eine solche Begegnung Glück wünschen, wenn man auch noch so gut vorher weiss, wie gross und unerschöpflich der Gegenstand der Arbeit ist. Auch kann man hier, *wo man so wenig Vorgänger und so wenig Materialien vorfindet*, von einer Arbeit keine Vollständigkeit erwarten.“

Wer sollte hiernach nicht glauben, dass vor diesen Herren nichts über diesen Gegenstand gesagt worden wäre? Gewiss wir suchen nicht, das Verdienst der Arbeit der Herren Wöhler und Liebig zu schwächen, wir selbst haben zu sehr die Schwierigkeiten des Gegenstandes kennen gelernt, als dass wir den Werth so schöner Resultate nicht ganz erkennen sollten; aber diese Herren sollten wenigstens eingestehen, dass der erste Schritt gethan, und das Licht, so

schwach es ihnen auch erscheinen mochte, sie doch hinreichend geleitet hat, um den zweiten zu thun.

Kommen wir jetzt zu dem Amygdalin und erinnern wir uns, wie die Herren Wöhler und Liebig ihren Ausgangspunkt anheben. Nachdem sie unsere Haupterfabrungen über das neue Produkt festgestellt haben, bemerken sie: „Auf den Grund dieser Thatsachen nehmen diese Chemiker an, dass das Amygdalin einen wesentlichen Antheil habe an der Bildung des ätherischen Oels; aber ihre Versuche, dasselbe mittelst dieses Körpers hervorzubringen, haben kein günstiges Resultat gegeben; sie haben selbst Amygdalin mit durch kochenden Alkohol erschöpfte Mandelkleie, die zur Darstellung des Amygdalins gedient hatte, in Berührung gesetzt. Hieraus schlossen sie auf die Existenz eines *sehr flüchtigen Princip*s, welches, wie ein gemeinschaftliches Band, die Bestandtheile des flüchtigen Oels zusammenhalte, und durch die Behandlung der bitteren Mandeln mit Alkohol zerstört werde, *um darauf Amygdalin u. s. w. zu bilden.* Diese Ansicht, die in der Arbeit dieser Chemiker vorherrscht, ist ohne Zweifel der Grund, weshalb die wahre Rolle, die das Amygdalin bei der Bildung des Oels spielt, *so spät erkannt worden ist.*“

Und weiter nach Erzählung ihrer eigenen Versuche sagen die Herren Wöhler und Liebig:

„Diese Versuche beweisen unserer Meinung nach hinreichend, dass das Amygdalin gebildet in den bitteren Mandeln enthalten ist, und dass es kein flüchtiges Princip giebt, auf dessen Gegenwart oder dessen Entwicklung die Bildung des ätherischen Oeles beruhet.“

Wenn wir recht verstehen, so geben diese Herren vor, dass wir das Amygdalin als nicht präexistirend betrachtet haben, sondern als durch die Reaction der Elemente des ätherischen

Oels resultirend, wenigstens das flüchtige Princip, welches der Alkohol zerstört; das ist aber nie unsere Ansicht gewesen, und wir glauben nicht, dass irgend ein anderer Chemiker sie so verstanden habe, wie diese Herren. Man sehe, wie z. B. Soubeiran, dessen Urtheil alles Vertrauen verdient, sich darüber ausdrückt:

„Die bittern Mandeln *enthalten* dieselben Bestandtheile, als die süßen, und überdies eine krystallinische Materie, *Amygdalin* und ein gelbes scharfes Harz. Zu den Bestandtheilen der bitteren Mandeln hat man bisher die Blausäure und ein ätherisches Oel gezählt, aber diese beiden Bestandtheile präexistiren in den bittern Mandeln nicht. (*Pharmacopée, par M. Soubeiran I. 530.*)“

Man sieht also, wie deutlich Soubeiran unterscheidet unter den Bestandtheilen, die präexistiren und denjenigen, die nicht präexistiren, und dass er das Amygdalin nach uns in die erste Kategorie stellt. Und wie könnte dieses auch anders seyn, da wir S. 378 unsrer Abhandlung sagen: „Nach der Zusammenstellung aller erlangten Thatsachen ist es *unmöglich*, dass man nicht als sehr wahrscheinlich annehmen sollte, dass das *Amygdalin kräftig zur Bildung des ätherischen Oels beitrage*, denn man wird sich erinnern:

1) dass wenn diese Substanz *weggenommen* wird, es nicht mehr möglich ist, weder Geruch noch Geschmack in dem Rückstande zu entwickeln.

2) Dass die Benzoesäure weder in den bittern Mandeln, noch im ätherischen Oel derselben präexistirt.

3) Dass das ätherische Oel und unsere krystallinische Materie durch Behandeln mit Salpetersäure, beide Benzoesäure lieferten. S. 362 fügen wir noch hinzu:

„Da das Amygdalin Stickstoff enthält, könnte es nicht in Folge einer Veränderung und einer uns noch unbekann-

ten Verbindung⁹ zu einem der Elemente des ätherischen Oels werden. Wir werden um so mehr dahin geführt, solches zu glauben, als diese Substanz in ihrer grössten Reinheit den Geschmack der bitteren Mandeln besitzt, und die süssen Mandeln kein analoges Princip geben.“

Man sieht aus diesem allen, wie sehr wir uns bemühen, so zu sagen, dies Oel und das Amygdalin zusammenzubringen, und positiv behaupten, dass weder Benzoesäure noch das Oel präexistiren, und nie den geringsten Zweifel über die Präexistenz des Amygdalins ausdrücken; überall im Gegentheil suchen wir zu beweisen, dass dieser Körper zur Bildung der Benzoesäure und des Oels nothwendig ist, und es ist augenscheinlich, dass wir nur bei der Art der Bildung aufgehalten wurden, die wir nicht angesprochen haben, denn wir sagen an derselben Stelle ausdrücklich:

„Es bleibe nur noch übrig, die Art zu kennen, auf welche dieses Produkt zur Bildung des ätherischen Oels beiträgt; es giebt hier gewiss irgend einen verborgenen Körper, der als gemeinsames Band dient, und unsern Versuchen sich entzieht.“

Sonach erschien die Präexistenz des Amygdalins uns wohl erwiesen, und wir nahmen an, dass es zur Bildung des ätherischen Oels wesentlich beiträgt, aber erklärten, dass wir nicht wissen, unter welchem Einfluss und durch welche Reaction diese Umwandlung vor sich geht. Von hier bis zu der Ansicht, die man uns beimisst, ist es aber, man muss gestehen, noch sehr weit; diese würde nach jenen Herren das traurige Resultat haben, die Fortschritte der Wissenschaft zurückzuhalten, indem sie auf einen falschen Weg lenkten. Es ist möglich, und wir gestehen es ohne Mühe, dass einige unser Ausdrücke unbestimmt sind, weil uns positive Thatsachen mangelten, um über gewisse Punkte eine entscheidende Ansicht aufzustellen. Wir sind aber weit

davon entfernt, dieses zu bedauern, weil es eben diese Ungewissheit ist, welche diese Herren bestimmte, die schöne Arbeit zu unternehmen, die sie bekannt gemacht haben, und die gewiss noch andere über denselben Gegenstand zur Folge haben wird, denn wir können überzeugt seyn, dass noch nicht alles über diesen Gegenstand gesagt ist, und vielleicht können wir unmittelbar den Beweis darüber liefern.

In der That, nachdem wir gezeigt hatten, dass die Bittermandelkleie durch kochenden Alkohol erschöpft und mit Wasser angefeuchtet, mit Amygdalin und den andern durch kochenden Alkohol ausgezogenen Produkten kein ätherisches Oel mehr liefere, glaubten wir daraus schliessen zu können, dass der Alkohol irgend ein Princip entziehe oder zerstöre, weil, wenn wir alles Uebrige vereinten, uns immer noch etwas fehlte, damit dieselbe Reaction vor sich gehen könnte. Die Herren Wöhler und Liebig hatten, wie wir gesagt haben, die sehr glückliche Idee, das Amygdalin mit dem Emulsin der süssen Mandeln zu vereinigen, und sie fanden hier, was wir vergebens anderwärts gesucht hatten, den uns verborgen gebliebenen Körper, welcher durch seine Reaction auf das Amygdalin dasselbe in das ätherische Oel verwandelt. Dieses zusammengenommen indessen sind wir kaum weiter fortgeschritten, denn es reducirt sich alles darauf zu sagen, dass der Körper, welcher in den bittern Mandeln auf das Amygdalin reagirt, um dasselbe in ätherisches Oel umzuändern, sich auch in der süssen Mandel findet. In Wahrheit, es ist das Emulsin oder das Pflanzeneiweiss, sagt man uns, welches diese auffallende Reaction des Eiweisses bestimmt; dies ist wenig wahrscheinlich, denn vergeblich hat man das Eiweiss aus andern Körpern versucht. Wir unsrerseits haben eine grosse Zahl fruchtloser Versuche in derselben Rücksicht angestellt.

Jene Herren glauben, dass wenn die durch kochenden Alkohol erschöpfte Bittermandelkleie auf das Amygdalin keine Wirkung mehr ausübt, dieses davon herrührt, dass das Eiweiss koagulirt und durch die Wärme unlöslich geworden ist *); nichts destoweniger, was wohl zu bemerken, löst sich dieses Eiweiss, welches wir in unserer Abhandlung, als ein von dem gewöhnlichen Eiweiss verschiedenes bezeichneten, nach der Einwirkung von kochendem Alkohol, sehr wohl wieder in kaltem Wasser auf. Diese Auflösung wird durch Gerbestoff gefällt, gerinnt bei der Siedhitze des Wassers, giebt durch Einwirkung von Alkalien Ammoniak aus und das Coagulum durch Wärme alle Produkte stickstoffhaltiger Körper. Man kann also nicht läugnen, dass dieses Produkt mehr dem Eiweiss sich nähert, als jedem andern Körper und doch übt dieses nicht die geringste Wirkung auf das Amygdalin aus; man hätte also einigen Grund zu ver-

*) Eine ähnliche Ansicht wurde schon 1835 über einen sehr analogen Körper geäußert. Die Herren Fauré und Hesse machten (im *Journal de Pharmacie*. XXI.) Beobachtungen über die Entstehung des ätherischen Senföls bekannt; sie gelangten jeder für sich zu der Erkenntniss, dass das Eiweiss eine wichtige Rolle bei dieser Reaction spiele. Herr Fauré nimmt an, dass das im Senfmehl enthaltene Eiweiss ein Bestandtheil des ätherischen Oels sey, welches durch die Wirkung des Wassers in dem Senfmehl sich entwickelt, oder dass es zu der Bildung des Oels wenigstens unumgänglich nöthig ist. Hesse glaubte nicht, dass das Eiweiss ein Bestandtheil des Oels, noch dass es zu dessen Bildung nothwendig sey; nach ihm begünstigt das kalte Wasser nur seine Bildung durch Auflösen des albuminösen Princip, und warmes Wasser ist nur in so fern ein Hinderniss, als es durch die Coagulation des Eiweiss einen Ueberzug bildet, welcher die Wirkung des Wassers auf den Senfsamen hindert.

muthen, dass es nicht das Eiweiss ist, welches diese merkwürdige Rolle spielt.

In Wahrheit suchten diese Herren festzustellen, dass die in Rede stehende Substanz ein vom Eiweiss verschiedener und eigenthümlicher Körper sey, welchen sie *Emulsin* nannten, und sie verstehen, sagen sie, darunter den in kaltem Wasser löslichen Körper; aber gewiss lösen sich hierbei mehre Körper auf, und jene Herren arbeiteten sicher mit einem sehr complicirten Körper. Man muss daher, wenn man weiter gehen will, dieses Agens isoliren und in allen seinen Reactionen studiren.

In der Erwartung, dass man mit dieser neuen Untersuchung sich beschäftige, sind wir sehr geneigt zu glauben, dass es eine Art Diastas oder Ferment ist, welches diesen für uns so neuen Charakter besitzt, eine so vollständige und schnelle Reaction zu bewirken.

Eine solche Sprache, wird man sagen, wird uns aufs Neue in die Ungewissheit zurückwerfen; in der Wissenschaft aber gelten Halbgründe nicht, und wenn man nicht glaubt, die Wahrheit ganz ergründet zu haben, muss man sich mit neuen Conjecturen befassen, wenn man ihr näher zu kommen versuchen will. Uebrigens bilde man sich nicht ein, dass die von uns zuvor angegebene Vorstellung ohne Grund sey, denn seit unsrer letzten Arbeit, die nur durch Kränklichkeit von einem von uns unterbrochen wurde, haben wir einen Versuch begonnen, der nicht beendet wurde; indess fanden wir später, dass dieser Versuch eine ernste Aufmerksamkeit verdiene, und wir nahmen uns seit langer Zeit vor, ihn bei Gelegenheit zu bezeichnen. Er bestand in folgendem. Wir hatten ein Gemenge gemacht von Hefen, Zucker, Amygdalin und Wasser, das Ganze stand in einem bedeckten Flacon, mehre Monat sich selbst überlassen. Derjenige, welcher denselben zuerst öffnete, wurde fast erstickt durch den inten-

siven Geruch von Blausäure, welcher sich aus dem Flacon entwickelte.

Durch die letzte Arbeit der Herren Liebig und Wöhler wurde uns dieses Resultat wieder ins Gedächtniss zurückgerufen, und wir haben es vielfach wieder hervorgebracht, wenn nur nicht mit einem so auffallenden, doch mit einem so deutlichen Erfolge, um zu zeigen, dass eine positive Reaction hier stattfindet. Wir haben nach dieser Zeit einer Auflösung von Diastas Amygdalin zugesetzt, nach einigen Tagen hatte sich ein ausgezeichneter Geruch nach bittern Mandeln entwickelt, der lange Zeit und sehr intensiv anhielt; aber dieser Versuch gelang uns nur mit dem von Payen dargestellten Diastas, und welches noch keine Einwirkung der Wärme erlitten hatte.

Endlich wollen wir eine letzte Beobachtung anführen, die uns sehr merkwürdig scheint, und die nur eine Folge der Zeit seyn konnte. Man wird sich vielleicht erinnern, dass man nach unserer Darstellung des Amygdalins, die übrigens dieselbe von den Herren Wöhler und Liebig vorgeschriebene ist, als Rückstand der alkoholischen Tincturen eine braune, dicke, ganz geruchlose, wenig bitter, aber etwas zuckrig schmeckende und wirklich unkrystallisirbaren Zucker enthaltende Auflösung erhält, in welcher auch sehr wahrscheinlich eine bemerkenswerthe Menge Amygdalin enthalten ist, welches in der zähen Flüssigkeit nicht krystallisiren konnte. Wir haben ohngefähr 500 Grammen eines solchen Rückstandes in ein Gefäß eingeschlossen, und als er nach mehren Jahren geöffnet wurde, verbreitete sich ein so starker Geruch nach bittern Mandeln, dass wir veranlasst wurden, zu versuchen, ob sich ätherisches Oel daraus abscheiden lasse. Demzufolge wurde der Syrup mit Wasser verdünnt und einer Destillation unterworfen, und man erhielt wirklich mehre Grammen ätherisches Oel, und, merkwürdig, das

Wasser, welches über demselben stand, gab weder unmittelbar, noch mit der Zeit eine Spur Blausäure zu erkennen. Angenommen, dass es das Amygdalin gewesen, welches die Entstehung des Oels veranlasst habe, so musste die Reaction verschieden von der seyn, welche das Emulsin ausübt. Wenn man jetzt an den Ursprung des syrupartigen Rückstandes sich erinnert, so wird man bald einsehen, dass ein Gehalt desselben an Eiweiss oder Emulsin sehr wenig wahrscheinlich ist; denn dieses Eiweiss hätte sich in kochendem Alkohol müssen auflösen können, weil man anfangs und zu wiederholten malen die Kleie mit kochendem Alkohol behandelte, und die filtrirten Tincturen einer langdaurenden Siedhitze unterwarf, um den grösseren Theil des Alkohols zu entfernen, und da gegen Ende der Destillation die Temperatur intensiver, weil der Rückstand wässriger wurde, so ist wohl zu vermuthen, dass wenn ein wenig Eiweiss oder irgend ein durch die Wärme gerinnbares Produkt der ersten Behandlung entgangen wäre, dieses gewiss bei der zweiten sich habe ausscheiden müssen.

Man sieht aus diesen alleinigen Betrachtungen, dass wenn die Herren Wöhler und Liebig uns einen Schritt weiter brachten in der Umwandlung des Amygdalins in ätherisches Oel, und ein neues Licht auf diese Frage werfen, doch alles noch nicht aufgeklärt ist, und dass ohne Zweifel Vieles zu thun übrig bleibt, um die Dunkelheit völlig zu zerstreuen, von der sie ausgingen.

Erläuterung der vorstehenden Notiz;

von

Justus Liebig.

Die vorstehende Notiz ist in der Absicht von den Herren Robiquet und Boutron geschrieben worden, um