

Aus dem Laboratorium für galenische Pharmazie
der Universität Paris.

Von Professor Dr. E. m. B o u r q u e l o t.

Ueber das Vorkommen von Amygdonitrilglykosid in *Cerasus Padus* Delarb.

Von H. H é r i s s e y¹⁾.

Es ist seit langer Zeit bekannt, daß die vegetativen Organe, besonders die Rinde von *Cerasus Padus*, ein an Blausäure reiches Destillat liefern, wenn sie vorher bei Gegenwart von Wasser zerkleinert sind. Eine größere Zahl von Autoren hat sich auch bemüht, das jene Säure liefernde Prinzip in reinem Zustande zu isolieren. Einer der letzten, K. J o u c k²⁾, hat gelegentlich seiner Untersuchungen auch die historischen Daten dieser Frage zusammengestellt, so daß ich bezüglich dieses speziellen Punktes nicht besser tun kann, als die Leser auf jene Abhandlung²⁾ zu verweisen. Es genügt allein, daran zu erinnern, daß man bisher der Rinde von *Cerasus Padus* kein krystallisiertes Prinzip als blausäureliefernden Bestandteil entzogen hat; die erhaltenen Produkte waren amorph und besaßen keinen Charakter, der es gestattet hätte, dieselben als chemisch gut gekennzeichnete Verbindungen anzusehen. Mit anderen Worten: man hatte bisher das Blausäure liefernde Glykosid der vegetativen Organe³⁾ von *Cerasus Padus* noch nicht in reinem Zustande isoliert und war infolgedessen in vollständiger Unkenntnis über dessen wirkliche chemische Natur.

Die von mir über diesen Gegenstand ausgeführten Untersuchungen haben mir gestattet, aus *Cerasus Padus* ein Glykosid im reinen und krystallisierten Zustande zu isolieren, welches ich vollständig mit dem von E. F i s c h e r⁴⁾ durch Einwirkung von Hefe auf Amygdalin dargestellten Amygdonitrilglykosid identifizierte.

Ich habe junge, frische Zweige von *Cerasus Padus* verarbeitet, welche in den ersten beiden Wochen des April geerntet und mit

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

²⁾ Dieses Archiv 1905, 421—426.

³⁾ Amygdalin war von L e h m a n n aus den Samen von *C. Padus* isoliert (Pharm. Ztschr. f. Rußl. 1885).

⁴⁾ Ber. d. chem. Ges. 1895, 1508—1511.

Knospen, die im Begriff standen, sich halb zu öffnen, bedeckt waren¹⁾).

1000 g der mit den entstehenden Blättern versehenen Zweige wurden etwa 36 Stunden nach der Ernte mit einer Wurzelschneidemaschine zerkleinert und nach und nach sofort in 3000 ccm siedenden Alkohols von 95%, welcher 10 g Calciumkarbonat suspendiert enthielt, eingetragen. Hierauf wurde das Gemisch 30 Minuten lang am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Am folgenden Tage wurde alsdann die Flüssigkeit abgegossen, die Zweige mit der Maschine zerkleinert und die Masse von neuem mit 3000 ccm siedenden Alkohols von 95% behandelt. Nach dem Erkalten und Auspressen wurden die alkoholischen Auszüge vereinigt, filtriert und bei Gegenwart von Calciumkarbonat bis auf 250 ccm Rückstand abdestilliert. Letzterer wurde hierauf filtriert und kalt mit 1000 ccm Alkohol von 95% vermischt, wodurch nur eine geringfügige Ausscheidung erfolgte. Nach 24 stündigem Stehen wurde schließlich abermals filtriert und unter vermindertem Druck zur Trockne destilliert.

Das erhaltene Extrakt wurde alsdann einer zehnmaligen Extraktion mit je 50 ccm wasserhaltigem, siedendem Essigäther am Rückflußkühler unterworfen. Nach 24 stündigem Stehen wurden die erhaltenen Auszüge vollständig abdestilliert und der Rückstand mit 100 ccm destilliertem Wasser aufgenommen. Die wässrige Lösung wurde filtriert und bei Gegenwart von Calciumkarbonat unter vermindertem Druck zur Trockne destilliert. Der Rückstand ist hierauf mit 50 ccm siedendem, wasserfreiem Essigäther aufgenommen worden, wobei reichliche Mengen von gefärbten Produkten zurückblieben.

Der verdampfte Essigäther hinterließ ungefähr 10 g eines weichen, grünlichen Extraktes, welches nach Verlauf von mehreren Wochen vollständig krystallisierte. Dasselbe wurde in etwa 140 ccm wasserfreiem Essigäther gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat mit dem gleichen Volum Aether, der zuvor durch Schütteln mit wasserfreiem Natriumsulfat vollständig entwässert war, versetzt. Es trat hierdurch eine weiße Trübung auf, die sich allmählich zu einer geringen Menge von Extrakt verdichtete, welches sich auf den Wandungen des Kolbens absetzte. Die von dem ausgeschiedenen Extrakt getrennte Flüssigkeit wurde hierauf in einem Kolben vollständig verdampft und der Rückstand mit wasserfreiem Aether geschüttelt. Hierdurch verwandelte er sich allmählich in eine

¹⁾ Ich verdanke das erste Material, welches mir zu diesen Untersuchungen diente, Herrn C. Turquet, Eigentümer zu Ecardenville-la-Campagne (Eure); ich statue demselben auch hier meinen verbindlichsten Dank ab.

farblose, krystallinische Masse, welche hierauf von dem Aether getrennt und mit 200 ccm Chloroform am Rückflußkühler gekocht wurde. Beim Erkalten schied sich aus dieser Lösung eine kleine Menge eines farblosen, in Nadeln krystallisierten Produktes (I) aus, welches gesammelt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurde. Die krystallinische Masse, welche sich hierbei nicht vollständig gelöst hatte, lieferte bei erneuter Behandlung mit demselben Chloroform eine weitere Menge eines in Nadeln, krystallisierten Produktes (II). Im ganzen wurden ungefähr 0,3 g Krystalle gesammelt.

Die Produkte I und II besaßen identische Eigenschaften. Unter dem Einfluß von Emulsin lieferten sie in wässriger Lösung: reduzierend wirkenden Zucker, Blausäure und Benzaldehyd. Sie fingen bei 138—139° an zu schmelzen. Für das Amygdonitrilglykosid, dessen Schmelzpunkt übrigens kein absolut scharfer ist, gibt E. Fischer an, daß es gegen 140° zu schmelzen anfängt.

Das Drehungsvermögen wurde übereinstimmend mit dem Amygdonitrilglykosid gefunden:

Produkt I $\alpha_D = -27,10^\circ$ ($\alpha = -31' = -0,516^\circ$; $v = 10$ ccm; $l = 2$; $p = 0,097$ g).

Produkt II $\alpha_D = -26,51^\circ$ ($\alpha = -24' = -0,400^\circ$; $v = 11$ ccm; $l = 2$; $p = 0,0856$ g).

8 ccm der Lösung des Produktes I ($\alpha = -31'$; $l = 2$), enthaltend 0,0761 g Substanz, wurden mit 1 ccm Barythydratlösung, $\frac{1}{25}$ Normal, versetzt. Nach einigen Stunden betrug die Drehung

$$\alpha = -54' = -0,900^\circ,$$

was einem Drehungsvermögen entspricht von

$$\alpha_D = \frac{-0,900 \times 9}{2 \times 0,0761} = -53,21^\circ,$$

scharf übereinstimmend mit dem des Prulaurasins. Nun weiß man aber genau, daß kleine Mengen von Barythydrat das Amygdonitrilglykosid zu isomerisieren vermögen, indem sie dasselbe in Prulaurasin umwandeln¹⁾.

0,06 g des Produktes wurden mit 2 ccm Salzsäure auf dem siedenden Wasserbade behandelt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert, verdampft und das Restierende mit Aether behandelt. Beim Verdunsten des Aethers verblieben farblose Krystalle, welche in 8 ccm Wasser gelöst wurden. Diese Lösung zeigte eine Drehung von $\alpha = -28'$ ($l = 2$), woraus hervorgeht, daß sich Links-Phenylglykolsäure gebildet hatte. Im Gegen-

¹⁾ R. J. Caldwell u. S. L. Courtauld, Journ. Chem. Soc. 91, 673 (1907).

satz hierzu erwies sich die Lösung der Krystalle, welche bei Anwendung der gleichen Operation auf ein Produkt erzielt waren, das zuvor der isomerisierenden Einwirkung einer Spur Barythydrat unterworfen war, als inaktiv ($\alpha = + 2'$; $l = 2$).

Alle die vorstehenden Daten zeigen einwandsfrei, daß das Blausäure liefernde Glykosid, welches ich aus *Cerasus Padus* isoliert habe, mit dem Amygdonitrilglykosid identisch ist. Damals, als die beiden Isomeren desselben, das Sambunigrin und das Prulaurasin, in zwei Pflanzen entdeckt wurden, war das Amygdonitrilglykosid noch nicht im Pflanzenreiche gefunden worden. Die Vorhersagung von E. Fischer, daß man demselben früher oder später hier begegnen würde, findet sich jetzt verwirklicht.

Krystallisiertes Hydroergotininsulfat.

Nachtrag über Mutterkornalkaloide.

Von Dr. F. Kraft.

(Eingegangen den 26. XI. 1907.)

In meiner Untersuchung über das Mutterkorn¹⁾ hatte ich gezeigt, daß dasselbe neben dem von T a n r e t entdeckten krystallisierten Ergotin in noch ein zweites, amorphes Alkaloid enthält, das sich insbesondere durch die Löslichkeitsverhältnisse seiner Salze als selbständiges Individuum erwies; zum Ergotin in steht es wahrscheinlich im Verhältnis eines Hydrates desselben und wurde deshalb Hydroergotin in genannt.

Gleichzeitig waren die Herren B a r g e r und C a r r zu denselben Resultaten gelangt²⁾; anfänglich abweichende Ansichten über das genetische Verhältnis der beiden Alkaloide haben sie inzwischen zu Gunsten der meinigen korrigiert³⁾. Ferner machten sie die wichtige Entdeckung⁴⁾, daß das auch von ihnen nur amorph erhaltene Hydroergotin in (Ergotoxin) krystallisierte Salze zu liefern vermag. Die Bestätigung dieser Angabe am Hydroergotininsulfat bildet den Zweck dieses Nachtrages.

Das nach meiner Vorschrift (s. pag. 349, Bd. 244) hergestellte gelatinöse Sulfat wird sehr scharf abgesaugt, auf Tonplatten gestrichen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das

¹⁾ Arch. d. Pharm. 244, 336.

²⁾ Chemical News 1906, 89.

³⁾ Arch. d. Pharm. 245, 235.

⁴⁾ Journ. of Chem. Soc. 91, 337.