

Die erste Verdünnung (stets in 120 Gr. Wasser bestehend) enthielt bei diesem Versuch $\frac{9}{1000}$ Gran Arsenik; die 17. $\frac{14}{100000}$, und die 26. $\frac{27}{100000}$ Gran; $\frac{9}{100000}$ bis $\frac{27}{100000}$ Gran Arsenik äufsern also noch Einfluss auf eine Wicke.

XIV. *Neue Versuche über die bitteren Mandeln und deren flüchtiges Oel; von den HH. Robiquet und Boutron-Charlard.*

(Mit einigen Abkürzungen aus den *Ann. de chim. et de phys.*
T. XLIV. p. 352.)

Aus allen Untersuchungen, die bisher über das flüchtige Oel der bitteren Mandeln angestellt worden sind, geht hervor, daß dieses merkwürdige Product sich hauptsächlich dadurch von anderen flüchtigen Oelen unterscheidet, daß es Sauerstoffgas schnell absorbirt, und in Folge dieser Oxydation sich in farblose Krystallnadeln verwandelt, welche sauer sind und es bleiben, man mag sie nun trocken erhitzen, wodurch sie weiter keine Veränderung erleiden, als daß sie in weißen seidenartigen Büscheln sublimiren, oder man mag sie mit siedendem Wasser behandeln, von dem sie vollständig gelöst und beim Erkalten wieder abgesetzt werden.

Man weiß außerdem, daß dieses flüchtige Oel nicht bloß den Geruch der Blausäure besitzt, sondern auch, daß es im frischen Zustande eine ansehnliche Menge von derselben enthält, und wahrscheinlich diesem Gehalte seine giftigen Eigenschaften verdankt, obgleich es auch nach Blausäure riechen kann, ohne merkliche Spuren von derselben zu enthalten. Endlich ist es auch bekannt, daß dieses flüchtige Oel bei zweckmäßiger Behandlung mit kautischen Alkalien ein besonderes krystallinisches Product

liefert, welches weder sauer noch alkalisch ist, sich in Alkohol und Wasser löst, und mehr in der Wärme als in der Kälte.

Eine der Hauptfragen, welche noch zu lösen blieb, ist begreiflicherweise die: Welche Säure durch die Oxydation des Oels gebildet werde. Wir beschäftigten uns demnach zunächst mit dieser Bestimmung, hatten aber kaum die Identität dieser Säure mit der Benzoësäure ermittelt, als wir erfuhren, daß dasselbe Resultat schon im Jahre 1823 von Hrn. Stange, Apotheker in Basel, in Buchner's Repertorium bekannt gemacht worden war *).

Hierauf blieb uns noch zu untersuchen, ob nicht die Benzoësäure fertig gebildet im Bittermandelöl vorhanden sey, und sie nur durch die Oxydation der mit ihr verbundenen Stoffe frei gemacht werde. Wir wurden indess von diesem Gegenstande abgelenkt durch eine andere, nicht minder interessante Frage, die uns schien vorgehen zu müssen, nämlich durch die: Ob selbst das flüchtige Oel in den bitteren Mandeln fertig gebildet vorhanden sey. Die Beschäftigung mit dieser Aufgabe schien uns um so wichtiger, als zu vermuthen stand, daß die Lösung derselben einiges Licht auf die Natur dieses vorgeblichen Oels werfen würde. Bereits hatte der Eine von uns beobachtet, daß das flüchtige Oel, welches man durch Destillation aus den bitteren Mandeln erhält, nicht ganz fertig darin gebildet vorhanden seyn könne, weil das fette Oel, welches man durch's Auspressen dieses Samens bekommt, keinen Geruch und Geschmack besitzt. Alles läßt glauben, daß, wären diese beiden Oele neben einander da, man sie gemeinschaftlich beim Auspressen erhalten würde, weil, wenn sie einmal getrennt sind, sie beim Vermischen sich leicht mit einander vereinigen.

*) Ein Jahr früher ist schon dieselbe Thatsache von den HH. Grischow und Bahlmann beobachtet worden (Berlin. Jahrbuch d. Pharmac. Jahrg. XXIII. S. 158.)
P.

Dergleichen Beispiele kennt man mehrere; so weiß man z. B., daß die Samen der Umbelliferen durch bloßes Auspressen ein Gemisch von fettem und ätherischem Oele geben. Ganz anders verhält es sich aber mit den bitteren Mandeln, wenn sie von Feuchtigkeit befreit sind. Das fette Oel, welches man auf mechanischem Wege daraus absondert, ist eben so ganz geschmack- und geruchlos, wie das der süßen Mandeln. Diefs ist eine Thatsache, welche Hr. Planche wohl erwiesen hat, und welche auch durch die tägliche Praxis der Parfümeure bestätigt wird, die das fette Oel der bitteren Mandeln für das der süßen Mandeln verkaufen.

Indeß nimmt wirklich das fette Oel unter gewissen Umständen den Geruch und den Geschmack der bitteren Mandeln an, und zwar braucht man, damit diefs geschehe, nach Hrn. Planche, die bitteren Mandeln nur zwischen heißen Platten auszupressen; allein die HH. Henry und Guibourt haben seitdem gezeigt, daß diese Veränderung nur unter dem Zutritt von Feuchtigkeit stättfindet.

Diefs waren die Angaben, welche uns als Ausgangspunkt dienten. Unsere erste Sorge ging dahin, uns von ihrer Richtigkeit zu überzeugen. Wirklich haben wir gesehen, daß, wenn die bitteren Mandeln schon etwas alt und folglich recht trocken sind, das fette Oel, welches man daraus durch bloßes Auspressen bekommt, gleich wie der Rückstand, man mag ihn nun in Kuchen lassen oder pülvern, keinen Geruch besitzt, und daß man durch kein Mittel ein Aroma aus dem Oele entwickeln kann, während man nur den Rückstand zu befeuchten braucht, um sogleich den Geruch nach Blausäure auf's Deutlichste hervorzurufen. Das ätherische Oel oder seine Elemente bleiben demnach unzweifelhaft in der Mandelkleie, und fließen beim Pressen nicht mit dem fetten Oel aus.

Indem wir nach diesen Thatsachen zunächst voraussetzten, daß das vorgebliche ätherische Oel aus der Verbindung eines besonderen Stoffs mit einem gewissen Verhält-

hältniß Wasser entspringe, haben wir auf verschiedenen Wegen gesucht, diesen Stoff ohne Dazwischenkunft von Feuchtigkeit auszuziehen, und dazu nach einander Aether und höchst rectificirten Alkohol angewandt. Die auf diesem Wege erhaltenen Resultate sind sonderbar genug, um Beachtung zu verdienen.

Wirkung des Aethers auf die Mandeln.

Der Aether, zu dem wir zuerst unsere Zuflucht nahmen, hatte keine andere Einwirkung, als dafs er die letzten, durch das Auspressen noch nicht abgesonderten Theile des fetten Oels entfernte *). Nachdem diese Operation beendigt war, trockneten wir die Kleie an der Luft und dampften den Auszug in verschlossenen Gefäßen in einem Marienbade ab. Sowohl die mit Aether ausgezogene Kleie, als auch das dadurch erhaltene Oel war geruchlos; allein bei Anrührung mit Wasser hauchte die Kleie so gut Geruch aus wie zuvor. Es ist demnach erwiesen, dafs der Aether nicht auf die Stoffe wirkt, die etwa den Geruch entwickeln. Bis hieher ist Nichts auffallend; was aber wirklich überrascht, ist: dafs, wenn man die mit Aether ausgezogene und darauf getrocknete Kleie zum zweiten Male mit Aether behandelt, der Auszug bei Abdampfung in einem Marienbade ein Product giebt, welches flüchtiges Bittermandelöl enthält. Es bleibt also kein Zweifel, dafs nicht das Wasser zur Bildung dieses Oels unumgänglich sey.

Wirkung des Alkohols.

Wenn man den ersten Rückstand von der Waschung mit Aether, statt ihn auf angegebene Weise zu behandeln, zu wiederholten Malen mit starkem Alkohol auskocht, so erhält man nach der vierten Auskochung Alles,

*) Die Ausziehung geschah in einem trichterartigen Apparat, worin die Mandelkleie so lange mit Aether übergossen wurde, bis er unten ohne Beimengung von fettem Oel abfloß. P.

was dieses Lösemittel aus den Mandeln zu ziehen vermag, und man bemerkt, daß der erste Auszug nach dem Erkalten kleine opake, sehr kurze Krystallnadeln absetzt, die sich in strahlenförmigen Büscheln zusammenlegen. Diese Krystalle, welche sich gewöhnlich an die Wände des Gefäßes absetzen, sondert man ab, und bringt sie auf ein kleines Filtrum. Andererseits gießt man die alkoholischen Auszüge in eine Retorte und zieht den Alkohol vorsichtig so weit ab, bis der Rückstand die Consistenz eines Syrups erlangt hat. Man läßt ihn nun erkalten und bringt ihn darauf in ein hohes Glas, worin man ihn mit dem 5 bis 6fachen seines Gewichts an rectificirtem Aether übergießt, und, nach Verstöpselung des Glases, einige Zeit stark schüttelt. Nun läßt man das Glas bis zum andern Morgen ruhig stehen, wo man dann drei wohl geschiedene Schichten wahrnimmt. Die oberste und leichtflüssigste ist ein wenig gelb; dann folgt eine von matt weißer Farbe und halb fester Consistenz, und die dritte endlich besitzt eine Bernsteinfarbe und schleimige Consistenz. Die erste und dritte Schicht sondert man leicht durch einen Heber ab, und die mittlere, welche von einer teigigen Consistenz ist, läßt man auf feiner Leinwand auströpfeln.

Nachdem die drei Schichten mechanisch geschieden sind, schreitet man zur Reinigung der in ihnen enthaltenen Producte. Die erste, welche fast nichts wie Aether ist, wird in einem Marienbade abdestillirt, wobei man als Rückstand eine Art eines gelblichen, flüssigen Harzes bekommt, dessen scharfer Geschmack an den des sogenannten grünen Pflanzenharzes erinnert. Die weiße und gewissermaßen kreideartige Substanz aus der zweiten Schicht wird in siedendem Alkohol gelöst. Diese Lösung läßt, nach dem Filtriren und Erkalten, eine Menge kleiner weißer Krystallnadeln fallen, welche von gleicher Natur sind mit den warzenförmigen Krystallen, die sich aus dem ersten Auszuge der Mandelkleie ausscheiden. Die

schleimige Flüssigkeit, welche die dritte Schicht bildet, nimmt, nachdem sie durch gelinde Erwärmung von dem noch darin enthaltenen Aether befreit worden ist, die Consistenz des Honigs an, bleibt durchsichtig und schneckt süß, aber zugleich ein wenig bitter. Wir haben aus ihr keinen anderen Stoff absondern können.

Die Behandlung mit Alkohol liefert demnach drei wohl unterschiedene Stoffe, nämlich: eine harzige Substanz, eine eigenthümliche krystallinische Materie und endlich eine Art flüssigen Zuckers. Am merkwürdigsten ist aber, daß keins dieser drei Producte den Geruch der bitteren Mandeln besitzt, und daß dennoch die Mandelkleie, die hinter einander mit Aether und Alkohol oder auch bloß mit Alkohol behandelt worden ist, nicht mehr mit Wasser den Geruch der Blausäure annimmt.

Vergebens haben wir alle uns zweckdienlich scheinenden Mittel angewandt, um diesen Geruch zu entwickeln, sowohl aus den Bestandtheilen einzeln genommen, als auch mit einander oder mit der Mandelkleie, aus denen sie dargestellt waren, vermischt. Ohne Zweifel giebt es einen sehr flüchtigen Stoff, welcher als gemeinschaftliches Bindemittel dient, und durch die Behandlung mit Alkohol zerstört wird. Was dies zu beweisen scheint, ist die bekanntlich sehr deutliche Gegenwart der Blausäure in dem Destillate aus bitteren Mandeln, während sie hier durch kein Mittel, selbst nicht durch kaustische Alkalien, welche sie in dem ätherischen Oele so schnell nachweisen, entdeckt werden kann. Wir müssen indess bemerken, daß die weiße krystallinische Substanz, bei Erwärmung mit Aetzkalklauge, eine sehr beträchtliche Menge Ammoniak entweichen läßt. Da diese Substanz also Stickstoff enthält, so wäre es möglich, daß derselbe vermöge einer uns unbekanntem Entmischung oder Verbindung ein Bestandtheil des ätherischen Oeles würde. Wir sind um so mehr geneigt dieses zu glauben, als dies Oel, selbst im Zustande seiner größten Reinheit, den Geschmack der

bitteren Mandeln besitzt, und die süßen Mandeln keinen ätherischen Stoff liefern. Diese Beobachtungen haben uns bestimmt, das ätherische Oel besonders zu untersuchen, und wir werden weiterhin die Resultate unserer Versuche angeben; bevor wir uns aber mit diesem Gegenstande beschäftigen, wollen wir noch das anführen, was auf die Mandeln selbst Bezug hat.

Wir erinnern zunächst, daß der Bittermandelkuchen, welcher mit Alkohol behandelt worden ist, bei der Destillation mit Wasser kein besonderes ätherisches Oel liefert, und daß nicht nur das Product, welches man erhält, nicht den geringsten Bittermandelgeruch besitzt, sondern auch mit Reagenzien nicht die geringste Spur von Blausäure entdecken läßt. Es ist daher gewiß, daß der Alkohol entweder ganz oder zum Theil die Bestandtheile des ätherischen Oels fortnimmt oder zerstört. Um uns indess zu überzeugen, ob der alkoholische Rückstand einen Stoff enthalte, welcher zu jener schnellen Erzeugung der Blausäure, die sich unter gewöhnlichen Umständen sogleich nach Befeuchtung des Kuchens einstellt, beitragen könnte, haben wir eine Portion dieses Rückstandes mit kaltem destillirtem Wasser behandelt; nach mehrstündiger Maceration erhielten wir eine Flüssigkeit, welche, nach dem Filtriren, klar und gelblich war, fade schmeckte, beim Schütteln stark schäumte und bei Erwärmung coagulirte.

Alle diese Eigenschaften finden sich auch bei den süßen Mandeln, und Hr. Boullay hat dieselben schon vor langer Zeit angegeben, in einem Aufsatze, im siebenten Bande des *Journal de Pharmacie*. Wir bemerken beiläufig nur, daß jenes Coaguliren, welches man von Pflanzeneiweiß abgeleitet hat, einige Charaktere besitzt, welche auf einen andern Körper hinzudeuten scheinen, wie man dies besonders bemerkt, wenn man Mandelkleie genommen hat, die durch Aether ihres fetten Oels gänzlich beraubt und darauf mit Alkohol behandelt

worden ist. Erwärmt man in diesem Falle die wässrige Flüssigkeit, so trübt sie sich und nimmt Consistenz an; allein sie coagulirt nicht, selbst wenn man die Erwärmung bis zum anhaltendem Sieden steigert. Läßt man sie erkalten, so nimmt die Consistenz zu, und man erhält eine ganz homogene, wie Kleister steife Masse. Erhitzt man sie abermals, so wird die Masse etwas flüssig, und beim Erkalten nimmt sie wieder die frühere Consistenz an; diese Erscheinungen kann man durch Temperaturwechsel mehrmals hervorrufen. Wir haben uns sagen lassen, daß das gewöhnliche Eiweiß Nichts dem ähnliches zeige. Uebrigens verweilen wir hiebei nicht länger, um uns nicht so sehr von unserm Hauptgegenstand zu entfernen. Wir haben nur noch von der wässrigen Flüssigkeit zu sagen, daß wenn bei Erwärmung die Coagulation nicht augenblicklich geschieht, einige Tage der Ruhe hinreichen, aus ihr eine Menge einer Flüssigkeit abzusondern, welche bei Abdampfung nur eine Art gewöhnlichen Gummi's liefert. Wir haben demnach in jenem Rückstand Nichts gefunden, was eine besondere Aufmerksamkeit verdiente.

Untersuchung des ätherischen Bittermandelöls.

Mit den gewöhnlichen Apparaten hat die Darstellung dieses Oels viele Schwierigkeiten, weil die mit Wasser angerührte Mandelkleie eine solche zähe, dicke Masse bildet, daß es fast unmöglich ist, das Sieden eine Zeit lang zu unterhalten, ohne daß nicht die Masse aufsteigt oder sich an die Wände festsetzt und in Folge davon zersetzt wird. Unter den verschiedenen Mitteln, zu denen wir unsere Zuflucht nahmen, gewährte uns die Anwendung des Dampfs den meisten Vortheil. Wenn man das Destillat portionenweise abnimmt, so sieht man, daß man anfangs mehr Oel enthält und das darüberstehende Wasser klar ist, wogegen bei mehr vorgerückter Destillation das Oel in geringer Menge erscheint, und dennoch das Wasser sehr milchig ist; zuletzt erhält man kein Oel

mehr und die Flüssigkeit wird wieder klar. Alle drei Producte sind ohne Wirkung auf blaues und rothes Lackmuspapier.

Hr. Vogel hat also Unrecht, wenn er sagt, daß das destillirte Wasser der bitteren Mandeln sauer sey; es ist es nur in Folge einer Veränderung. Der Geruch der ersten Producte ist so lebhaft und durchdringend, daß er mehr an den heftigen des Cyans als an den milderen der Blausäure erinnert. Noch merkwürdiger aber ist, daß nicht nur die Cyanverbindung, welche man mittelst Eisensalze aus jenen drei Destillaten erhält, in dem Maafse abnimmt, als die Destillation vorschreitet, sondern auch, daß diese Verbindung mehr Cyan als die Blausäure enthalten muß, weil die Niederschläge, welche man selbst mit Eisenoxydsalzen erhält, anfangs röthlichgelb sind, und erst in Folge der Berührung mit der Luft grün und dann blau werden. Wohlverstanden sprechen wir nicht von der Farbe der Niederschläge im Moment, wo sie durch ein Alkali erzeugt werden, sondern dann, wenn sie mit einem Ueberschuß von Chlorwasserstoffsäure übergossen worden sind. Es ist auch noch zu bemerken, daß, wenn man das milchige und das klare Wasser zu gleichen Theilen mit einander vermischt, das Ganze durchsichtig wird. Es ist also in dem ersten Destillate ein Körper vorhanden, welcher zur Löslichkeit des ätherischen Oels beiträgt, und da dieß erste Destillat mehr von der besagten Cyanverbindung enthält, so ist sie es wahrscheinlich, welche diese Erscheinung bewirkt. Gewiß ist, daß das klare Wasser weit mehr Oel enthält als das darauf folgende milchige, so viel, daß man, bei dessen Rectification, fast die doppelte Menge des Oels bekommt *).

*) Die Verfasser rectificiren daher das ölhaltige Wasser in einem Kolben mit Helm; wegen der großen Flüchtigkeit des Oels findet sich der ganze Gehalt desselben schon in den ersten Unzen des Destillats

Hr. Vogel empfiehlt die Anwendung von Barytwasser als Mittel, die Gewinnung des flüchtigen Bittermandelöls zu erleichtern. Vermuthlich ist er hiebei von der Vorstellung geleitet, als sey das destillirte Wasser der bitteren Mandeln sauer; allein es ist wichtig zu bemerken, dafs man bei Anwendung von Alkalien die vorhin erwähnte Cyanverbindung entfernt, und dafs alsdann das ätherische Oel nicht mehr alle seine ursprünglichen Eigenschaften besitzt, besonders hinsichtlich seiner Wirkung auf die thierische Oeconomie. Auch vermindert die Entfernung jener Cyanverbindung die Ausbeute an Oel. Es ist daher vortheilhafter, das von uns angegebene Verfahren zu befolgen. Indefs kann es unter gewissen Umständen nützlich seyn, das Oel über Alkalien zu rectificiren, besonders wenn man es wegen seines Aroma's benutzen will, weil dann seine Anwendung weniger gefährlich wird. Diese Bemerkung ist um so zeitgemäfs, als gegenwärtig eine grofse Menge des Oels zu diesem Zweck verbraucht wird.

Nachdem wir ein Verfahren aufgefunden hatten, das Oel vollkommen rein zu erhalten, setzten wir die Untersuchung desselben unter einem anderen Gesichtspunkte fort. Wir überzeugten uns zunächst, dafs es im frischen Zustande vollkommen neutral ist. Besonders waren wir bemüht zu sehen, ob Benzoësäure fertig gebildet oder einer ihrer Bestandtheile in demselben enthalten sey. Wir glauben so glücklich gewesen zu seyn, einiges Licht auf diese interessante Frage geworfen zu haben, wie man aus den folgenden Versuchen ersehen wird.

Am geeignetsten zur Erreichung unseres Zwecks schien uns die Bestimmung: Ob der starre Rückstand, der durch die Oxydation des Oels entsteht, mehr oder weniger als dieses wiege. Denn da, nach der Oxydation des Oels, nur Benzoësäure zurückbleibt, so können nur zwei Fälle eintreten: Entweder wird das Oel dabei gänzlich in Benzoësäure verwandelt, oder jene Oxydation setzt die Ben-

zoensäure nur in Freiheit, indem sie den Körper, welcher diese Säure sättigte, in eine davongehende flüchtige Substanz, umändert.

Dieser Versuch, welcher so einfach erscheint, bietet indess wegen der Flüchtigkeit des Oels und der entstehenden Säure große Schwierigkeiten dar. Denn allemal, wenn man das Bittermandelöl in verschlossenen Gefäßen mit Luft oder Sauerstoffgas in Berührung setzt, sieht man die Wände sich inwendig mit kleinen Krystallen von Benzoensäure bekleiden, die theils einzeln mit ihren Enden aufsitzen, theils eine Rinde bilden, die man nicht ohne beträchtlichen Verlust ablösen kann. Es ist demnach unmöglich, den Resultaten, welche man auf diese Weise erhält, Glauben beizumessen. Wir haben indess diesem großen Uebelstande meistens dadurch abgeholfen, daß wir das Oel in ein Fläschchen mit plattem Boden und sehr langem engen Halse brachten, und es mit diesem, nachdem es genau gewogen worden war, unter eine mit Quecksilber gesperrten und mit Sauerstoffgas gefüllten Glocke brachten. Bei diesem Verfahren erhielten wir nur eine geringe Gewichtsvermehrung; allein wir haben auch diesen Versuch nur ein einziges Mal angestellt, und wagen nicht für seine Genauigkeit einzustehen.

Wenig befriedigt durch dieses Resultat, nahmen wir unsere Zuflucht zu trockenem Chlor in dem Gedanken, daß, wenn die Säure fertig gebildet vorhanden sey, sie wahrscheinlich durch einen Kohlenwasserstoff gesättigt werde, und daß wir dann Chlorkohlenwasserstoff erhalten und die Benzoensäure abgeschieden bekommen würden. Wir setzten demnach einen Apparat zusammen, um einen Strom von trockenem Chlor über die Oberfläche einer gewissen Menge Oels hinwegzuleiten, das mehrere Tage in einem trocknen Vacuo gestanden hatte. Wir glaubten anfangs, daß die Vorgänge unseren Voraussetzungen entsprächen, weil wir bald auf dem Boden des Oels eine Menge prismatischer Krystalle entstehen sahen, wel-

che sich während der ganzen Dauer der mehr als nöthig verlängerten Operation erhielten. Wir hielten diese Krystalle für Benzoësäure, sahen aber, nachdem der Versuch beendigt und der Apparat aus einander genommen war, bald unsern Irrthum ein. Die Flüssigkeit, welche oben schwamm und citronfarbig war, stiefs an der Luft sehr stechende, die Augen stark angreifende Dämpfe aus, deren Geruch an den der Verbindungen von Chlor und Cyanwasserstoffsäure erinnerte. Diese Flüssigkeit verband sich leicht mit Wasser, und, als man dies Gemisch der Destillation unterwarf, entwickelte sich viele Salzsäure und beim Erkalten schlugen sich schöne Krystalllamellen nieder, in langen Federbüscheln geordnet, welche alle von der Oberfläche der Flüssigkeit ausgingen und sich gegen den Boden hin entfalteten. Diese Krystalle, auf ein Filtrum gebracht, darauf in Wasser gelöst und gehörig gereinigt, schienen uns alle Kennzeichen der durch Oxydation des Oels entstehenden Säure zu besitzen.

Eine Untersuchung der Krystalle, die sich während der Hinüberleitung des Chlors gebildet hatten, überzeugte uns andererseits, dafs sie keine Aehnlichkeit mit der Benzoësäure besaßen. Denn als diese Krystalle zwischen mehreren Lagen Josephpapiers ausgedrückt worden waren, verbreiteten sie einen eigenthümlichen und angenehmen Geruch. In Wasser, selbst in siedendem, waren sie nicht merkbar löslich; dagegen lösten sie sich in heifsem Alkohol fast in allen Verhältnissen, und beim Erkalten setzten sich daraus wieder prismatische, ziemlich voluminöse, matt weifse Krystalle ab, die fast keinen Geruch und Geschmack besaßen, in gelinder Wärme wie Oel flüssig wurden, sich dabei nicht verflüchtigten, auf glühende Kohlen geschüttet aber einen starken Hagedorngeruch ausstieffen. Diese Krystalle waren vollkommen neutral und hatten einige Aehnlichkeit mit denen, welche sich bei Einwirkung von Aetzkali auf das ätherische Bittermandelöl bilden. Wir bekennen indefs, dafs wir unsere Untersu-

chungen in dieser Beziehung nicht sehr weit getrieben haben.

Dieser Versuch scheint uns wohl geeignet, zu beweisen, daß die Benzoesäure nicht im Bittermandelöl präexistirt, und sie also ein Product der Oxydation desselben ist. Unseres Erachtens würde man demnach in dem Bittermandelöl gewissermaßen das Radical der Benzoesäure haben. Diese Ansicht stimmt ganz überein mit der Meinung, die einer von uns vor längerer Zeit über die Aether der zweiten Gattung ausgesprochen hat, nämlich, daß in diesen Verbindungen die Säuren nicht fertig gebildet vorhanden seyen. Da es indess nicht unsere Absicht war, diese oder jene Meinung zu vertheidigen oder zu bestreiten, sondern nur die Wahrheit aufzulinden, so stellten wir neue Versuche an, um genauere Kenntnisse in dieser Beziehung zu erlangen. In der Hoffnung, daß die kaustischen Alkalien einige entscheidende Resultate geben könnten, stellten wir demnach den folgenden Versuch an, auf den wir alle nur mögliche Sorgfalt verwandten.

In ein Fläschchen, das etwa 60 Grm. Wasser faßte, schütteten wir 15 Grm. kaustisches Kali, füllten es darauf zu zwei Drittel mit Wasser, brachten, nachdem die Auflösung zu Stande gekommen und erkaltet war, 5 Grm. reinen Oels mittelst einer sehr kleinen Pipette hinein, und füllten endlich die Flasche ganz mit reinem Wasser. Da das Oel leichter als die Kalilauge, und schwerer als das Wasser war, so bildete es eine Schicht zwischen diesen beiden Flüssigkeiten, und das Wasser reichte in den Hals der Flasche, weil wir so viel von ihm hineingeschüttet hatten, daß die Luft gänzlich ausgetrieben worden war. Nun wurde der Stöpsel eingesetzt, welcher die nöthige Menge Wasser vertrieb, und, nachdem derselbe wohl befestigt war, das Gauze einige Minuten stark geschüttelt. Das Wasser und die Kalilauge vereinigten sich; allein nach der geringsten Ruhe begab sich das Oel wieder auf die Oberfläche. Um das Eindringen der Luft zu verbü-

ten, hielt man die Flasche, wenn man sie nicht schüttelte, umgekehrt und mit ihrem Hals in Wasser gesteckt. Nach zwei- bis dreitägiger Einwirkung bemerkte man kleine Krystallflitterchen, die in der unteren Flüssigkeit herumschwammen; beim Schütteln vereinigten sich diese Flitterchen wieder mit dem obenaufschwimmenden Oel; allein nach einigen Stunden bildeten sich neue, und nach Verlauf von 14 Tagen hatten sich diese Flitterchen so vermehrt, daß das Oel seine ganze Liquidität verlor. Diesen Versuch setzte man einen ganzen Monat lang fort, und an jedem Tage schüttelte man die Flasche oftmals, womit man nicht eher einhielt, als bis das gesammte Oel erstarrt war; erst mehrere Tage hernach wurde die Flasche geöffnet.

Nun wurde das Ganze auf ein Filtrum gebracht, und die durchgeflossene Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt. Zu unserem großen Erstaunen entstand dabei nicht der geringste Niederschlag, und unsere Verwunderung stieg noch mehr, als wir sahen, daß die Krystallflitterchen, welche auf dem Filtrum geblieben waren, in dem zum Waschen aufgegossenen Wasser zergingen und mit demselben eine milchige Flüssigkeit bildeten. Der Destillation unterworfen, gab die milchige Flüssigkeit einige Tropfen eines fast geruchlosen ätherischen Oels.

Dieser letzte Versuch scheint uns den vorhergehenden zu bestätigen, denn wenn die Benzoësäure im Oel präexistirte, so sollte man doch denken, müßte sie sich im Kali gefunden haben, wie es der Fall ist, wenn man das Oel unter dem Zutritt der Luft mit demselben Agens behandelt, zwar nicht in so concentrirter Lösung, aber unterstützt durch Wärme. Man braucht das Bittermandelöl nur einige Augenblicke mit einer Kalilauge zu kochen, um sogleich beim Sättigen einen reichlichen Niederschlag von Benzoësäure zu erhalten.

Nachdem wir über diesen Punkt eine so große Ueberzeugung, als es diese Art von Untersuchungen zuläßt,

erhalten hatten, wollten wir auch sehen, ob nicht andere Oxydationsmittel, als die angewandten, eine gleiche Wirkung hervorbringen würden. Zu dem Ende behandelten wir einige Grammen Oel in der Wärme mit Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration. Die Einwirkung war sehr lebhaft, und es fand eine starke Entwicklung salpetersaurer Dämpfe statt. Wir erhielten dabei eine der vorigen ähnliche Säure, welche, nach Reinigung, mehr als das halbe Gewicht des angewandten Oels betrug.

Alle diese Thatsachen stimmen wohl überein, und scheinen uns jeden Zweifel an der Nicht-Präexistenz der Benzoësäure zu heben.

Bis so weit waren unsere Versuche gediehen, als wir Hrn. Liebig's *) Arbeit über den Harn der Grasfresser kennen lernten. Wir bemühten uns zu ermitteln, ob unsere Säure, da sie ebenfalls aus einer stickstoffhaltigen Substanz entstand, auch wohl Stickstoff enthielte. Wir fanden indess keine Spur von demselben, und überdies müssen wir, ungeachtet aller Achtung vor den Meinungen des Hrn. Liebig, bekennen, dafs uns nichts die Existenz seiner Hippursäure, als Körper *sui generis*, zu beweisen scheint. Wir haben im Laufe unserer Praxis so viele solcher von organischen Verbindungen dargebotenen Anomalien kennen gelernt, dafs wir durchaus nicht zu glauben geneigt sind, die aus dem Harn der Grasfresser erhaltene Benzoësäure habe sich durch Wirkung der Wärme gebildet. Wir bleiben vielmehr von der Präexistenz dieser Säure im Harn überzeugt, und glauben, dafs die interessante Entdeckung von Fourcroy und Vauquelin ihren ganzen Werth behalte.

Hr. Liebig, nachdem er gefunden, dafs, beim Erhitzen eines Gemenges von Schwefelsäure und Hippursäure, Benzoësäure entstehe, schliesst auf die Nicht-Präexistenz der Benzoësäure in der Hippursäure. Wir bekennen, dafs dieser Beweis uns nicht streng erschienen ist; denn, was

*) Man sehe diese Ann. Bd. 93. S. 389.

würde wohl geschehen, wenn der Benzoësäure eine leichter als sie zerstörbare organische Substanz beigemischt wäre, und man dieses Gemenge mit Schwefelsäure behandelte? Genau dasselbe, was mit der Hippursäure geschieht. Ueberdies ist zu vermuthen, daß Hr. Liebig selbst keine große Ueberzeugung in dieser Beziehung erlangt hat, weil er in dem folgenden Satze einräumt, daß man die Hippursäure als eine Verbindung von Benzoësäure mit einer unbekanntem unorganischen Substanz betrachten könne, und darin sind wir ganz seiner Meinung. Wunderbar wäre es indess in der That, daß die Hippursäure durch drei so verschiedene Agentien, wie die Wärme, die Schwefelsäure und die Salpetersäure, in Benzoësäure verwandelt würde, wenn diese nicht schon präexistirte. Die von Hrn. Liebig beigebrachten Belege scheinen uns demnach nicht hinlänglich, um unsere ersten Meister eines Irrthums zu beschuldigen, und ohne Zweifel wird er uns erlauben, deren Rechte so lange zu vertheidigen, bis neuere Versuche sich bestimmter über diese Frage aussprechen.

Amygdalin; seine Eigenschaften.

Nachdem wir uns durch alle uns zu Gebote stehenden Mittel überzeugt hatten, daß die Benzoësäure nicht fertig gebildet im Bittermandelöl vorhanden sey, brauchten wir dieselbe nicht mehr in den Mandeln selbst aufzusuchen, sondern nur zu sehen, ob wir nicht den Stoff, der etwa zur Bildung dieser Säure beiträgt, in denselben entdecken könnten. Da unter allen Producten, die wir aus den Mandeln gezogen hatten, keins so sehr unsere Aufmerksamkeit gefesselt hatte, als die vorhin erwähnte weiße und krystallinische Substanz, so wurden wir natürlich veranlaßt, sie näher zu untersuchen, und daraus entstanden einige Beobachtungen, welche uns Interesse zu verdienen scheinen.

Wir haben bereits gesagt, daß diese merkwürdige

Substanz einen anfangs süßen und hinterher bitteren Geschmack besitze, der vollkommen an den Geschmack der bitteren Mandeln erinnere. Dieser Geschmack findet sich auch in dem destillirten Wasser und dem ätherischen Oele der bitteren Mandeln. Es war demnach ziemlich wahrscheinlich, daß unsere krystallinische Substanz ebenfalls destillirbar sey; allein dennoch ist sie vollkommen geruchlos und ganz ohne Flüchtigkeit, sowohl für sich, als gemischt mit verschiedenen Agentien, die im Stande zu seyn scheinen ihr diese Eigenschaft zu ertheilen, wenn sie derselben fähig wäre.

Erhitzt man sie in einem Röhrchen, so schwellt sie auf, und haucht anfangs den Geruch von gebranntem Zucker aus, worin man indess, gegen das Ende, den des Hagedorns unterscheidet. Diese Substanz scheint uns an der Luft ganz unveränderlich zu seyn; sie widersteht der Einwirkung des Chlors, wenn beide trocken sind, wenigstens zeigt sich keine äußerliche Veränderung. Läßt man aber ein wenig Feuchtigkeit hinzutreten, so bemerkt man eine Art von Aufschwellung, und wenn man den Rückstand mit einer größeren Menge Wasser übergießt, so bleibt er darin unlöslich; das Ganze vereinigt sich zu einer weißen, trocknen, geruchlosen und wie Harz zerreiblichen Masse. Alkohol löst nichts von derselben.

Erwärmt man diese Substanz mit einer Lauge von kaustischem Kali, so entwickelt sich, wie bereits gesagt ein lebhafter Ammoniakgeruch, und die Flüssigkeit zeigt keine Spur von Blausäure. Es fällt beim Sättigen nichts nieder, und, wie uns schien, bildet sich bei dieser Reaction keine Säure. Indess wollen wir nicht ganz dafür einstehen; dagegen ist es gewiß, daß die Substanz Stickstoff enthält, denn, wie sehr man sie auch gereinigt habe, immer liefert sie unter den obigen Umständen Ammoniak.

Wirkung der Salpetersäure auf das Amygdalin.

Die Salpetersäure schien uns das einzige Agens zur Auffindung einer Beziehung zwischen dem Amygdalin und dem Bittermandelöl. Wirklich liefert jenes, wie dieses, in Folge dieser Behandlung eine Säure, die alle Kennzeichen der Benzoësäure besitzt; allein man bekommt sie in geringerer Menge und mit gröfserer Schwierigkeit, weil die Salpetersäure zuweilen eine so starke Wirkung ausübt, dafs sie die Benzoësäure, in dem Maafse als sie sich bildet, zerstört. Gewifs ist aber, dafs man, bei gehöriger Sorgfalt, beständig Benzoësäure erhält, die sich von der gewöhnlichen gar nicht unterscheidet.

Fafst man alle diese Angaben zusammen, so kann man nicht umhin, als sehr wahrscheinlich anzunehmen, dafs die besagte Substanz wirklich zur Bildung des ätherischen Oels beitrage; denn man mufs sich erinnern:

1) Dafs man, nach Fortnahme dieser Substanz, aus dem Rückstand keinen Geruch oder Geschmack mehr entwickeln kann.

2) Dafs die Benzoësäure weder in den Mandeln, noch in deren ätherischem Oele gebildet vorhanden ist.

3) Dafs das ätherische Oel sowohl wie unsere krystallinische Substanz, bei Behandlung mit Salpetersäure, Benzoësäure liefert.

Es bleibt nun noch zu wissen, auf welche Weise das Amygdalin zur Bildung des ätherischen Oels beitrage, wie es Geruch und Flüchtigkeit erhalte. Es giebt hier gewifs einen verborgenen Körper, welcher als gemeinschaftliches Bindemittel dient, und sich unseren Beobachtungen entzieht. Wir haben gesehen, dafs der Zutritt des Wassers unumgänglich ist; allein das ist noch nicht Alles, vielmehr steht zu vermuthen, dafs dieselbe Substanz, welche sich mit solcher Leichtigkeit und Schnelligkeit in Blausäure verwandelt, auch die ist, welche durch ihre Vereinigung den Geruch und die Flüchtigkeit hervorruft. Allein, welche Substanz ist es, die sich so

deutlich durch ihre Wirkungen kund giebt? Diefs zu entdecken, ist uns noch nicht möglich gewesen; allein Geschickteren oder Glücklicheren als wir wird es ohne Zweifel gelingen. Bis dahin begnügen wir uns gehörig nachzuweisen, dafs die Substanz, deren Eigenschaften wir so eben beschrieben haben, gänzlich verschieden von allen bisher bekannten ist.

Ihre Farbe, ihre Krystallgestalt und ihr süfser Geschmack veranlafsten uns, sie anfangs für Mannazucker zu halten, und wir wurden darin um so mehr bestärkt, als unter den Producten, die wir aus den bitteren Mandeln zogen, noch eine süfse Substanz aufgetreten war, die wir für den unkrystallinischen Zucker des vorgebliebenen Mannazuckers hielten. Allein beide Stoffe verhielten sich bei Behandlung mit Salpetersäure so ganz verschieden, dafs es nicht mehr möglich war, eine Abhängigkeit zwischen ihnen aufzufinden. Der unkrystallinische (Manna-) Zucker liefert eine grofse Menge Oxalsäure, während unsere Substanz nur Benzoësäure giebt. Sie verdient also wohl eine Stelle unter den eigenthümlichen Pflanzenstoffen einzunehmen. Wir wünschten sie mit einem Namen zu belegen, welcher an die sie enthaltende Mandelart erinnerte. Da indess die Botaniker nicht für gut fanden, einen Unterschied zwischen den Bäumen zu machen, welche die süfsen und die bitteren Mandeln liefern, so haben wir uns auf Annahme des Gattungsnamen beschränkt, und nennen diese Substanz daher *Amygdalin*.

Zusammensetzung des Amygdalins.

Da es nicht genug war, Stickstoff im Amygdalin aufgefunden zu haben, sondern auch erfordert wurde, das Verhältnifs desselben zu den übrigen Bestandtheilen zu bestimmen, so baten wir zwei unserer Kollegen und Freunde, die HH. Henry den Sohn und Plisson, welche sich seit langer Zeit mit Vervollkommnung der Elementar-Analyse

or-

organischer Substanzen beschäftigen, diesen Stoff zu analysiren. Folgendes sind ihre Resultate:

Kohlenstoff	58,5616	19 Atome
Wasserstoff	7,0857	28 -
Stickstoff	3,6288	1 -
Sauerstoff	30,7238	7 -
	<hr/>	
	99,9999.	

Wir waren um so mehr verwundert, ein solch geringes Verhältniß von Stickstoff zu finden, als die Menge des Ammoniaks, welches sich bei Einwirkung des kautischen Kali's auf diese Substanz bildet, weit mehr davon anzukündigen schien. Allein die Analyse gab bei mehrmaliger Wiederholung immer dieselben Resultate, und die große Geschicklichkeit, die unsere Kollegen in dieser Gattung von Versuchen erlangt haben, gestattet uns nicht, den geringsten Zweifel an ihrer Genauigkeit zu erheben. Dessen ungeachtet fragt es sich, ob die Analysemethoden, trotz der Vervollkommnungen derselben, so sicher seyen, daß man sich auf sie verlassen könne, und ob der Stickstoff bekannt genug sey, um behaupten zu dürfen, daß er unter allen Umständen die ihn unterscheidbarmachenden Eigenschaften behalte; sehen wir ihn doch bei der Gährung verschwinden, ohne daß wir eine Spur von ihm auffinden können. Eine sonderbare Beobachtung, die hier noch eine Stelle verdient, ist die: daß wir bei der Bereitung der Benzoësäure manchmal von dem sich entwickelnden Geruch nach Blausäure überrascht wurden, besonders beim Oeffnen der Gefäße, in denen die Säure sublimirt wurde. Die Erscheinung zeigt sich nicht allemal, aber ziemlich häufig. Wenn man nun erwägt, daß die Benzoësäure, unter andern Umständen, aus stickstoffhaltigen Substanzen, wie z. B. aus der Hippursäure des Hrn. Liebig und dem ätherischen Oel der bitteren Mandeln und des Kirschlorbeers*) entsteht, möchte

*) Das Kirschlorbeeröl scheint von gleicher Natur mit dem Bitter-
Annal. d. Physik. B. 96. St. 3. J. 1830. St. 11. Kk

es da nicht wahrscheinlich werden, daß die Benzoësäure selbst Stickstoff enthalte, und daß wir diesen nur deshalb darin nicht auffinden, weil uns die Mittel fehlen, sehr kleine Mengen desselben zu entdecken *). Uebrigens sind wir weit entfernt, einen größeren Werth auf diese Vermuthungen zu legen, als sie verdienen, und wir geben sie hier nur, um die Aufmerksamkeit Derer hierauf zu lenken, die sich mit dieser Gattung von Untersuchungen beschäftigen wollen.

S c h l u ß.

Alles zusammengefaßt, glauben wir Folgendes erwiesen zu haben:

1) Das flüchtige Oel der bitteren Mandeln präexistirt nicht in denselben, und das Wasser ist wesentlich zu seiner Bildung.

2) Die Benzoësäure präexistirt ebenfalls nicht in dem flüchtigen Oele, und der Sauerstoff ist wesentlich zu ihrem Auftreten.

3) Die bitteren Mandeln enthalten einen eigenthümlichen stickstoffhaltigen Stoff, der alleinig die Ursache ihrer Bitterkeit und ein Bestandtheil des ätherischen Oels zu seyn scheint.

mandelöl zu seyn, und hat gleiche Eigenschaften wie dieses. (Bekanntlich setzt auch das Zimmtöl mit der Zeit Benzoësäure ab. P.)

*) Bei aller Achtung vor dem Verdienste dieser Arbeit, glaube ich doch, trifft die Verfasser einigermaßen der Vorwurf, mehrere wesentliche Punkte ihrer Untersuchung nicht gehörig aufgeheilt zu haben, deren Ermittlung wohl von größerem Werth gewesen seyn würde, als manche ihrer zum Theil unfruchtbaren und nicht zum Gegenstande gehörigen Betrachtungen. So ist meiner Meinung nach die Frage, ob das ätherische Bittermandelöl wesentlich oder nur durch eine Beimengung von Blausäure Stickstoff enthalte, mit Unrecht gar nicht berührt, und eben so wenig findet man irgendwo eine bestimmte Angabe, ob sich durch die Oxydation des blausäurehaltigen Oels *nur* Benzoësäure bilde, und ob diese