

Aus dem Laboratorium für galenische Pharmazie
der Universität Paris.

Von Professor Dr. E. m. Bourquelot.

Ueber das Blausäure liefernde Glykosid der Samen
von *Eriobotrya japonica*.

Von H. Hérissé.

Eriobotrya japonica, gewöhnlich japanischer Mispelbaum genannt, ein Strauch der Familie der Rosaceen, ist gut in den mittelländischen Gegenden akklimatisiert. Die Frucht desselben, von der Größe einer kleinen Birne, besteht aus einem gelblichen, saftigen, eßbaren Fruchtfleisch, welches eine wechselnde Zahl von großen, braunroten Samen umgibt.

Wie viele Rosaceensamen, sind auch jene Samen fähig beim Zerstoßen mit Wasser Blausäure zu liefern. Schon Balland¹⁾ hat im Jahre 1876 die Aufmerksamkeit auf diese Eigenschaft gelenkt, deren es nützlich ist, sich bei dem Genuß der Frucht zu erinnern, welche diese Samen liefert.

Lehmann²⁾ hat sich dann im Jahre 1885 bemüht das in den Samen von *Eriobotrya* enthaltene Glykosid, welches neben Blausäure auch Benzaldehyd bei seiner Spaltung liefert, zu isolieren. Da es Lehmann gelungen war Amygdalin aus den Samen einer großen Anzahl von Rosaceen im reinen, krystallisierten Zustande zu isolieren, so lag die Annahme nahe, daß die Untersuchung der Samen von *Eriobotrya* zu demselben Resultat führen würde. Die aus dieser Arbeit sich ergebenden Schlüsse waren jedoch durchaus unsichere, da nur eine ganz geringfügige Menge von nadelförmigen Krystallen erhalten wurde, welche bei der Einwirkung von Emulsin Benzaldehyd lieferten und mit Schwefelsäure eine rotviolette Färbung annahmen, wie es bei dem Amygdalin der Fall ist. Bei der geringen Menge von isolierten Krystallen war es Lehmann nicht möglich weitere Untersuchungen über die chemische Natur derselben anzustellen, jedoch nahm er nach einigen anderen Versuchen an, daß das Blausäure liefernde Glykosid der Samen von *Erio-*

1) Journ. de Pharm. et de Chim. (4), 24, 139.

2) Pharm. Ztschr. f. Rußland 24, 353.

botrya ebenso konstituiert sei, wie das, welches er früher mit dem Namen *Laurocerasin* (amorphes Amygdalin früherer Autoren) belegt hatte.

Die Eigenschaft, Benzaldehyd unter der Einwirkung von Emulsin zu liefern, ist keine spezifische des Amygdalins. Das Gleiche ist der Fall bei der Färbung, welche die Schwefelsäure hervorruft. Ich habe mich überzeugt, daß das Amydonitrilglykosid, das Sambunigrin und das Prulaurasin die gleiche Reaktion liefern. Selbst angenommen, daß Amygdalin in den Samen von *Eriobotrya* vorkommt, mußte es von Interesse sein, festzustellen, ob sich dieses Glykosid darin allein vorfindet, oder ob es mit einer kleineren oder größeren Menge eines anderen, Blausäure liefernden Glykosits gemischt ist. Ich bin daher in erster Linie bestrebt gewesen, das Blausäure liefernde Glykosid der Samen von *Eriobotrya* im reinen Zustande zu isolieren¹⁾.

1000 g frisch von ihrem Episperm befreiter Samen, welche von Früchten stammten, die im Juni geerntet waren, wurden 24 bis 48 Stunden nach ihrer Ernte mit 5 l Alkohol von 95 %, dem etwas Calciumkarbonat zugesetzt war, behandelt, wobei Sorge getragen wurde, daß jeder Samen unmittelbar nach dem Zerschneiden in zwei Teile in den siedenden Alkohol eingetragen wurde. Das Sieden wurde am Rückflußkühler 30 Minuten lang fortgesetzt. Nach dem Erkalten wurden die Samen alsdann mit der Maschine zerkleinert und von neuem einige Minuten lang mit demselben Alkohol gekocht. Nach dem Erkalten und Auspressen wurde der alkoholische Auszug filtriert und der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wurde hierauf mit 500 cem Essigäther ausgekocht, welcher nur unbedeutende Spuren des Glykosides löste, und das Ungelöste dann mit 250 cem Wasser aufgenommen. Nach dem Schütteln mit etwas Calciumkarbonat wurde letztere Lösung filtriert, bei vermindertem Druck zur Trockne verdampft, der Rückstand in 125 cem Alkohol von 95% gelöst und die Lösung heiß filtriert. Nach Verlauf von einigen Tagen war eine reichliche Krystallisation eingetreten. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden alsdann abgesaugt und noch zweimal aus Alkohol von 80% umkrystallisiert.

Das auf diese Weise erhaltene Produkt war vollständig farblos; es besaß einen schwach bitteren Geschmack. Bei 120° getrocknet, schmolz es bei derselben Temperatur wie das auf gleiche Weise getrocknete Amygdalin.

¹⁾ Das zu diesen Untersuchungen verwendete Material war dank der Vermittelung von Herrn Prof. Bourquelot von Herrn Apotheker August in Hyères geliefert worden. Ich sage letzterem hierfür meinen verbindlichsten Dank.

Das Drehungsvermögen des wasserfreien Produkts wurde ebenfalls zu 38,7° gefunden:

$$v = 25, l = 2, p = 0,6672, \alpha = -2,066^\circ.$$

Der Einwirkung von Emulsin unterworfen, lieferte dieses Produkt Traubenzucker, Cyanwasserstoff und Benzaldehyd.

Die Bestimmung des Cyanwasserstoffes erfolgte nach der Methode von Liebig-Denigès in dem Destillate einer mit Emulsin behandelten Lösung.

0,2668 g lieferten 0,01539 g HCN = 5,76%.

Berechnet für Amygdalin 5,90 „

Die Bestimmung des Traubenzuckers wurde mit Hilfe von Fehling'scher Lösung in dem Rückstande der Blausäurebestimmung ausgeführt.

0,2668 g lieferten 0,2153 g Traubenzucker = 80,77%.

Berechnet für Amygdalin 78,77 „

Die Bestimmung des Benzaldehyds in dem Destillate einer mit Emulsin behandelten Lösung geschah als Phenylhydrazon¹⁾.

0,2668 g lieferten 0,1161 g Phenylhydrazon = 0,062788 g Benzaldehyd.

Gefunden:

23,53

Berechnet für Amygdalin:

23,19%.

Die Elementaranalyse lieferte ebenfalls Werte, welche mit dem Amygdalin übereinstimmen. Das Gleiche gilt von dem Molekulargewicht, welches kryoskopisch in wässriger Lösung ermittelt wurde:

$$M = 18,5 \times \frac{2,291}{0,095} = 446. \text{ Berechnet für Amygdalin: } 457.$$

Das aus den Samen von *Eriobotrya* isolierte, krystallisierte Glykosid besteht somit aus A m y g d a l i n.

Besondere Erfahrungen haben mich ferner veranlaßt, zu schließen, daß das Amygdalin das einzige, blausäureliefernde Glykosid der Samen von *Eriobotrya* ist. Wie bereits erwähnt, nahm siedender Essigäther fast nichts aus dem alkoholischen Extrakte der Samen auf: es spricht dies für die Abwesenheit von Blausäure liefernden, in Essigäther löslichen Glykosiden, wie Amygdonitrilglykosid, Sambunigrin und Prulaurasin. Ich habe jedoch meine Versuche nach dieser Seite hin weiter ausgedehnt, indem ich das Extrakt der Samen von *Eriobotrya* mit Emulsin nach dem Verfahren von Em.

¹⁾ H. Hérissé, Journ. de Pharm. et de Chim. (6), 23, 60 (1906); C u n i a s s e und R a c z k o w s k i, Monit. scient. 12, 915 (1894).

Bourquet¹⁾ behandelte. Ich habe dabei beobachtet, daß die durch das Ferment bewirkte Differenz in der polarimetrischen Ablenkung genau diejenige war, welche die Berechnung unter der Annahme, daß das gespaltene Glykosid Amygdalin sei, ergab. Ich habe unter den von mir angewendeten Versuchsbedingungen eine Differenz von 1° 28' gefunden, während sich berechnet 1° 28,9'.

Die von Em. Bourquet angegebene Formel

$$q = \frac{100 \text{ g}}{2 \text{ Rm} + 105 \text{ g}}$$

führt für das Amygdalin zu $q = 0,49 \text{ g}$. Bei meinen Versuchen habe ich für diesen Wert genau dieselbe Zahl gefunden. Man kann daher behaupten, daß das Amygdalin das einzige, durch Emulsin spaltbare Glykosid der Samen von *Eriobotrya* ist, wenigstens in denen welche aus Früchten stammen, die zur Reife gelangt sind.

Die Menge von wasserfreiem Amygdalin, welche in 100 g frischer Samen enthalten ist, beträgt 1—1,10 g.

Die Untersuchungen der frischen Blätter von *Eriobotrya japonica* auf ein Blausäure lieferndes Glykosid haben ein absolut negatives Resultat ergeben.

Die frischen zerkleinerten Blätter wurden während 22 Stunden bei 21° in Berührung mit Wasser gelassen und die Mischung alsdann der Destillation unterworfen. Das Destillat enthielt jedoch keine Spur Cyanwasserstoff. Auch der erkaltete und mit Emulsin versetzte Rückstand lieferte nach erneuter Maceration ebenfalls keinen Cyanwasserstoff. Ich habe hierauf aus frischen Blättern ein alkoholisches Extrakt dargestellt und dessen Lösung successive der Einwirkung von Invertin und von Emulsin unterworfen. Hierbei habe ich gefunden, daß die frischen, im Juni gesammelten Blätter in 100 g 0,66 g Rohrzucker, jedoch kein durch Emulsin spaltbares Glykosid enthalten.

¹⁾ Dieses Archiv 1907, 172 u. f., und Journ. de Pharm. et de Chim. (6), 23, 369 (1906).