

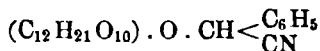
Kugelhöhre über Baumwolle oder Glaswolle, welche mit einem dieser Reagentien befeuchtet wurde, Leuchtgas hinwegstreichen lässt.

Vom didactischen Standpunkte aus scheint es beachtenswerth, dass die Ueberführung des Kupfers aus der Cupri- in die Cupro-Stufe und umgekehrt, durch Hydroxylamin in ausserordentlich kurzer Zeit möglich ist. — Jetzt ist an der Reihe zu entscheiden, ob die von mir mit Acetylen dargestellten verschiedenfarbigen Niederschläge in ihrer Zusammensetzung mit jenen übereinstimmen, die wir bisher in der Litteratur beschrieben finden.

421. Hugo Schiff: Amygdalinamidoxim.

(Eingegangen am 12. October.)

Vor längerer Zeit¹⁾ habe ich nachgewiesen, dass das Amygdalin nicht als Amid, sondern als Nitril der Amygdalinsäure zu betrachten ist, und habe damals für das Glycosid die Formel



entwickelt. Die damals mir selbst wenig Vertrauen einflössende Annahme einer Vereinigung von zwei Glycosemolekülen ist erst in den letzten Jahren von E. Fischer²⁾ aufgeklärt worden, welcher zeigte, dass das Amygdalin ein Maltosid ist und dass durch Abtrennung eines Glycosemoleküls das wirkliche Glycosid des Mandelsäurenitrils erhalten werden kann. Bezüglich des Nitrilantheils hat die Amygdalinformel bereits vor längerer Zeit eine weitere Bestätigung durch M. Fileti³⁾ erfahren, welcher aus Amygdalin durch Hydrogenirung des Cyans Phenäthylamin erhielt.

Gelegentlich von Untersuchungen über Amidoxime, welche zugleich mit meinen Untersuchungen über die Biuretreaction und mit einer Controverse über die Constitution des Hydroxyloxamids⁴⁾ im Zusammenhang stehen, habe ich das Verhalten einer Anzahl von Amidoximen studirt und bei dieser Gelegenheit auch das Amidoxim des Amygdalins erhalten.

Aequimolekulare Mengen von Amygdalin, Natriumcarbonat und Hydroxylaminchlorhydrat werden in sehr wenig Wasser gelöst und Alkohol zugefügt. Nach 2—3 Tagen scheidet sich ein Theil der

¹⁾ Zeitschr. für Chem. 1869, 708.

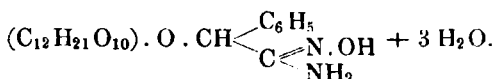
²⁾ Diese Berichte 28, 1508.

³⁾ Gazz. chim. ital. 1878, 446.

⁴⁾ Vgl. Ann. d. Chem. 299, 258, Fussnote.

neuen Verbindung als weisse Krystallmasse ab. Eine weitere Menge krystallisirt bei allmählichem Eindunsten der Mutterlauge im Exsiccator. Schliesslich bleibt eine syrupöse Flüssigkeit, welche zu einer farblosen glasartigen Masse eintrocknet. Durch Lösen in verdünntem Alkohol wird der Rest des Chlornatriums abgeschieden. Die Lösung trocknet aber wieder glasartig ein und etwa die Hälfte des Amidoxims wurde nur in dieser Form erhalten.

Die Verbindung hat die Zusammensetzung:



Wasserverlust bei 95—100°: gefunden 9.98 pCt., berechnet 9.93 pCt.

Dasselbe Präparat enthielt nach zweitägigem Stehen im Exsiccator nur noch 8.45 pCt. Wasser. Für $2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ berechnet 8.41 pCt.

Nach weiteren zwei Tagen in der Luftleere über Schwefelsäure enthielt das Präparat noch 6.85 pCt. Wasser. Für $2 \text{H}_2\text{O}$ berechnet 6.85 pCt.

Das amorphe Präparat verliert in der trocknen Luftleere das Wasser etwas rascher. Nach 2 Tagen bei 95—100° getrocknet verlor es noch 5.5 pCt. Wasser. Für $1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ berechnet sich 5.2 pCt.

Beim Trocknen darf die Temperatur von 105° nicht überschritten werden, da sonst leicht Gelbfärbung eintritt.

Stickstoff wurde gefunden:

in der wasserfreien krystallisirten Verbindung	5.63 pCt.
» » » glasartigen »	5.98 »
	berechnet 5.72 »
Wasserfreies Amygdalin enthält	3.06 »

Amygdalinamidoxim ist in Wasser reichlich löslich, weniger in wässrigem Alkohol, fast unlöslich in absolutem Alkohol, in Benzol und in Chloroform. Der Geschmack ist kaum mehr bitter. Im Schmelzröhrchen bläht sich die wasserhaltige Substanz gegen 115° unter Wasserverlust auf. Die wasserfreie Substanz bildet bei 135—140° eine wachsartige gelbliche Masse, welche sich erst gegen 160° unter Aufblähung, aber ohne deutlichen Schmelzpunkt, zersetzt. Bei 175—180° hinterbleibt eine schwarze, harzige Masse. — Das Amidoxim zersetzt sich auch schon beim Kochen der wässrigen Lösung. Mit wenig Kupfersulfat und Kali entsteht in der Lösung ein grüner, flockiger Niederschlag, welcher sich in überschüssigem Kali mit grün-gelber Farbe löst. Es verhält sich also hier wie andere Amidoxime, welche, der Gruppe $\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N} \cdot \text{OH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$ benachbart, weder ein Hydroxyl, noch ein Carboxyl enthalten.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Amidoxim ohne sich zu färben, während sie Amygdalin bekanntlich mit tief rosenrother Farbe löst¹⁾.

Amygdalinamidoxim ist stärker linksdrehend, als seine Stammsubstanz. Es wurden folgende Werthe für das krystallisirte (I) und für das glasige (II) Präparat gefunden:

	pCt.	d ^{18°}	l	α_D	$[\alpha]_D$
I.	3.64	1.015	200 mm	— 5.33°	— 72.2
II.	2.72	1.009	200 „	— 3.86°	— 70.2

Drei Präparate von Amygdalin, welche zur Darstellung des Amidoxims gedient hatten, ergaben folgende Drehungen und Schmelzpunkte (wasserfrei):

pCt.	d ^{17°}	l	α_D	$[\alpha]_D$	Schmp. ²⁾
3.883	1.012	100	— 1.616°	— 41.1	214°
4.000	1.013	200	— 3.233°	— 39.9	213°
5.120	1.017	200	— 4.150°	— 39.8	216°

In der Literatur findet sich nach Bouchardat's Bestimmung³⁾ $[\alpha]_D$ für Amygdalin mit — 35.51° aufgeführt. Es liegt hier aber eine Verwechselung vor. Bouchardat's Angabe bezieht sich nämlich auf $[\alpha]_r$, während sich aus seiner Bestimmung von α_j für weisses Licht und Uebergangsfarbe, welches nahezu unserem α_D entspricht, sich für $[\alpha]_D$ — 41.96 berechnet, allerdings für eine Concentration von 10.08 pCt.

Bouchardat's Angaben über das Drehungsvermögen des Amygdalins und der Amygdalinsäure sind in der Literatur der letzten vierzig Jahre fast völlig der Vergessenheit anheim gefallen; ich stelle daher seine Angaben und die von mir daraus berechneten Werthe hier kurz tabellarisch zusammen; α_j wie oben angegeben, α_r bei Einschaltung eines rothen Glases beobachtet:

¹⁾ Die Rothfärbung des Amygdalins mit concentrirter Schwefelsäure ist eigentlich eine spezifische Reaction des Mandelsäurenitrils, welches letztere sich damit prachtvoll scharlachroth färbt. Diese Färbung tritt weder mit Amygdalinsäure, noch mit Mandelsäure, Benzonitril oder Benzylecyanid auf, welch' letzteres vom Mandelsäurenitril nur um das benachbarte Hydroxyl differirt. Die Reaction ist aber auch an den aromatischen Kern gebunden, denn das analog constituirte Milchsäurenitril, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$, giebt mit concentrirter Schwefelsäure keine Färbung. Nitrilfreies Bittermandelöl färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure nur gelb.

²⁾ Die in der Literatur sich findenden Angaben über den Schmelzpunkt des Amygdalins (meist etwa 200°) sind viel zu niedrig.

³⁾ Bouchardat, Compt. rend. 19, 1175 (1844).

	pCt.	d	l	α_j	α_r
Amygdalin	10.078	1.02736	299.2	— 13°	— 11°
Amygdalinsäure	27.778	1.08369	500	(— 78.3°)	— 60°
Amygdalinsaures Calcium	12.280	1.02676	500	— 34°	— 26.25°
Amygdalinsaures Zink .	19.355	1.03380	500	— 51°	— 40.50°

Aus den angegebenen Drehungen habe ich berechnet:

	$(\alpha)_j$	$(\alpha)_r$
Amygdalin	— 41.96	— 35.51
Amygdalinsäure	(— 52.0)	— 39.86 (40.19 Bouchardat)
Amygdalinsaures Calcium . .	— 53.93	— 41.63 (41.24 Bouchardat)
Amygdalinsaures Zink . . .	— 50.98	— 40.48

Die eingeklammerten Werthe α_j und $(\alpha)_j$ für Amygdalinsäure sind nach einer Angabe von Bouchardat berechnet, wonach α_r nahezu $\frac{23}{30} \times \alpha_j$ entspricht. Hiernach berechnet aber Bouchardat α_r für Amygdalin zu — 10.30°, während es richtig nur — 9.97° (gefunden 11°) beträgt. Es ist noch hinzuzufügen, dass das Baryumsalz und Ammoniumsalz der Amygdalinsäure dasselbe Drehungsvermögen zeigen, wie die Säure, und dass das Drehungsvermögen der Lösungen der Amygdalinsäure und ihres Zinksalzes ihrer Concentration proportional sind.

Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen waren mit Amygdalinamidoxim nicht ausführbar, da sich kein hierzu geeignetes Lösungsmittel fand und die wässrige Lösung beim Kochen sich zu zersetzen beginnt. Es löst sich aber, wie auch das Amygdalin selbst, gut in Phenol, und diese Lösungen konnten zur vergleichenden Kryoskopie der beiden entwässerten Substanzen benutzt werden:

	pCt.	Erniedr.	M gef.	M ber.
Amidoxim	2.634	0.40°	462	490.
Amygdalin	3.190	0.55°	410	457.

In Aether, Benzol oder Aceton (alle wasserfrei) sind beide Verbindungen auch beim Kochpunkte nur sehr wenig löslich; etwas mehr in kochendem absolutem Alkohol, woraus Amygdalin beim Erkalten in glänzenden Schuppen krystallisirt.

Florenz, Universitätslaboratorium.