

weissen, im Wasser löslichen Lamellen krystallisirt und dessen Analyse der Formel $C_8H_{11}O_4Ag$ entspricht.

Das Baryumsalz, $(C_8H_{11}O_4)_2Ba \cdot 4H_2O$, krystallisirt in feinen Nadeln, welche amiantartig gruppirt sind und in kaltem Wasser sich kaum lösen.

Durch Sieden mit einem Ueberschuss von Kali wurde die entsprechende Oxysäure erhalten und davon das Silbersalz, $C_8H_{12}O_5Ag_2$, analysirt, welches einen weissen, krystallinischen, in kaltem Wasser beinahe unlöslichen Niederschlag bildet. Durch Behandlung mit heissem Wasser färbt er sich braun durch Freiwerden von Silber.

Die Lactonsäure, mit Schwefelsäure erbitzt, liefert das entsprechende Lacton, während sich Kohlensäure abspaltet, bis jetzt habe ich aber noch nicht die Concentrationsverhältnisse der Schwefelsäure feststellen können, welche eine befriedigende Ausbeute an Lacton ergeben; die Reduction des letzteren durch Jodwasserstoff wird mich zu einer gesättigten, sieben Kohlenstoffatome enthaltenden, mit den von den oben genannten englischen Chemikern erhaltenen Säuren isomeren Fettsäure führen.

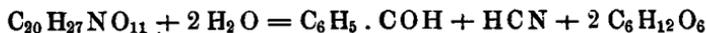
Rom. Pharmaceutisch-chemisches Institut der Universität.

309. Emil Fischer: Ueber ein neues dem Amygdalin ähnliches Glucosid.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 21. Juni; mitgetheilt in der Sitzung vom Verf.)

Das Amygdalin, welches bekanntlich durch Emulsin im Sinne der Gleichung



gespalten wird, ist schon vor 25 Jahren von Hrn. Hugo Schiff¹⁾ mit dem Hinweis auf die Verwandlung in Mandelsäure und Amygdalinsäure als eine Verbindung des Benzaldehydcyanhydrins mit einem

Disaccharid von der Formel $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C}H \cdot CN$ betrachtet worden.
 $\overset{\cdot}{O} \cdot C_{12}H_{21}O_{10}$

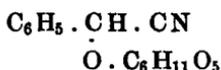
Ueber die Natur des Disaccharids hat sich Schiff nicht weiter geäussert und die von ihm entwickelte ausführliche Structurformel des Amygdalins, $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C}H \cdot CN$
 $\overset{\cdot}{O} \cdot C_6H_7O(OH)_3 \cdot O \cdot C_6H_7(OH)_3O$, ist gerade in Bezug auf den Zuckerrest zweifellos unrichtig. Denn das

¹⁾ Ann. d. Chem. 154, 337.

Glucosid enthält, wie sein Verhalten gegen Fehling'sche Lösung und Phenylhydrazin beweist, jedenfalls keine freie Aldehydgruppe.

Nach meiner Ansicht ist das Amygdalin ein Derivat der Maltose oder einer ganz ähnlich construirten Diglucose.

Diese Auffassung stützt sich auf die Beobachtung, dass mit Hilfe der Hefenenzyme, welche bekanntlich die Maltose in Traubenzucker verwandeln, auch aus dem Amygdalin die Hälfte des Zuckers als Glucose abgelöst werden kann, ohne dass die stickstoffhaltige Gruppe des Moleküls angegriffen wird. Dadurch entsteht dann ein neues Glucosid, welches dem Amygdalin ausserordentlich ähnl' ist, aber die einfachere Formel



oder aufgelöst



hat. Ich nenne dasselbe nach seiner Zusammensetzung Mandelnitrilglucosid (für die internationale Sprache Amygdonitrilglucosid). Dasselbe unterscheidet sich durch die physikalischen Eigenschaften sehr deutlich von dem Amygdalin, ist ihm aber in chemischer Beziehung zum Verwechseln ähnlich, insbesondere wird es von Emulsin ebenso leicht angegriffen und liefert dieselben Spaltungsproducte, nur in anderem Mengenverhältniss.

Mandelnitrilglucosid.

Dass der wässrige Auszug der Bierhefe aus dem Amygdalin Traubenzucker ablöst, ohne Bittermandelöl zu erzeugen, habe ich schon früher kurz erwähnt¹⁾. Um diesen Vorgang zur Darstellung des neuen Glucosids zu verwerthen, wurden 10 g feingepulvertes Amygdalin mit 90 ccm einer Lösung übergossen, welche aus 1 Theil gut gewaschener und an der Luft völlig getrockneter Brauereihefe (Frohbergtypus) durch 20 stündige Auslaugung mit 20 Theilen Wasser bei 35° bereitet war. Um die secundäre Wirkung von gäh-rungs-erregenden Organismen zu verhindern, wurde noch 0,8 g Toluol²⁾ zugefügt. Beim Aufbewahren der Mischung im Brutofen bei 35° und öfteren Umschütteln erfolgte bald die Lösung des Amygdalins. Als nach siebentägigem Stehen die Menge des reducirenden Zuckers 35 pCt. des angewandten Glucosids betrug, und somit der für 1 Mol. Hexose berechneten Quantität entsprach, wurde die Flüssigkeit, welche kaum

¹⁾ Diese Berichte 27, 2989.

²⁾ Das Toluol hat sich mir als Sterilisator für Enzymlösungen am besten bewährt.

nach Bittermandelöl roch, mit dem doppelten Volumen Alkohol vermischt, durch Erwärmen mit Thierkohle auf 50° geklärt und filtrirt. Wenn durch diese Operation der grösste Theil der Proteinstoffe gefällt ist, kann die Lösung ohne allzu starkes Schäumen unter vermindertem Druck bei 50° eingedampft werden. Der zurückbleibende dünne Syrup wurde mit der zehnfachen Menge heissen Essigäthers tüchtig durchgeschüttelt, wobei der gebildete Traubenzucker und andere Stoffe zurückblieben. Die filtrirte Lösung wurde verdampft und der Rückstand in der gleichen Weise mit warmem Essigäther ausgelaugt. Diese Operation muss noch 1—2 Mal wiederholt werden, bis der Rückstand in viel Essigäther klar löslich ist. Der jetzt beim Verdampfen bleibende Syrup erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch. Die Ausbeute betrug 32 pCt. des angewandten Amygdalins. Zur Reinigung wurde das Product in 10 Theilen heissem Essigäther gelöst. Beim Erkalten schied sich die Verbindung in sehr feinen, langen Nadeln ab. Die Ausbeute an diesem, schon fast reinen Product betrug 16 pCt. des angewandten Amygdalins. In Wirklichkeit ist die Menge des neuen Körpers jedenfalls viel grösser, da seine Isolirung erhebliche Verluste mit sich bringt. Für die Analyse wurde das Mandelnitrilglucosid nochmals aus Essigäther umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{17}O_6N$.

Procente: C 56.95, H 5.8, N 4.75.

Gef. » » 56.7, » 6.0, » 4.7.

Das reine Glucosid, welches man in kleiner Menge am raschesten durch Umkrystallisiren aus sehr viel heissem Chloroform gewinnt, bildet feine farblose Nadeln. Der Schmelzpunkt ist, wie so häufig bei den Verbindungen der Zuckergruppe, nicht ganz constant. Schon gegen 140° beginnt die Substanz wenig zusammenzubacken und schmilzt dann zwischen 147 und 149° vollständig. Geringe Verunreinigungen drücken den Schmelzpunkt aber stark herunter.

Optische Bestimmung: Eine wässrige Lösung von 8.25 pCt. Gehalt und dem specifischen Gewicht 1.018 drehte bei 20° im Eindecimeter-Rohr 2.26° nach links. Daraus berechnet sich die specifische Drehung

$$[\alpha]_D^{20} = -26.9.$$

Eine andere Lösung von 9.50 pCt. und spec. Gew. 1.024 drehte im Zweidecimeterrohr 5.21° nach links.

$$[\alpha]_D^{20} = -26.8.$$

Das Mandelnitrilglucosid schmeckt bitter und zwar stärker als Amygdalin. Es ist in kaltem Wasser, Alkohol und Aceton sehr leicht löslich und kann dadurch ohne Mühe von dem Amygdalin unterschieden werden. In 20 Theilen heissem Essigäther ist es noch ziemlich

rasch löslich; von warmem Chloroform verlangt es dagegen ungefähr 2000 Theile. Die Fehling'sche Lösung verändert es auch in der Wärme garnicht. Beim Kochen mit Alkali entwickelt es sofort Ammoniak und liefert dabei wahrscheinlich ein Product, welches der Amygdalinsäure entspricht.

Von 5procentiger Salzsäure wird es beim Erwärmen auf dem Wasserbade ziemlich rasch angegriffen und liefert dabei Traubenzucker. Viel charakteristischer ist aber die Spaltung durch Emulsin.

Ein Theil Glucosid wurde in 10 Theilen Wasser gelöst und mit 0.2 Theilen Emulsin versetzt. Sofort machte sich der Geruch nach Bittermandelöl bemerkbar. Nach 24 Stunden wurde in einem Theil der Flüssigkeit nach dem Wegkochen des Bittermandelöls und der Blausäure die Menge der Glucose mit Fehling'scher Lösung bestimmt. Dieselbe betrug mehr als 90 pCt. der Theorie. Der Zucker wurde ausserdem noch durch das Glucosazon als Traubenzucker identificirt.

Da das Amygdalin im Pflanzenreich ziemlich verbreitet ist, so wird man voraussichtlich hier auch dem Mandelnitrilglucosid begegnen. Ich werde selbst versuchen, dasselbe aus den offenbar unreinen Präparaten zu isoliren, welche unter der Bezeichnung amorphes Amygdalin oder Laurocerasin¹⁾ beschrieben worden sind.

Bei diesen Versuchen bin ich von den Herren Dr. P. Rehlaender und Dr. G. Pinkus unterstützt worden, wofür ich denselben besten Dank sage.

310. G. Panajotow: Ueber *o-p*-Dimethylchinophtalon und *o-p*-Dimethylchinaldinsäure.

(Eingegangen am 24. Juni.)

Die Darstellung des *o-p*-Dimethylchinophtalons nach der Reimer-Jakobsen'scher Reaction²⁾ wurde nach der von Geigy und Königs für die Darstellung des Phtalons des Py-3-phenylchinaldins³⁾ angegebenen Methode ausgeführt.

10 g *o-p*-Dimethylchinaldin⁴⁾ werden mit 10 g Phtalsäureanhydrid und 3 g Chlorzink in einem Rundkolben im Paraffinbad auf 140 bis 150° C. 3—4 Stunden lang erhitzt, bis die Masse bei dieser Temperatur sehr zäh wird. Die erhaltene Masse wird dann auf dem Wasserbade mit reiner, concentrirter Schwefelsäure bis zur vollständigen

¹⁾ Lehmann, Neues Repertorium für Pharmacie 23, 449.

²⁾ Diese Berichte 16, 1087.

³⁾ Diese Berichte 19, 2428.

⁴⁾ Diese Berichte 20, 32.