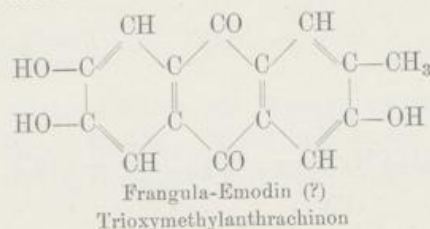


— Emodin¹⁾, C₁₅H₁₀O₅ (Frangula-Emodin), kristallisiert in seiden-glänzenden, orangeroten Nadeln vom Schmelzpunkt 254—255°. Es ist löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther. In konzentrierter Schwefelsäure und in Ätzalkalien löst es sich mit tiefroter Farbe. Mit Essigsäureanhydrid entsteht, je nach der angewendeten Temperatur, Mono-, Di-, Triacetyl-Emodin. Die Triacetylverbindung schmilzt bei 193°. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht β-Methylantracen, durch Methylierung mit Dimethylsulfat wird Emodin in den Trimethyläther übergeführt. Frangula-Emodin besitzt die Struktur eines Trioxymethylanthrachinons. Da bei den Anthrachinonderivaten nur die β-ständigen Hydroxylgruppen leicht alkylierbar sind²⁾, so kommt dem Frangula-Emodin vielleicht die Struktur



zu³⁾.

Amygdalae amarae.

Prunus Amygdalus Stokes (Amygdalus communis L.). — Rosaceae —
Roseae — Prunoideae.

Bestandteile: Amygdalin, fettes Öl⁴⁾, Zucker, Emulsin.

— Amygdalin⁵⁾, C₂₀H₂₇NO₁₁ (+ 3H₂O), kristallisiert aus Wasser in durchsichtigen, prismatischen Kristallen, aus Alkohol in wasserfreien,

¹⁾ Frangula-Emodin ist identisch mit dem Emodin aus Rhabarber; mit dem aus Aloin darstellbaren Aloëmodin ist es isomer (vgl. Oesterle, Arch. d. Pharm. 237 (1899) 699). Warren de la Rue und Müller, Jahresb. d. Chem. 1857 516; Rochleder, B. 2 (1869) 374; Liebermann und Waldstein, B. 9 (1876) 1775; Skraup, Wien. Akad. Ber. 70 (1874) 238; Liebermann, B. 8 (1875) 970; Hesse, A. 309 (1899) 41; Tschirch und Heuberger, Arch. d. Pharm. 240 (1902) 607.

²⁾ Graebe, B. 38 (1905) 152; A. 349 (1906) 201.

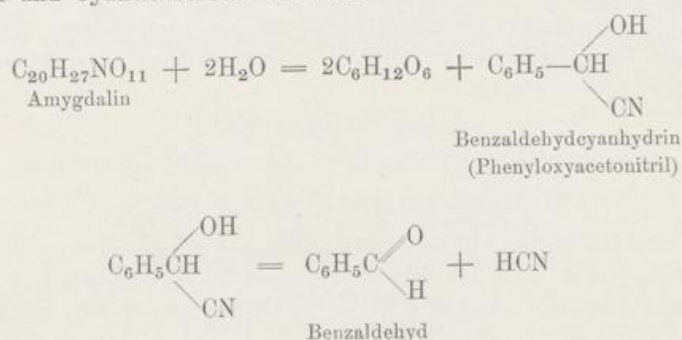
³⁾ Oesterle und Tisza, Arch. d. Pharm. 246 (1908) 112.

⁴⁾ Das Mandelöl besteht vorwiegend aus Ölsäureglycerinestern, es enthält ferner Linolsäureglycerinester und in geringer Menge freie Fettsäuren.

⁵⁾ Robiquet und Boutron-Charlard, Ann. chim. phys. (2) 44 (1830) 352; Wicke, A. 79 (1851) 79; 81 (1852) 241.

glänzenden, weißen Blättchen. Es ist geruchlos, schmeckt schwach bitter, löst sich in Alkohol und in Wasser und ist unlöslich in Äther. Die wäßrige Lösung ist neutral, reduziert Fehlingsche Lösung nicht und dreht die Polarisationssebene nach links ($[\alpha]_D = -41,96^\circ$). Bei ungefähr 200° schmilzt es unter Zersetzung.

Durch Emulsin, Erhitzen mit verdünnten Säuren oder mit Wasser auf 160° , durch Elektrolyse der wäßrigen Lösung wird Amygdalin gespalten in Glukose, Benzaldehyd und Cyanwasserstoff. Dabei entsteht zuerst Benzaldehyd-Cyanhydrin²⁾, welches weiter in Benzaldehyd und Cyanwasserstoff zerfällt:



Bei der Behandlung mit einem wäßrigen Auszug von Bierhefe (Hefeenzym) oder bei der Hydrolyse mit Salzsäure bei 60° ³⁾ wird aus dem Amygdalin ein Molekül Glukose abgelöst unter Bildung von Mandelnitrilglukosid⁴⁾ (Amygdonitrilglukosid). Amygdalin wird daher aufgefaßt als ein Derivat einer Diglukose⁵⁾:

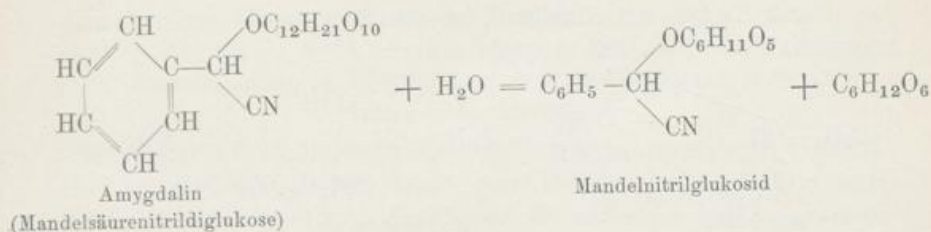
¹⁾ Schiff, B. 32 (1899) 2699.

²⁾ Nach Untersuchungen von Feist (Arch. d. Pharm. 246 (1908) 206, 509) zerfällt Amygdalin unter dem Einfluß von Emulsin in zwei Moleküle Glukose und ein Molekül d-Benzaldehydcyanhydrin. Dieses erleidet teilweise Racemisierung und teilweise einen Zerfall in Benzaldehyd und Blausäure. Die Racemisierung ist vollständig und der Zerfall weitergehend, wenn man das Benzaldehydcyanhydrin mit Wasserdämpfen destilliert. Das käufliche Bittermandelöl ist daher inaktiv und das frische Bittermandelwasser enthält freie Blausäure, die durch Benzaldehyd allmählich wieder gebunden wird (vgl. Rosenthaler, Arch. d. Pharm. 246 (1908) 365, 710).

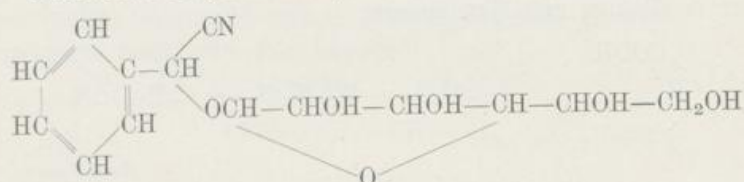
³⁾ Caldwell und Courtauld, Chem. Centralbl. 1907 II, 69.

⁴⁾ Fischer, B. 28 (1895) 1508.

⁵⁾ Die in der Literatur (van Rijn, Die Glykoside, S. 24) geäußerte Ansicht, daß die beiden Zuckerreste im Amygdalin maltoseartig gebunden sind, ist von Rosenthaler (Arch. d. Pharm. 245 (1907) 684) widerlegt worden (vgl. Auld, Chem. Centralbl. 1908 II, 1033).



Mandelnitrilglukosid¹⁾

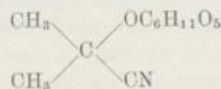


bildet farblose, bitter schmeckende Nadeln, welche bei 147—149° schmelzen und sich in Wasser, Alkohol und Aceton sehr leicht lösen. Durch Emulsin wird es in Glukose, Benzaldehyd und Blausäure zerlegt.

¹⁾ Mandelnitrilglukosid wurde von Hérissey aus den Zweigen von *Cerasus Padus Delarb.* dargestellt (Journ. d. Pharm. et d. Chim. 26 (1907) 194.

Isomer mit dem Mandelnitrilglukosid ist das von Hérissey (Journ. d. Pharm. et d. Chim. 1906 5) aus den frischen Blättern von *Prunus Laurocerasus* isolierte Prulaurasin und das von Danjou (Arch. d. Pharm. 245 (1907) 205) aus Sambucusblättern dargestellte Sambunigrin. Eine Oxyverbindung stellt das in *Sorghum vulgare* (Dunstan und Henry, Chem. News. 85 (1902) 301) und in einigen *Panicum*-Arten (Brünnich, Journ. chem. Soc. 1903 788) aufgefundene Dhurridar, welches durch Emulsin und verdünnte Säuren in Glukose, Blausäure und p-Oxybenzaldehyd gespalten wird.

Von anderen Blausäure abspaltenden Glykosiden sei das, aus *Phaseolus lunatus* isolierte Phaseolunatin (Dunstan und Henry, Proc. royal. soc. Lond. 72 (1903) 285) erwähnt, welches die Struktur



besitzt und bei der Hydrolyse in Blausäure, Glukose und Aceton zerfällt. Die gleichen Spaltungsprodukte liefert ein in den Blättern von *Thalictrum aquilegifolium* enthaltenes Glykosid (van Itallie, Journ. d. Pharm. et d. Chim. 1905 337).

Eine Zusammenstellung Cyanwasserstoff liefernder Pflanzen siehe Greshoff, Arch. d. Pharm. 244 (1906) 397, 665 (vgl. ferner Eichinger, Blausäure abspaltende Glykoside und Blausäure in den Pflanzen. Pharm. Ztg. 52 (1907) No. 15, S. 146).