

XVI.

Aus dem pharmakologischen Institut der Universität Christiania.

Untersuchungen über *Aspidium spinulosum*.

Von

E. Poulsson.

In einer in dieser Zeitschrift früher veröffentlichten Arbeit¹⁾ habe ich unter dem Namen Polystichumsäuren zwei aus der Wurzel von *Aspidium* oder *Polystichum spinulosum* dargestellte, filicinähnliche Körper beschrieben. Da mir damals nur wenig Material zu Gebote stand, musste ich auf die Isolirung noch anderer, in genannter Wurzel enthaltenen, zur Gruppe des Filicins gehörenden Substanzen verzichten. Ich habe jetzt mit reichlicherem Material diese Untersuchung wieder aufgenommen und dabei noch drei weitere, insgesamt also fünf krystallinische Körper gefunden, über deren Darstellung und Eigenschaften im folgenden berichtet werden soll. Der Uebersichtlichkeit wegen werde ich, neben der Beschreibung der neuen Körper, — unter Hinweisung auf die erwähnte frühere Mittheilung — auch die wichtigsten Daten über die „Polystichumsäuren“, für die ich jetzt aber andere Namen in Vorschlag bringe, in aller Kürze folgen lassen.

Die Farnpflanze *Polystichum spinulosum* beansprucht nicht nur wegen ihrer Reichhaltigkeit an filicinähnlichen Substanzen chemisches und pharmakologisches Interesse, sondern wird vielleicht auch für die Therapie nützlich werden können. Nachdem die folgende Untersuchung schon zum Abschluss gebracht war, kam mir eine Mittheilung von Laurén²⁾ zu Gesichte, in welcher gezeigt wird, dass das ätherische Extract von *Aspidium spinulosum* ein sehr wirksames Anthelminticum ist. Durch das Vorkommen der eigenthümlichen intercellularen, ein harzartiges Secret absondernden Drüsen in dem Rhizom (wie im officinellen Filixrhizom) geleitet, wurde Laurén ver-

1) Archiv f. experiment. Pathol. u. Pharmacol. Bd. XXXV, S. 97, 1895.

2) Finska Läkaresällskapets Förhandlingar 1897.

anlasst, das Extract als Bandwurmmittel zu prüfen. Da Laurén an sich selbst den Abgang von Proglottiden bemerkt hatte, lag der erste Versuch nahe zu Händen. Er nahm nüchtern 4 g des Extractes und 2 Stunden nachher ein Abführmittel; nach 1½ Stunden folgte der Abgang eines 8 Meter langen *Bothriocephalus latus* mit Kopf. Das gleiche günstige Resultat — vollständige Abtreibung des *Bothriocephalus latus* — wurde in fünf weiteren Fällen durch 3—4 g Extract erlangt. Auf 4 g Extract folgte bei einer mit *Taenia mediocanellata* behafteten Patientin nur der Abgang vieler Proglottiden, während der Kopf vermisst wurde. Der Misserfolg war vielleicht durch die zu kleine Gabe bedingt.

I. Darstellung und Beschreibung der *Polystichum*-Körper.

Um im Folgenden zu viele Wiederholungen zu vermeiden, werde ich gleich hier vorausschicken, dass sämtliche unten beschriebenen 5 *Polystichum*-Körper, wie schon angedeutet, sowohl in chemischer Hinsicht wie in Bezug auf pharmakologische Wirkungen sich dem Filicin nahe verwandt zeigen. Sie sind alle in Wasser unlöslich, in Aether, Essigäther, Benzol, Toluol, Chloroform und Aceton mehr oder weniger leicht, in Aethylalkohol und Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig, beim Erwärmen dagegen in reichlicher Menge löslich. Die alkoholischen Lösungen werden durch Eisenchlorid in verschiedenen Nüancen von roth und braun gefärbt. Sie sind ferner in Aetzalkalien bei nicht zu grosser Verdünnung leicht, in Alkalicarbonaten bei Zimmertemperatur wenig löslich. Die alkalischen Lösungen werden meistens beim Erwärmen rasch zersetzt. Alle sind in concentrirter Schwefelsäure löslich; beim vorsichtigen Erwärmen färben sich diese Lösungen tief roth und verbreiten dabei einen intensiven Geruch nach Buttersäure. Sie verhalten sich in vielen Beziehungen wie schwache Säuren. Die pharmakologischen Wirkungen sind mit nur geringen Abweichungen den bekannten Wirkungen des Filicins analog.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung diente das ätherische Extract, das auf demselben Wege, der bei der Darstellung des officinellen *Extractum Filicis* üblich ist, in der chemischen Fabrik von E. Merck bereitet wurde.

Aus circa 50 kg der lufttrockenen, grob zerschnittenen Wurzel wurden 2,6 kg oder 5,2 Proc. dünnflüssiges, braungrünes Extract gewonnen. Durch Ausziehen der gepulverten Wurzel mit Aether im Soxhlet'schen Apparate kann nach Laurén die Ausbeute auf 10 Proc. gesteigert werden. Aus dem Extracte wurden die rohen

Säuren theils durch Ausschüttelung des mit Aether verdünnten Extractes mittels Barytwasser und nachfolgender Fällung durch Zusatz irgend einer Mineralsäure gewonnen. Grösstentheils wurde aber die vortheilhaftere Magnesiamethode von Boehm mit unwesentlichen Modificationen befolgt. Das Extract wurde bis zur Trockenheit mit gebrannter Magnesia verrieben, das Pulver mit Wasser ausgelaugt und das wässerige Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Der hell fleischfarbene voluminöse Niederschlag wurde, da er schon beim Trocknen im gewöhnlichen Exsiccator bald eine bräunliche Verfärbung zeigte, noch feucht in Aether aufgenommen, und der Aether durch Chlorcalcium entwässert. Die Lösung erstarrte bald zu einem Krystallbrei, nach deren Absaugen die, um das Filtriren zu ermöglichen, mit wenig absolutem Alkohol versetzte Mutterlauge noch mehrmals neue Krystallisationen lieferte. Die zuletzt zurückgebliebene, braune, zähflüssige alkoholisch-ätherische Mutterlauge, die nach mehrwöchentlichem Stehenlassen keine krystallinische Ausscheidung mehr gab, wurde zur späteren Bearbeitung aufgehoben (vgl. S. 258).

Die erhaltenen Krystallportionen wurden, nachdem die getrennte Bearbeitung der einzelnen Fraktionen sich als unzweckmässig erwiesen hatte, zusammen in kochendem Alkohol gelöst; die concentrirte hellgelbe Lösung erstarrte schon vor dem Erkalten zu einem festen Krystallbrei. Nach Wiederauflösen und Verdünnen mit der drei- bis vierfachen Alkoholmenge wurde gleich eine fast einheitliche erste Fraktion erhalten — eine reichliche Menge hellgelber, feiner, centimeterlanger Nadeln, die aber bald mit einer anderen Krystallform, kleinen schneeweissen Kügelchen, perlschnurähnlich übersät wurden. Sobald die ersten Spuren der weissen Kügelchen zum Vorschein kamen, wurde die Mutterlauge abgesaugt, die Nadeln, die ich Polystichin nenne, wieder in Alkohol gelöst und nach fünf- bis sechsmaligem Umkrystallisiren in reinem Zustande erhalten.

1. Polystichin (= „gelbe Polystichumsäure“).

Wegen der näheren Beschreibung des Polystichins sei auf meine öfters erwähnte Mittheilung hingewiesen. Den früher gegebenen Daten habe ich nur hinzufügen, dass die alkoholische Lösung des Polystichins Lackmuspapier schwach röthet. Auf Zusatz von Eisenchlorid wird die verdünnte Lösung intensiv granatroth gefärbt. Die gelben alkalischen Lösungen werden durch Erwärmen schnell, bei gewöhnlicher Temperatur langsam dunkler gefärbt. Ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen leicht, Fehling'sche Lösung nicht reducirt.

Die Ausbeute war 1,4 Proc. des Extractes. Die wirklich vorhandene Menge ist jedoch erheblich grösser, weil das den folgenden Fraktionen noch anhaftende Polystichin sich nicht quantitativ gewinnen liess.

Verbrennungen und Moleculargewichtsbestimmungen (vgl. l. c. S. 99) führten zu der Formel $C_{22}H_{24}O_9$.

Pharmakologische Wirkung.

Die Wirkungen sind beim Frosch und Kaninchen den Filicinwirkungen durchaus analog. Näheres und Thierversuche siehe l. c. S. 101—102.

Versuche mit anorganischen Basen Verbindungen darzustellen, scheiterten an der Zersetzlichkeit des Polystichins. Mit Anilin dagegen reagirt es sehr willig unter Bildung einer gut krystallisirenden Verbindung.

Polystichin-Anilin.

3 g (1 Molekül) Polystichin wurden mit 2,25 g (3—4 Moleküle) farblosen Anilins versetzt. Die Krystalle lösten sich leicht und nach 5 Minuten Erwärmen auf dem Wasserbade wurde eine dickflüssige, tiefgelbe Lösung erhalten, die nach Erkalten zu einer butterähnlichen Masse erstarrte. Aus wenig Alkohol umkrystallisirt schied sich die Anilinverbindung in schönen rhombischen Krystallen aus, die nach zweimaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 132^0 hatten.

Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab folgende Zahlen:
0,4527 g Substanz lieferte bei $14,7^0$ Temperatur und 777,7 mm Barometerstand 10,10 ccm feuchten Stickstoff = 12 mg.

Berechnet für $C_{22}H_{24}O_9$ $C_6H_5NH_2$	Gefunden
2,67 Proc. N	2,65 Proc. N.

Das Polystichin verhält sich demnach dem Anilin gegenüber wie eine einbasische Säure.

Die Reaction verläuft quantitativ. Aus den 3 g Polystichin wurden 3,57 g der Verbindung in Krystallen erhalten, während die Theorie 3,64 g verlangt.

Polystichin-Phenylhydrazin.

2 g Polystichin wurden in einem kleinen Kolben mit 1,6 g frisch gereinigtem, farblosem Phenylhydrazin versetzt. Die nach viertelstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade weiche, durchscheinende, gelbe Masse wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst. Nach einigen Tagen erfolgte sparsame Ausscheidung von kleinen topasfarbenen Krystallen (Oktaeder?). Auf Reiben der Gefässwand mit einem Platin-

draht schied sich noch etwas gelber Krystallsand ab. Es gelang nicht, die Verbindung in analysenreinem Zustand zu erhalten. Beim Umkrystallisierungen aus Alkohol bräunten sich bald die anfangs gelben Lösungen, und die gewonnenen Krystalle enthielten immer noch freies Phenylhydrazin.

Die zweimal umkrystallisirte Verbindung schmolz unter Zersetzung bei 200—203°.

Die Reindarstellung des Polystichins war somit sehr leicht, die Bearbeitung der folgenden Fraktionen aber mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft. Auf wiederholtes Einengen der alkoholischen Mutterlauge folgte jedesmal neue Krystallisation, jetzt aber von sehr buntem Aussehen. Die Ausscheidungen hatten eine gelblich-weiße Farbe und liessen drei verschiedene Krystallformen unterscheiden: blassgelbe Nadeln (Polystichin), zahllose weiße Kügelchen und farblose, glänzende Blättchen oder Fragmente von breiten Nadeln, wie Glasplitter die ganze Masse durchsetzend. Die Trennung dieser 3 Körper gelang erst nach vielen vergeblichen Anstrengungen. Sie zeigten den verschiedensten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Essigäther, Benzol, Aceton u. s. w., gegenüber etwa die gleiche Löslichkeit und fielen aus den Lösungen etwa gleichzeitig wieder aus.

Durch zahlreiche fraktionirte Krystallisationen wurde zuerst das Gemisch an den gelben Nadeln immer ärmer gemacht. Die letzten Reste dieser wurden durch sehr vorsichtige Anwendung eines Gemisches aus Methylalkohol (3 Theilen) mit Chloroform (2 Theilen), worin sich die Nadeln ein wenig leichter wie die zwei anderen Krystallformen lösten, beinahe vollständig entfernt. Nachdem in dieser Weise das Polystichin fast beseitigt war, restirten noch die Kügelchen und Blättchen. Das beste Trennungsmittel dieser beiden wurde in dem Aceton gefunden. Beim Behandeln des Gemisches mit wenig Aceton lösten sich zuerst die Blättchen auf und schieden sich aus einer heissgesättigten Lösung auch zuerst aus. Durch Combination von überaus zahlreichen fraktionirten Krystallisationen und Wiederauflösungen mit mechanischem Auslesen der reinsten Blätter (ein analoges Verfahren benutzte Heffter¹⁾ zur Trennung des Flavopannins und Albopannins) wurden die beiden Substanzen zuletzt vollständig rein erhalten. Viele kleinere Verluste waren jedoch nicht zu vermeiden. Die im Folgenden angegebenen Mengen der beiden Körper, die Polystichalbin und Polystichinin genannt werden

1) Archiv f. experiment. Pathol. u. Pharmacol. Bd. XXXVIII, S. 460.

sollen, stehen daher den im ätherischen Extracte vorhandenen Quantitäten erheblich zurück.

2. Polystichalbin (= weisse Polystichumsäure l. c. S. 100).

Das Polystichalbin krystallisirt aus Aceton in den schon erwähnten stecknadelkopfgrossen Kugeln, die bei schwacher Vergrösserung aus kleinen Nadeln zusammengesetzt erscheinen, aus Methyl- und Aethylalkohol in sehr kleinen weissen Nadeln, die nach dem Trocknen leichte, blendend weisse, schwach perlmutterglänzende Massen bilden. Die alkoholische Lösung röthet kaum das Lackmuspapier und wird durch Zusatz von Eisenchlorid braungelb gefärbt.

Die alkalischen Lösungen sind weniger leicht zersetzlich wie die entsprechenden Polystichinlösungen. In Bezug auf Reduction verhält sich das Polystichalbin wie Polystichin. Beim Reiben im Achatmörser haftet es an dem Pistill, und ballt sich wie feine Wolle zusammen. Es bekommt dadurch das Aussehen, mit Fasern des Filtrirpapieres verunreinigt zu sein.

Schmelzpunkt 150—150,5°.

Ausbeute: aus 2,6 kg Extract circa 7 g = 0,3—0,4 Proc.

Auf Grund zweier Verbrennungen, die im Mittel 60,69 Proc. C und 6,09 Proc. H ergaben, habe ich früher die vorläufige Formel $C_{22}H_{26}O_9$ aufgestellt. Diese Formel wird durch die jetzt gemachten Moleculargewichtsbestimmungen gestützt:

Benzolmenge	Substanz	Erniedrigung des Gefrierpunktes	Moleculargewicht
25,25	0,2126	0,099	426
20,60	0,2481	0,140	431
Berechnet			Gefunden
	C	60,83 Proc.	60,69 Proc.
	H	5,99 "	6,09 "
	Moleculargewicht	434	429

Pharmakologische Wirkung.

Die Wirkungen verhalten sich fast genau wie die des Polystichins. Näheres siehe l. c. S. 102—103.

Polystichalbin-Anilin.

0,7 g Polystichalbin waren in 0,5 g Anilin nach viertelstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade vollständig gelöst. Beim fortgesetzten Erwärmen bräunte sich die Lösung. Nach Verdünnen mit wenig absolutem Alkohol und Stehenlassen in kaltem Raume über Nacht schieden sich Krystalle vom Aussehen des unveränderten Polystichalbins

aus — sie waren stickstoffhaltig und zeigten nach 3 Umkrystallisierungen den constanten Schmelzpunkt 175° .

Analyse der bei 105° getrockneten Substanz:

0,4204 g Substanz gaben bei 13° Temperatur und 767 mm Barometerstand 17,10 ccm feuchten Stickstoff = 20,33 mg.

Berechnet für $C_{22}H_{26}O_9(C_6H_5NH_2)_2$	Gefunden
4,52 Proc. N	4,84 Proc. N.

Das Polystichalbin zeigt also dem Anilin gegenüber das Verhalten einer zweibasischen Säure.

Polystichalbin-Phenylhydrazin.

Darstellung wie für die entsprechende Anilinverbindung eben angegeben.

Scheidet sich aus Alkohol in kleinen, schwefelgelben Krystallen aus, nach zweimaliger Umkrystallisierung constant bei 179° schmelzend.

Stickstoffbestimmung nach Dumas:

0,4723 g der bei 106° getrockneten Substanz gaben bei 14° Temperatur und 753 mm Barometerhöhe 37,3 ccm feuchten Stickstoff = 43,47 mg.

Berechnet für $C_{22}H_{26}O_9(C_6H_5NH_2)_2$	Gefunden
8,72 Proc. N	9,20 Proc. N.

3. Polystichinin.

Das Polystichinin krystallisirt aus Aceton in schönen, atlasglänzenden, farblosen Tafeln und besonders prachtvoll aus Essigäther, beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels im lose verschlossenen Kolben, in 2—3 cm langen, $\frac{1}{2}$ cm breiten Tafeln oder platten Nadeln. Aus Alkohol scheidet es sich in centimeterlangen weissen Nadeln aus. In Bezug auf Löslichkeit verhält es sich annähernd wie die oben beschriebenen Körper.

In verdünnter Natriumcarbonatlösung löst es sich bei Zimmertemperatur langsam und ohne Gasentwicklung. Die Lösung wird schon nach einigen Stunden tief burgunderroth gefärbt. Ammoniakalische Silberlösung wird schon ohne Erwärmen, die Fehling'sche Lösung bei anhaltendem Kochen reducirt.

Die schwach sauer reagirende alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelbraun. Schmelzpunkt $110,5^{\circ}$. Erheblich über den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich das Polystichinin unter stürmischer Gasentwicklung. Die Verbrennungen mussten daher, um Kohlensäureverluste zu vermeiden, sehr vorsichtig geleitet werden.

Ausbeute: 8 g oder gegen $\frac{1}{3}$ Proc. des Extracts.

Analysen der bei 100° getrockneten Substanz:

- I. 0,1817 g Substanz ergaben:
 $0,3915 \text{ CO}_2 = 0,1068 \text{ C} = 58,77 \text{ Proc.}$
 $0,1010 \text{ H}_2\text{O} = 0,0112 \text{ H} = 6,17 \text{ „}$
- II. 0,1833 g Substanz ergaben:
 $0,4072 \text{ CO}_2 = 0,1098 \text{ C} = 59,37 \text{ Proc.}$
 $0,1054 \text{ H}_2\text{O} = 0,0117 \text{ H} = 6,39 \text{ „}$
- III. 0,1960 g Substanz ergaben:
 $0,4227 \text{ CO}_2 = 0,1153 \text{ C} = 58,82 \text{ Proc.}$
 $0,1114 \text{ H}_2\text{O} = 0,0124 \text{ H} = 6,31 \text{ „}$
- IV. 0,2013 g Substanz ergaben:
 $0,4382 \text{ CO}_2 = 0,1195 \text{ C} = 59,44 \text{ Proc.}$
 $0,1125 \text{ H}_2\text{O} = 0,0125 \text{ H} = 6,29 \text{ „}$

Moleculargewichtsbestimmungen nach der Gefriermethode:

Benzol	Substanz	Erniedrigung	Molecular- gewicht
22,00	0,6172	0,373	376
22,24	0,1288	0,075	386
—	0,3564	0,210	382
22,18	0,3044	0,198	381
—	1,7459	Wurden nicht vollständig gelöst.	

Die Zahlen führen zu der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_8$.

	Berechnet	Gefunden
C	59,02 Proc.	59,10 Proc.
H	6,01 „	6,20 „
Moleculargewicht	366	381

Pharmakologische Wirkung.

Die nach Gaben von einigen Milligrammen Polystichinin bei Fröschen (*R. esculenta*) eintretenden Symptome zeigen im wesentlichen das Bild der Filicinwirkung, mit dem Unterschiede jedoch im Vergiftungsbild, dass die Krämpfe mehr in den Vordergrund treten und theilweise einen anderen Charakter besitzen wie bei der Filicinvergiftung. Die spastischen Erscheinungen stellen sich sowohl spontan wie durch Reflex ein; in letzter Weise ausgelöst als kraftlose, an einen schwachen Tetanus erinnernde Streckbewegungen, während die spontanen Krampfattaquen sich öfters als heftige, unregelmässige, den Picrotoxinkrämpfen nicht unähnliche Bewegungen präsentiren. Die Krämpfe sind jedoch nur im ersten Stadium der Vergiftung wohl ausgebildet, um im späteren Verlaufe durch die Rückenmarkslähmung und zugleich durch theilweise Lähmung der quergestreiften Musculatur abgeschwächt zu werden. Für grosse Esculenten ist die letale Gabe 2 mg. Nach sehr grossen Gaben (10 mg) entwickelt sich die

Lähmung fast ohne Krämpfe. Bei kleinen Gaben (2 mg) sind die Krämpfe ebenfalls nur wenig hervortretend.

Zur Illustration des zeitlichen Verlaufes der Vergiftung mögen folgende Versuchsprotokolle angeführt werden.

Versuch I. *Rana esculenta*. März.

- 9 h. 38 m. 5 mg Polystichinin in den Bauchlymphsack injicirt.
- 10 h. 25 m. Maulaufsperrn. Bei sensitivem Reiz Streckkrämpfe.
- 10 h. 27 m. Sehr heftige spontane Krämpfe.
- 10 h. 30 m.—11 h. 10 m. Zahlreiche Krampfanfälle.
- 11 h. 30 m. Es entwickelt sich rasch Lähmung. Reflectorisch nur schwache Abwehrbewegungen und Spreizung der Schwimmbhäute.
- 11 h. 47 m. Schwache Herzcontractionen, sonst kein Lebenszeichen.

Versuch II. *Rana esculenta*. März.

- 9 h. 55 m. $2\frac{1}{4}$ mg Polystichinin in den Bauchlymphsack injicirt.
- 10 h. 30 m. Keine deutlichen Vergiftungserscheinungen.
- 11 h. 23 m. Das Thier bewegt sich schwerfällig, kriechend. Die Lähmung entwickelt sich im Laufe der folgenden 4—5 Stunden sehr langsam, ohne ausgesprochene Krämpfe.
- 4 h. 45 m. Jede willkürliche Bewegung aufgehoben.
- 5 h. 50 m. Keine Reflexbewegungen mehr. Seltene und unvollständige Ventrikelcontractionen. Bald nachher Herzstillstand.

Versuch III. Mittelgrosses Kaninchen.

- 15. März. 0,53 g Polystichinin in schwach alkalischer Lösung per os gegeben. Nach 6 Stunden folgten Unruhe, gesteigerte Reflex-erregbarkeit, ängstliches Umherlaufen im Käfig.
- 16. März } Durchfälle. Frisst nicht. Das Thier ist halbgelähmt, kann
- 17. " } nur mit Mühe die sitzende Stellung beibehalten.
- 18. " }
- 19. " Tod.

Sectionsbefund. Die Magenschleimhaut stellenweise erweicht, die Mensenterialgefäße erweitert, Darmschleimhaut injicirt, Inhalt dünnflüssig. Der spärliche dunkelbraune Harn enthält keinen Zucker.

Die Wirkungen sind demnach auch beim Warmblüter denen des Filicins analog: Lähmung, besonders des Centralnervensystems, und Reizerscheinungen seitens des Magens und der Gedärme.

Polystichinin-Anilin.

1 Theil Polystichinin wurde in 0,8 Theilen Anilin gelöst und die nach dem Erkalten feste Masse in wenig absolutem Alkohol aufgenommen. Nach mehrtägigem Stehen schieden sich röthliche, harte, nach Anilin riechende Säulen aus. Einige Male umkrystallirt waren die Krystalle weiss, wie die Analyse ergab, aber noch nicht voll-

ständig von dem hartnäckig anhaftenden Anilin befreit. Die Verbindung schmolz unscharf bei 110–113°.

Stickstoffbestimmung nach Dumas.

0,5253 g der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben bei 18° Temperatur und 761 mm Barometerstand 17,3 ccm feuchten Stickstoff = 19,99 mg.

Berechnet für $C_{18}H_{22}O_8C_6H_5NH_2$

3,05 Proc. N

Gefunden

3,81 Proc. N.

Der vom Boehm angegebene Schmelzpunkt des im ätherischen Filixextracte enthaltenen Aspidinins (110° C.) stimmt mit dem Schmelzpunkte des Polystichinins (110,5° C.) überein. Gemeinsam ist den beiden Körpern weiter die Leichtzersetzlichkeit (baldige Rothfärbung) der Lösungen in Soda. Die Krystallformen (aus Alkohol) scheinen aber verschieden zu sein — Polystichinin krystallisirt in weissen Nadeln, Aspidinin dagegen nach Boehm in farblosen, rhombischen Tafeln. Ferner wird die alkoholische Lösung des Polystichinins durch sehr verdünnte Eisenchloridlösung sogleich tiefbraun, nicht wie die Aspidininlösung zuerst dunkelgrün gefärbt. Obgleich Angaben über die Zusammensetzung des letztgenannten Körpers noch fehlen, darf also doch geschlossen werden, dass die beiden Substanzen nicht identisch sind.

Die nach Gewinnung der drei oben beschriebenen Körper restirende braune alkoholische Mutterlauge lieferte auf weiteres Einengen wieder Kügelchen, die durch reichliche Mengen rothen Harzes verunreinigt waren. Sie wurden nach Absaugen getrocknet, gepulvert, zur Entfernung des leichtlöslichen Harzes mit wenig Alkohol gewaschen und wieder aus Alkohol umkrystallisirt. Die aufs neue ausgeschiedenen Kügelchen besaßen aber jetzt ein fremdartiges Aussehen. Sie waren nicht mehr weiss, sondern schön citronengelb gefärbt und zeigten sich aus Polystichalbin bestehend, dessen Farbe durch äusserst feine verfilzte Nadeln bedingt war, die, einem gelben Mycelium ähnlich, auf den Kügelchen einen zarten Ueberzug bildeten.

Die Trennung wurde am besten mittelst Methylalkohol bewerkstelligt. Aus der mässig verdünnten, methylalkoholischen Lösung schieden sich zuerst vollständig weisse Kügelchen aus. Wenn nach mehrfachem Umkrystallisiren der Ueberschuss an Polystichalbin beseitigt war und gleichzeitige Ausscheidung der beiden Substanzen eintrat, wurde, da die gelben Nadeln sich in Methylalkohol viel leichter wie das Polystichalbin lösten, zum fraktionirten Lösen über-

gegangen. Aus den in dieser Weise erlangten intensiv gelben Mutterlaugen krystallisirten zuerst die Nadeln oder jetzt (aus Methylalkohol) Blättchen aus, die ich Polystichocitrin nennen will. Sie konnten durch neue Umkrystallisierungen in vollständig reinem Zustande erhalten werden.

4. Das Polystichocitrin

wurde in einer Quantität von 5 g aus 1800 g Extract (gegen 0,3 Proc.) gewonnen. Es krystallisirt aus Methylalkohol in kleinen, glänzenden, intensiv citronengelben Blättchen, aus Alkohol und Aceton in feinen, verfilzten, 5—7 mm langen Nadeln.

Die alkoholische Lösung ist gegen Lackmus neutral. Sie wird auf Zusatz von Eisenchlorid braun gefärbt.

Ein scharfer Schmelzpunkt lässt sich für das Polystichocitrin nicht angeben. Im Capillarröhrchen erhitzt, fängt es schon bei 80—82° an weich zu werden, erscheint bei 85—86° halbflüssig, aber zu gleicher Zeit wegen Entwicklung kleinster Gasbläschen undurchsichtig, bei 95—100° gewinnt die Substanz unter deutlicher Gasentwicklung ein milchiges Aussehen, nimmt unter fortgesetztem Erhitzen eher eine festere Consistenz an, um endlich bei 150—155° zu einer klaren Flüssigkeit zu schmelzen. Nach dem Erkalten erstarrt die geschmolzene Masse krystallinisch, um beim erneuten Erhitzen wieder gegen 150° zu schmelzen.

Die aus $\frac{1}{2}$ g Polystichocitrin durch Erhitzen entwickelte geringfügige Quantität Gas rief in vorgelegtem Barytwasser eine leichte Trübung hervor (Kohlensäure?).

Analysen der im Vacuumexsiccator getrockneten Substanz:

I. 0,2528 g Substanz ergaben:

0,1426 H_2O = 0,0158 H = 6,27 Proc.

Die Kohlensäure verloren gegangen.

II. 0,1601 g Substanz ergaben:

0,3054 CO_2 = 0,0833 C = 52,02 Proc.

0,0880 H_2O = 0,0097 H = 6,08 "

III. 0,1790 g Substanz ergaben:

0,3406 CO_2 = 0,0929 C = 51,89 Proc.

0,0975 H_2O = 0,0108 H = 6,05 "

Moleculargewichtsbestimmungen nach der Gefriermethode:

Benzolmenge	Substanz	Erniedrigung des Gefrierpunktes	Moleculargewicht
21,08	0,1260	0,085	351
—	0,1972	0,131	345
22,54	0,1559	0,100	358

Den gefundenen Zahlen entspricht die Formel $C_{15}H_{22}O_9$.

	Berechnet	Gefunden
C	52,02 Proc.	51,96 Proc.
H	6,36 „	6,13 „
Moleculargewicht	346	351

Pharmakologische Wirkung.

Das Polystichocitrin ruft bei Fröschen centrale Lähmung hervor. Die Krämpfe sind nur als kraftlose Reflexzuckungen und fibrilläres Muskelzittern angedeutet. Die tödtliche Gabe ist für grosse Esculenten 2—2,5 mg. Gaben von 5 mg führen im Laufe von 1—1½ Stunden den Tod herbei.

In ähnlicher Weise gestaltet sich die Vergiftung beim Kaninchen.

Versuch IV. Kaninchen, ca. 2 kg schwer.

Injection einer schwach alkalischen Lösung in die Vena saphena.
11 h. 15 m.—11 h. 27 m. Allmähliche Injection von 4,4 cg Polystichocitrin.

11 h. 33 m. Losgebunden. Bewegungen kraftlos.

11 h. 45 m. Zunehmende Schwäche. Liegt auf der Unterlage flach ruhend, ohne die gewöhnliche hockende Stellung mehr beibehalten zu können. Keine Krämpfe, weder spontan noch reflectorisch.

11 h. 50 m. 2,2 cg.

12 h. 10 m. 2,2 cg. Dyspnoë. Fast vollständig gelähmt.

12 h. 25 m. 2,2 cg. Oberflächliche Respiration.

12 h. 34 m. 2,2 cg.

12 h. 40 m. Tod nach kurzdauernden fibrillären Zuckungen der Thorax- und Kopfmuskeln. Am blossgelegten Herzen sind noch einige Minuten schwache Contractionen bemerkbar. Gesammtgabe = 13,2 cg Polystichocitrin.

Polystichocitrin-Anilin.

1,6 g Polystichocitrin lösten sich beim schwachen Erwärmen in 1,2 g Anilin zu einer gelben Flüssigkeit, die, mit wenig absolutem Alkohol versetzt, nach 24 Stunden kleine gelbe Prismen lieferte, jedoch nur in geringer Quantität, da die Mutterlauge bald unter Bildung zäher Schmierer gebräunt wurde. Schmelzpunkt der zweimal umkrystallisirten Verbindung 117—118°.

Stickstoffbestimmung nach Dumas.

(Substanz im Vacuumexsiccator zur Gewichtconstanz getrocknet.)

0,1650 g Substanz gaben bei 18° Temperatur und 753 mm Barometerstand 4,9 cem feuchten Stickstoff = 5,66 mg.

Berechnet für $C_{15}H_{22}O_9C_6H_5NH_2$

3,19 Proc. N

Gefunden

3,42 Proc. N.

Nachdem die letzten Fraktionen der oben beschriebenen Körper gewonnen waren, zeigte die dickflüssige Mutterlauge selbst beim mehrwöchentlichen Stehenlassen in strenger Winterkälte (während 3 Wochen — 15—20° C.) keine Neigung mehr zur krystallinischen Ausscheidung. Um die in reichlicher Menge in der allmählich zu einem zähen Firniss eingetrockneten Mutterlauge vorhandenen, einer eventuellen Krystallisation hinderlichen rothen Harze zu entfernen, wurde, nach dem von Heffter¹⁾ bei der Darstellung der Pannakörper angewandten Verfahren, der Rückstand in Aether gelöst und mit leichtsiedendem Petroläther die Harze gefällt. Aus den gelöst bleibenden Antheilen resultirten aber nach Verjagen des Aethers und Petroläthers nur ein ölartiger Rückstand, der sich nicht in einen krystallinischen Zustand bringen liess.

Bessere Resultate lieferte die Behandlung mit Natriumcarbonatlösung (nach Boehm²⁾). Nach dem Verjagen des Aethers und Alkohols wurde der zähe, halbfeste Rückstand in wenig Aether gelöst, die ätherische Lösung mit 10 procentiger Natriumcarbonatlösung einige Male aus geschüttelt und die alkalischen Lösungen wieder mit Aether gewaschen.

In den ätherischen Lösungen (wegen der Einzelheiten der Methode verweise ich auf die Boehm'sche Abhandlung) war neben viel Harz nur ein wenig Polystichalbin nachzuweisen, aus der alkalischen Lösung dagegen konnte noch ein fünfter, neuer krystallinischer Körper isolirt werden. In dieser Lösung entstand durch Schwefelsäurezusatz ein reichlicher helbbrauner Niederschlag, der in Aether sehr leicht löslich war. Die dunkelbraune ätherische Lösung trocknete in offenen Krystallisationsschalen zu einem dickflüssigen Oel ein und nach einigen Tagen zeigte sich dieses von undeutlichen Krystallgebilden, die im Laufe einiger Wochen ein wenig reichlicher wurden, sparsam durchsetzt. Durch kurzdauerndes Abspülen mit kaltem Aceton liessen sich die amorphen Producte grösstentheils beseitigen und auf der Saugscheibe eine gelbe, körnige Masse erhalten, die am zweckmässigsten in heissem Methylalkohol gelöst wurde. Schon nach einigen Stunden schossen aus der concentrirten Lösung gelbe, keiner der oben beschriebenen Substanzen ähnliche Nadeln hervor, die unten als Polystichoflavin beschrieben werden sollen.

5. Polystichoflavin.

Die Ausbeute an reiner Substanz war nur 1,7 g.

1) Archiv f. experiment. Pathologie u. Pharmakol. Bd. XXXVIII, S. 460.

2) Archiv f. experiment. Pathologie u. Pharmakol. Bd. XXXVIII, S. 43.

Das Polystichoflavin krystallisirt aus Methylalkohol in rein gelben, 4—5 mm langen, bei langsamer Ausscheidung aus verdünnter Lösung zu zierlichen Sternchen gruppirten Nadeln aus. Die alkoholische, das Lackmuspapier röthende Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid braun. Ammoniakalische Silberlösung wird schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch reducirt. Schmelzpunkt 158—158,5°.

Analysen der bei 105° getrockneten Substanz:

I. 0,1990 g Substanz ergaben:

0,4233 CO₂ = 0,1154 C = 58,01 Proc.

0,1074 H₂O = 0,0119 H = 5,99 „

II. 0,2172 g Substanz ergaben:

0,4634 CO₂ = 0,1264 C = 58,19 Proc.

0,1211 H₂O = 0,0134 H = 6,19 „

Die procentische Zusammensetzung kann demnach durch die Formel C₂₄H₃₀O₁₁ ausgedrückt werden.

	Berechnet	Gefunden
C	58,29 Proc.	58,10 Proc.
H	6,07 „	6,09 „

Moleculargewichtsbestimmungen dieses Körpers fehlen mir noch.

Pharmakologische Wirkung.

Polystichoflavin bewirkt bei Fröschen ohne Krämpfe Lähmung. Es ist weniger giftig wie die übrigen Polystichininkörper. Nach 10 mg erscheint erst nach Verlauf einer Stunde motorische Schwäche, die sich sehr langsam weiter zur vollständigen Lähmung ausbildet. Der Tod folgt nach 7—9 Stunden. Gaben von 5 mg bewirkten nur vorübergehende Lähmungserscheinungen.

II. Ueber die Einwirkung von Natronlauge und nascirendem Wasserstoff auf Polystichin.

Die Gruppe des Filicins zählt jetzt eine ansehnliche Anzahl von Substanzen.

Im officinellen Filixextract sind ausser dem bekannten Filicin nach Boehm noch vier ähnliche Körper enthalten, aus der Wurzel von *Aspidium athamanticum* Kunze isolirte Heffter die 3 Pannakörper: Flavopannin, Albopannin und Pannol, und durch vorliegende Arbeit wird die Filicingruppe noch um 5 Polystichumkörper erweitert. Mit dem Filicin nahe verwandt sind ferner wahrscheinlich die von Leichsenring¹⁾ in den Kosoblüthen gefundenen Substanzen, Protokosin und Kosotoxin. In botanischer oder pharmakognostischer Be-

1) Archiv für Pharmacie 1894, S. 50.

ziehung sind diese Körper dadurch interessant, dass ihr Vorkommen an bestimmte anatomische Gebilde, eigenthümliche intercellulare Secretbehälter oder Drüsen gebunden scheint. Derartige Drüsen, die zuerst von Schacht¹⁾ im officinellen Filixrhizom aufgefunden worden sind, kommen bei *Aspidium spinulosum* besonders in den jüngsten Theilen des kräftigen Rhizoms in grosser Anzahl vor.

Zum Studium der Abbauproducte der „Filicine“ scheint sich die Spaltung mittels Alkalien am besten zu eignen. Dieses Verfahren leidet aber, wie schon von anderen Untersuchern mehrfach erwähnt ist, an dem Uebelstand, dass sich bei der Alkalibehandlung sehr leicht hauptsächlich amorphe, harzähnliche Producte bilden. Die zu tiefgreifende Destruction suchte zuerst Daccomo²⁾ dadurch einzuschränken, dass er durch Zusatz von Zinkstaub (Wasserstoffentwicklung) der oxydativen Zerstörung (Verharzung) entgegenwirkte.

Bei derartiger Behandlung der Filix- und Pannakörper fanden Boehm und Heffter, dass mehrere von diesen in Fettsäure, Filicin-säure und Phenole zerfallen. In ähnlicher Weise verhält sich, wie unten beschrieben werden soll, das Polystichin.

Einige Gramme Polystichin wurden, in 15—20 procentiger Natron-lauge gelöst, mit überschüssigem Zinkstaub versetzt, auf dem Wasser-bade mehrere Stunden erhitzt und die filtrirte hellgelbe Lösung, die sich bei Nachlass der Wasserstoffentwicklung sehr rasch bräunte, ohne Verzug mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Schon die ersten Säuretropfen brachten die Ausscheidung von braunen Oel-tropfen, und auf weiteren Säurezusatz folgte ein gelblichweisser, die Flüssigkeit milchig trübender Niederschlag. Durch Ausschütteln des stark sauren Gemisches mit Aether ging das Oel gleich in den Aether über, während der weisse Niederschlag vollständig unlöslich schien. Der Aether wurde abgetrennt und die Reactionsproducte somit in 2 Theile: a) in Aether leicht lösliche, b) in Aether nicht oder schwer lösliche Substanzen getrennt. Diese Portionen enthielten je einen neuen krystallinischen Körper.

a. Polystichinsäure.

Zur Entfernung aller ätherlöslichen Beimengungen wurde der abfiltrirte und getrocknete Niederschlag erst mit Aether mehrmals ausgekocht und dann in wenig Alkohol gelöst. Es schieden sich

1) Vgl. Flückiger, *Pharmakognosie des Pflanzenreiches*, 3. Aufl. Berlin 1891, S. 313.

2) *Berichte d. Berl. chem. Ges.* Bd. XXI, 1888, S. 2969.

nach längerem Stehenlassen sehr kleine weisse, glänzende Krystalle (wahrscheinlich unregelmässiger Oktaëder) aus — jedoch in sehr geringer Quantität — $1\frac{1}{2}$ g des gelösten Niederschlages lieferten nur wenige Centigramme vollständig weisser Krystalle. Nach Wasserezusatz bis zur anfangenden Trübung und Wiederlösen unter schwachem Erwärmen erfolgte bald eine weit reichlichere Ausscheidung von ähnlich geformten Krystallen, die aber schon einen Stich ins Gelbliche zeigten. Es gelang mir nicht, diese Substanz, die ich Polystichinsäure nenne, rein weiss, d. h. vollständig unzersetzt, in einer zur Analyse genügender Menge zu erhalten.

Ich führe daher die nachstehenden 2 Analysen nur des Vergleiches wegen mit der folgenden Substanz an.

I. 0,1824 g der bei 106° getrockneten Substanz (es erfolgte bei dieser Temperatur keine weitere Gewichtsabnahme des exsiccatorgetrockneten Pulvers) gaben:

$$0,3818 \text{ CO}_2 = 0,1041 \text{ C} = 57,09 \text{ Proc.}$$

$$0,1022 \text{ H}_2\text{O} = 0,0114 \text{ H} = 6,22 \text{ „}$$

II. 0,2132 g Substanz gaben:

$$0,4502 \text{ CO}_2 = 0,1228 \text{ C} = 57,55 \text{ Proc.}$$

$$0,1161 \text{ H}_2\text{O} = 0,0129 \text{ H} = 6,05 \text{ „}$$

Polystichinsäure ist in Alkohol sehr leicht, in warmem Wasser ziemlich löslich, ohne sich beim Erkalten wieder vollständig auszuscheiden, in Aether fast unlöslich; in Natriumcarbonat leicht löslich ohne Kohlensäureentwicklung. Die wässerige, sowie die alkoholische Lösung, reagirt stark sauer. Durch Eisenchlorid wird sie schwach gelblich-braun, beim Erwärmen mit Anilin gelb gefärbt.

Von concentrirter Schwefelsäure wird die Polystichinsäure erst schwach verkohlt, beim Erwärmen unter Buttersäuregeruch gelöst. Sie verbrennt auf Platinblech ohne charakteristischen Geruch. Im Capillarröhrchen erhitzt, wird sie bei 180 — 190° gelb oder braun und gegen 205° unter Gasentwicklung zu einem braunen Oel zersetzt.

Die Polystichinsäure scheint der aus Aspidin, Filicin u. s. w. durch die Alkalibehandlung gewonnenen Filicinsäure analog zu sein.

Die chemische Aenderung der Polystichinsäure, die der gelblichen Verfärbung ihrer Krystalle zu Grunde liegt, besteht wahrscheinlich in einer Oxydation. Nach dem Eindampfen der Mutterlauge, Kochen des gelben Rückstandes mit wenig Wasser und darauffolgendem Zusatz von Alkohol bis zur vollständigen Lösung wurden schön orangeroth gefärbte Krystalle erhalten, die allem Anschein nach eine constante Verbindung darstellen. Sie liessen sich aus stark verdünntem Alkohol leicht umkrystallisiren, behielten dabei ihre Farbe und Krystallform

(kleine Oktaëder?) unverändert und zeigten jedesmal den gleichen Zersetzungspunkt, 200—205°. Diese rothen Krystalle, die ich Erythropolystichinsäure nennen möchte, wurden nach dem Trocknen bei 106° analysirt und erwiesen sich sauerstoffreicher wie die Polystichinsäure selbst. Sie enthielten kein Krystallwasser.

I. 0,1840 g Substanz gaben:

$$0,3822 \text{ CO}_2 = 0,1042 \text{ C} = 56,66 \text{ Proc.}$$

$$0,0988 \text{ H}_2\text{O} = 0,0109 \text{ H} = 5,96 \text{ „}$$

II. 0,1826 g Substanz gaben:

$$0,3772 \text{ CO}_2 = 0,1029 \text{ C} = 56,34 \text{ Proc.}$$

$$0,0981 \text{ H}_2\text{O} = 0,0109 \text{ H} = 5,97 \text{ „}$$

Für Moleculargewichtsbestimmungen reichte das Material nicht aus.

Die Polystichinsäure ist in Gaben von 10 mg bei Fröschen gänzlich wirkungslos.

b. Polystichinol.

Die durch Ausschütteln des sauren Gemisches erhaltene ätherische Lösung (vgl. Seite 260) setzte, im lose verschlossenen Kölbchen hingestellt, bald einen mikrokrySTALLINISCHEN, an den Wänden festhaften Belag ab, der sich als Polystichinsäure erwies, die demnach — wie die Filicinsäure — trotz ihrer Schwerlöslichkeit beim Aetherausschütteln in ziemlicher Menge aufgenommen worden war. Die filtrirte Lösung lieferte wieder mehrmals minimale Quantitäten Polystichinsäure. Als die Lösung concentrirter wurde, trat ausserdem eine neue Krystallform auf, gelbe Prismen von Polystichinol, die durch öfters wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether von den letzten Spuren der Säure befreit wurden.

Das Polystichinol krystallisirt aus Aether in schön gelben, centimeterlangen rhombischen Prismen, aus Alkohol in feinen Nadeln von blassgelber Farbe.

Es ist in Alkohol sehr leicht, in kaltem Aether nur wenig, in kochendem Aether und in Benzol ziemlich löslich.

Die alkoholische Lösung röthet das Lackmuspapier. Durch Eisenchlorid wird sie röthlich-braun. In Sodalösung löst sich das Polystichinol in der Kälte kaum, beim Erwärmen nur langsam und ohne Gasentwicklung. Im Laufe einiger Stunden wird die Lösung violett unter Abscheidung eines weissen pulverigen Bodensatzes.

Schmelzpunkt 156,7°. Verhält sich concentrirter Schwefelsäure gegenüber wie Polystichin.

Analysen:

I. 0,1891 g Substanz gaben:

$$0,4133 \text{ CO}_2 = 0,1127 \text{ C} = 59,61 \text{ Proc.}$$

$$0,1079 \text{ H}_2\text{O} = 0,0119 \text{ H} = 6,35 \text{ „}$$

II. 0,1964 g Substanz gaben:

$$0,4228 \text{ CO}_2 = 0,1153 \text{ C} = 59,25 \text{ Proc.}$$

$$0,1142 \text{ H}_2\text{O} = 0,0127 \text{ H} = 6,52 \text{ „}$$

Moleculargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode:

Benzol- menge	Substanz	Erniedrigung des Gefrier- punktes	Molecular- gewicht
19,99	0,2164	0,125	433
19,99	0,3210	0,183	427

Formel: $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_9$.

	Berechnet	Gefunden
C	59,43 Proc.	59,43 Proc.
H	6,60 „	6,43 „
Moleculargewicht	424	430

Die Vergleichung der Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_9$ mit der Formel des Polystichins: $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_9$ macht es wahrscheinlich, dass Polystichinol kein wahres Abspaltungsproduct darstellt, sondern unter Mitwirkung des nascirenden Wasserstoffes entstanden ist. Diese Vermuthung wurde durch die Behandlung von Polystichin mit Natronlauge allein (ohne Zusatz von Zink) theils bei freiem Luftzutritt, theils im zugeschmolzenen Rohr, bestätigt. Es resultirte nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° eine tief feuerroth gefärbte Lösung, aus welcher nach Ansäuern, Aetherausschüttelung u. s. w. kein Polystichinol, nur geringe Spuren von Polystichinsäure und amorphe rothe Harze erhalten wurden.

Ein Versuch, das Polystichinol durch Behandeln des Polystichins mit Natriumamalgam zu gewinnen, hatte keinen Erfolg.

10 mg Polystichinol bewirkten bei *Rana esculenta* keine Vergiftungserscheinungen.

Bei der Behandlung von Polystichalbin und Polystichinin mit Natronlauge und Zinkstaub, wie oben angegeben, bildeten sich Harz, Fettsäure und ein in kleinen weisslichen oder hellgelben Oktaedern krystallisirender, bei $200-204^\circ$ unter Zersetzung schmelzender Körper, der als Polystichinsäure angesehen werden darf.

c. Phenole und Fettsäure.

Die ätherische Lösung, aus der das Polystichinol gewonnen war, hinterliess nach vollständigem Verdunsten des Aethers ein braunes, nach Buttersäure intensiv riechendes Oel, in welchem allmählich wieder neue Krystalle, hellbraune, quadratische, in Wasser lösliche Tafeln zum Vorschein kamen.

Der ganze Rückstand wurde wieder in Aether gelöst, behufs Entfernung der Fettsäure mit Sodalösung einige Male ausgeschüttelt, und dem jetzt erhaltenen Rückstand der ätherischen Lösung die Tafeln mittels warmen Wassers entzogen. Sie waren in Alkohol und Aether viel zu leicht löslich, um bei der geringen Menge, ca. 1 g, daraus umkrystallisirt werden zu können. Es wurde daher die Reinigung aus Wasser versucht, aber ohne befriedigenden Erfolg. Beim Erkalten wurden die wässerigen Lösungen getrübt und gaben beim Stehenlassen schmutzig-braune Krystallwarzen vom Aussehen eines unreinen Phloroglucins. Die wässrige Lösung gab sehr intensiv die Fichtenspan-Reaction, sowie die Weselsky'sche Phenolreaction und wurde durch Eisenchlorid blau-violett gefärbt. Schmelzpunkt $120-121^{\circ}$. Es scheint also ein Phenol vorzuliegen, das mit dem durch Spaltung von Aspidin, Flavopannin und Pannol entstandenen Phenol nahe verwandt ist¹⁾. Ausser den genannten Tafeln krystallisirten noch vereinzelt weisse Nadeln, die Phenolreaction gaben.

Die alkalische Fettsäure enthaltende Lösung gab nach dem Ansäuern ein stark sauer reagirendes, nach Buttersäure riechendes Destillat, das unter Aufbrausen Calciumcarbonat löste. Die filtrirte Lösung des gebildeten Calciumsalzes wurde beim Einengen von einem Häutchen glänzender, weisser Blättchen überzogen, die sich beim Erkalten wieder lösten. Durch weiteres Abdampfen wurde das Calciumsalz gewonnen und dann in das Silbersalz überführt. Eine Silberbestimmung ergab die Zusammensetzung des buttersauren Silbers.

0,3066 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0,1708 Silber.

Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$

Gefunden

55,38 Proc. Ag

55,71 Proc. Ag.

Die Krystallform sowie die leichtere Löslichkeit des Calciumsalzes in kaltem wie in warmem Wasser zeigt, dass hier die normale Buttersäure vorliegt. Die Fettsäure des Filicins ist nach Daccomo Isobuttersäure.

1) Vgl. Heffter l. c. S. 467—468.