

Aus dem pharmakologischen Institut
der Universität Leipzig.

Das fette Oel des Rhizoms von *Aspidium filix mas.*

Von Julius Katz,
ehemals Assistent des Instituts.

(Eingegangen den 23. X. 1898.)

Das ätherische Wurmfarneextrakt enthält bekanntlich neben Filixsäure, Aspidin und anderen Substanzen, denen es seine wurmtreibende Wirkung verdankt, auch noch ziemlich beträchtliche Mengen eines fetten Oeles. Während nun die erstgenannten Stoffe in letzter Zeit mehrfach Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen sind, ist von dem fetten Oel bislang erst eine Analyse ausgeführt¹⁾ und zwar im Jahre 1851 von Luck, der als Bestandteile desselben Filixolin-säure und Filosmensäure angiebt. Erstere ist nach den angegebenen Eigenschaften und den mitgeteilten Analysenresultaten wohl als gewöhnliche Oelsäure anzusprechen, während die Filosmensäure eine sehr rätselhafte Substanz vorstellt.

Bei dem von Herrn Prof. Dr. Böhm eingeschlagenen und veröffentlichten Verfahren²⁾ zur Darstellung der wirksamen Bestandteile des Filixextraktes, welches darin besteht, dass das letztere mit der doppelten Menge Magnesia usta zu einem feinen Pulver verrieben wird, das dann weiter mit Wasser mehrmals ausgezogen wird, bis die Filtrate, die in geeigneter Weise weiter verarbeitet werden, nicht mehr gefärbt sind, verbleibt das fette Oel in den pulverförmigen Rückständen, von denen mir Herr Geheimrat Böhm in liebenswürdigster Weise eine grössere Menge zur Verfügung stellte.

Ich gewann aus diesen wieder getrockneten Rückständen durch Extraktion mit Aether ca. ein Kilo eines dunkelgrün gefärbten Oeles, das den spezifischen Geruch des Filixextraktes zeigte. Es war sehr dickflüssig und erstarrte in starker Winterkälte teilweise.

Die Säurezahl und die Köttsdorfer'sche Verseifungszahl konnte nicht bestimmt werden, da die dunkle Färbung des Oeles, sowie der daraus erhaltenen Seife, die Erkennung der roten Farbe des Phenolphthaleins vollständig unmöglich machte.

1) Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XXII, 1851, pag. 153—156.

2) Archiv f. experim. Pharmakol. u. Pathol. 1897, XXVIII, pag. 35.

Die Hübl'sche Jodzahl wurde zu 85,4 gefunden.

Behufs Prüfung auf die Einzelbestandteile des Fettes schritt ich nunmehr zur Verseifung desselben. Ich kochte zu dem Zweck 400 g Fett mit 200 g Kalihydrat, 400 cm³ Wasser und 500 cm³ Alkohol von 90% am Rückflusskühler auf dem Sandbade. Hierbei machte ich dieselbe Erfahrung wie seinerzeit Luck, nämlich dass die Verseifung äusserst langsam von statten geht. Dieselbe war erst nach ungefähr zwölf Stunden beendet. Es resultierte eine mit Wasser klar mischbare, immer noch intensiv dunkelgrün gefärbte Seifenlösung. Dieselbe wurde vom Alkohol durch Abdampfen auf dem Wasserbade befreit und dann noch möglichst eingedickt.

Zur Prüfung auf das Vorhandensein von Cholesterin resp. Phytosterinen wurde die Seife in wenig Wasser gelöst und mit Aether ausgeschüttelt, doch wurde hierbei kein cholesterinartiger Körper erhalten. Beim Verdunsten der Ausätherungen verblieb nur ein geringer gelblicher Rückstand (Spuren von Seife), der sich in Alkohol löste, aber weder krystallisiert erhalten werden konnte, noch auch nur eine der Cholesterinreaktionen gab.

Die Seife wurde dann mit einer Lösung von überschüssiger Weinsäure zersetzt, wobei die freigemachten Fettsäuren emulsionsartig mit dem Kaliumtartrat gemischt blieben. Um auf die Gegenwart flüchtiger Säuren zu prüfen, wurden durch die sauer reagierende Flüssigkeit Wasserdämpfe getrieben und ca. 2 $\frac{1}{2}$ Liter abdestilliert.

Das erhaltene Destillat reagierte sauer. Es wurde nach dem Filtrieren mit überschüssigem Baryumkarbonat vier Stunden lang auf dem Sandbade am Rückflusskühler gekocht. Darauf wurde noch heiss filtriert und das Filtrat eingedampft. Es hinterblieb ein ganz geringer, kaum ein Gramm betragender Rückstand, der beim Uebergiessen mit Salzsäure einen intensiven Geruch nach Buttersäure entwickelte. Von einer weiteren Reinigung und Identifizierung dieses Barytsalzes wurde daher Abstand genommen, da es ja sogar zu verwundern gewesen wäre, wenn in dem fetten Oel nicht geringe Mengen Buttersäure, herührend von der spontanen Zersetzung der Filixsäure und ihrer Abkömmlinge, vorhanden gewesen wären.

Ich glaube daher auch, berechtigt zu sein, die von Luck beschriebene Filosmensäure für Buttersäure zu halten. Letzterer giebt ja selbst zu, dass das analysierte Barytsalz (von dem ihm N.B. nur 0,28 g zur Verfügung gestanden haben), nichts weniger als rein gewesen sei, so dass der hohe Barytgehalt (es wurden 56,8% Baryum gefunden, während buttersaurer Baryt nur 44,3% Baryum enthält) sich durch einen Gehalt des buttersauren Baryts an Baryumkarbonat würde erklären lassen.

Der Destillationsrückstand, der die freien Fettsäuren sowie den an diese gebunden gewesenen Alkohol enthielt, wurde mit Aether ausgeschüttelt und die in den Aether übergegangenen Fettsäuren, wie unten beschrieben, weiter behandelt.

Die von den Fettsäuren befreite wässrige Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft und der grösstenteils aus Kaliumtartrat bestehende Rückstand mit kochendem Alkohol extrahiert. Der Alkohol wurde abdestilliert und die zurückbleibende sirupdicke Flüssigkeit, in der ich Glycerin vermutete, wurde der Destillation im luftverdünnten Raum in dem von Partheil¹⁾ beschriebenen Apparat unterworfen.

Da das Destillat noch ziemlich stark gefärbt war, wurde es mit Tierkohle und Alkohol in der Hitze behandelt und nach dem Filtrieren und Verdunsten des Alkohols nochmals im Vakuum destilliert. Hierbei erhielt ich eine wasserklare, sirupartige Flüssigkeit, welche alle charakteristischen Eigenschaften des Glycerins zeigte.

1. Sie besass intensiv süssen Geschmack.
2. Wurde eine Spur Borax mit einem Tropfen der Flüssigkeit gemischt und am Platindraht erhitzt, so färbte sich die Flamme grün.
3. Mit saurem Kaliumsulfat auf dem Platinblech erhitzt, entwickelte sie den charakteristischen stechenden Akroleïngeruch.

Hierdurch ist wohl zur Genüge die Identität der Flüssigkeit mit Glycerin festgestellt und ich sah daher von noch weiterer Charakterisierung des Glycerins ab.

Die wie oben beschrieben erhaltenen freien Fettsäuren wurden zu ihrer Reinigung und Trennung vorerst in ihr Bleisalz verwandelt. Zu dem Zweck erwärmte ich die ganze Menge mit überschüssig zugesetztem Bleioxyd (das vorher fein gepulvert und gesiebt war) ca. $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade. Das hierbei gebildete Pflaster, welches immer noch grüne Farbe besass, wurde mit Aether behandelt. Hierbei löste sich der bei weitem grösste Teil als ölsaures Blei im Aether auf und auch alle färbenden Bestandteile gingen in den Aether über. Bei der darauf folgenden Filtration dieser ätherischen Bleipflasterlösung, die zuerst grosse Schwierigkeiten machte, leistete mir die von Sander²⁾ angegebene Filtriervorrichtung ganz vorzügliche Dienste und ich kann dieselbe daher für derartige Operationen gar nicht genug empfehlen. Nachdem der aus überschüssigem Bleioxyd und einem ätherunlöslichen fettsauren Bleisalz bestehende Rückstand dreimal mit Aether ausgewaschen war, gab er nichts mehr an denselben ab und

¹⁾ Archiv der Pharm. 1895, pag. 395.

²⁾ Sander. Beiträge zur Kenntnis der Strychnosdrogen. Diss. Strassburg 1896, pag. 43.

diente, wie unten angegeben, zur Charakterisierung der in ihm enthaltenen Fettsäuren.

Die ätherische Lösung des ölsauren Bleioxyds (denn mit diesem haben wir es hier zu thun, wie die weitere Untersuchung lehrte) wurde vom Aether grösstenteils befreit und darauf das Bleisalz mit Salzsäure zersetzt. Die freiwerdende Oelsäure, die in dem noch vorhandenen Aether gelöst blieb, wurde alsdann durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser und darauf folgendes Filtrieren vom Chlorblei, durch Behandeln mit Chlorcalcium vom Wasser und zuletzt durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade vom Aether vollständig befreit. Sie bildete ein dunkelbraunes, dickflüssiges, schmieriges Liquidum, das in der Winterkälte teilweise erstarrte.

Zur weiteren Reinigung der Oelsäure schlug ich zwei Wege ein:

1. Ein Teil der rohen Oelsäure wurde in überschüssigem wässerigen Ammoniak gelöst, die Lösung mit Wasser auf ein Liter verdünnt und hierauf mit Chlorbaryum das Barytsalz gefällt. Dasselbe stellte anfangs eine krümelige, dunkelbraune Masse dar, die mit Alkohol gekocht zäh und fadenziehend wurde.

Beim Umkrystallisieren aus heissem, 90 %igem Alkohol erhielt ich das Salz zuerst als gelbbraunes, amorphes Pulver, das aber nach viermaligem Umkrystallisieren schneeweiss wurde.

Ein Teil dieses weissen Barytsalzes wurde in Wasser unter einer Aetherschicht mit Salzsäure zersetzt. Die ätherische, die Oelsäure enthaltende Lösung wurde vom Aether durch Abdunsten befreit, wobei ein gelbes Oel hinterblieb. Dasselbe wurde mit rauchender Salpetersäure behandelt und erstarrte hierbei zu einer gelbbraunen Masse (Elaïdinsäure), die zweimal aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Hierdurch resultierten gelbe Krystalle, die nach dem Waschen mit kaltem Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure bei 42° schmolzen.

Mit dem noch übrigen Barytsalz wurde eine Barytbestimmung ausgeführt durch Verbrennen im Porzellantiegel, vorsichtiges Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure, Abdampfen und Glühen.

Hierbei lieferten:

0,3134 Substanz = 0,1033 Ba SO₄ = 0,06073 Ba.

Berechnet für Ba(C₁₈H₃₃O₂)₂:

19,60 % Ba.

Gefunden:

19,38 % Ba.

Ein anderer Teil der rohen Oelsäure wurde in Alkohol gelöst, wobei ein grosser Teil (die Hauptmenge der färbenden Bestandteile) ungelöst zurückblieb. Die filtrierte, gelbbraun gefärbte alkoholische Flüssigkeit wurde mit einer zur vollständigen Ausfällung ungenügenden Menge einer alkoholischen Lösung von krystallisiertem Chlorcalcium versetzt. Sie blieb hierbei klar und liess erst auf Zusatz von

alkoholischem Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaktion einen noch ziemlich stark gefärbten Niederschlag fallen. Auf weiteren Zusatz von alkoholischer Chlorcalciumlösung erhielt ich dann eine zweite reinere Fällung, welche nach dem Absaugen und zweimaligem Umkrystallisieren ein schneeweisses, lockeres Pulver bildete.

Die Elementaranalyse zeigte, dass hier thatsächlich Calciumoleat vorlag:

0,5057 Substanz lieferten 1,3262 CO_2 , 0,4945 H_2O u. 0,0469 CaO .

Berechnet für $\text{Ca}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2$:

71,77 % C

10,96 % H

6,65 % Ca.

Gefunden:

71,50 % C

10,87 % H

6,63 % Ca.

Die Säure des ätherlöslichen Bleisalzes ist also nach diesen Befunden als Oelsäure anzusehen.

Die vom Aether nicht gelösten Anteile des Bleisalzes, welche auch noch grosse Mengen überschüssiges Bleioxyd enthielten und dadurch rötlich gefärbt waren, wurden zu ihrer weiteren Charakterisierung nach der Methode von Heintz¹⁾ der fraktionierten Fällung mit Magnesiumacetat unterworfen.

Zu dem Zweck zersetzte ich die Bleisalze durch überschüssige Salzsäure unter einer Aetherschicht, hob die ätherische Fettsäurelösung ab, entwässerte sie mit Chlorcalcium, filtrierte, verjagte den Aether durch Erwärmen und krystallisierte den Rückstand einmal aus wenig kochendem Alkohol um. Hierbei erhielt ich einen Fettsäurekuchen im Gewicht von 16 g, der gelblich gefärbt war und den Schmelzpunkt 52° zeigte.

Ich löste die Fettsäure in ca. 500 cm^3 kochendem Alkohol, filtrierte und bekam so eine völlig klare, schwach gelblich gefärbte Lösung. Aus derselben wurden die Fettsäuren mit jedesmal 0,5 g Magnesiumacetat (in 30 cm^3 Alkohol und 2 Tropfen Eisessig gelöst) fraktioniert ausgefällt, und zwar wurde die Magnesiumacetatlösung stets in der Hitze zugesetzt und die Mischung 24 Stunden in der Kälte beiseite gestellt. Ich erhielt hierbei im ganzen acht Fraktionen.

Diese Niederschläge von fettsaurer Magnesia wurden jeder für sich mit Salzsäure zersetzt, die freien Fettsäuren mit Aether aufgenommen und nach dem Abdunsten des Aethers aus Alkohol umkrystallisiert. Die beiden ersten Fraktionen schmolzen bei ungefähr 56° , die dritte und vierte bei $58-59^\circ$, die fünfte bei 62° , während die letzten wieder niedrigere Schmelzpunkte besaßen (wohl herrührend von geringen Mengen verunreinigender Oelsäure). Aus diesen Schmelzpunkten ging schon zur Genüge hervor, dass ich es mit mindestens

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. 80, pag. 297, 84, pag. 297, 88, pag. 296.

zwei Fettsäuren zu thun hatte. Die erhaltenen Fettsäurefraktionen wurden daher von neuem jede für sich nochmals mit Magnesiumacetat fraktioniert.

Die erste Fraktion Fettsäure im Gewicht von 2,2 g und ebenso die zweite Fraktion im Gewicht von 1,1 g wurde in je 100 cm³ Alkohol gelöst und mit 0,2 g Magnesiumacetat versetzt. Hierbei resultierten aus der ersten Fraktion 0,25 g einer schwach gelblich gefärbten Fettsäure mit dem scharfen Schmp. 78° und aus der zweiten Fraktion 0,48 g einer Fettsäure, die bei 77° schmolz.

Diese beiden Portionen (von 0,25 und 0,48 g) konnte ich als Cerotinsäure charakterisieren, für die schon der Schmp. von 77—78° sprach¹⁾. Eine Elementaranalyse ergab nämlich folgende Werte:

0,2248 g Substanz lieferten:

0,6490 CO ₂ = 0,1770 C = 78,73 % C	
0,2689 H ₂ O = 0,0299 H = 13,26 „ H.	
Gefunden:	Berechnet für C ₂₆ H ₅₂ O ₂ :
78,73 % C	78,80 % C
13,26 „ H	13,13 „ H.

Aus einem Teil der noch übrigen Cerotinsäure wurde das Barytsalz dargestellt und hierzu die Säure in Ammonflüssigkeit gelöst und die Lösung mit Chlorbaryum gefällt. Der Niederschlag wurde erst mit Wasser und dann mit Alkohol ausgekocht. Nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator hinterblieben 0,0717 Baryumcerotinat, die nach dem vorsichtigen Veraschen, Sättigen der Asche mit verdünnter Schwefelsäure, Trocknen und Glühen 0,0181 Baryumsulfat = 0,01065 Baryum lieferten.

Gefunden:	Berechnet für (C ₂₆ H ₅₁ O ₂) ₂ Ba:
14,8 % Ba	15,0 % Ba.

Den Rest der Cerotinsäure wollte ich auf das Silbersalz verarbeiten. Da nun durch Zusatz von Silbernitrat zu der ammoniakalischen Lösung nur ein schwacher gelatinöser Niederschlag erfolgte, säuerte ich mit sehr verdünnter Salpetersäure ganz schwach an, wodurch ein gut filtrierbarer Niederschlag entstand. Leider zeigte sich bei der vorgenommenen Elementaranalyse, dass sich durch das Ansäuern das Silbercerotinat spurenweise zersetzt hatte und geringe Mengen freier Cerotinsäure beigemischt enthielt.

¹⁾ Die Angaben über den Schmelzpunkt der Cerotinsäure sind sehr different. Von den in neuester Zeit gemachten Veröffentlichungen, erwähne ich M. T. Marie, Journ. de pharm. et de chimie VI. Serie, Tome III, No. 3, 1896, der den Schmp. zu 78° angiebt, während Holzmann nach Heft 6, pag. 411, dieses Jahrgangs des Archivs der Pharm., ihn zu 72° gefunden hat. Rob. Henriques, Ber. d. d. chem. Ges. XXX, pag. 1415, giebt ebenfalls 78,5° an.

0,1755 g Substanz lieferten:

0,0337 Ag	= 19,2 % Ag
0,1697 H ₂ O = 0,0188 H	= 10,75 „ H
0,4052 CO ₂ = 0,1096 C	= 62,45 „ C.
Gefunden:	Berechnet für C ₂₆ H ₅₁ O ₂ Ag:
19,2 % Ag	21,47 % Ag
10,75 „ H	10,14 „ H
62,45 „ C	62,03 „ C.

Da ich zur Verbrennung nur die Hälfte des Silbercerotinsates verbraucht hatte, versuchte ich aus dem übriggebliebenen Teil die freie Cerotinsäure durch mehrfach wiederholtes Auskochen mit Aether zu entfernen, was auch in befriedigender Weise gelang, denn die darauf vorgenommene Elementaranalyse lieferte jetzt folgende Werte:

0,1562 Substanz lieferten	0,0333 Ag
„ „ „	0,1411 H ₂ O = 0,01567 H
„ „ „	0,3574 CO ₂ = 0,0975 C.
Gefunden:	Berechnet für C ₂₆ H ₅₁ O ₂ Ag
21,31 % Ag	21,47 % Ag
10,03 „ H	10,14 „ H
62,42 „ C	62,03 „ C.

Wenn nun auch wegen der sehr geringen Menge der vorhandenen Cerotinsäure das Arbeiten sehr erschwert war und die Resultate deswegen nicht so genau, als wie es wohl erwünscht wäre, ausgefallen sind, so kann ich doch wohl mit Bestimmtheit behaupten, dass hier Cerotinsäure vorlag und ausserdem möchte ich mich, wenn auf Grund der wenigen Elementaranalysen ein Schluss gestattet ist, zwischen den beiden von Marie¹⁾ freigelassenen Formeln der Cerotinsäure für C₂₆H₅₂O₂ entscheiden²⁾.

Von den übrigen Fraktionen aus der Fällung der Fettsäuren mit Magnesiumacetat schmolzen die 4—6 Fraktionen ziemlich scharf bei 62°, resp. es liessen sich aus ihnen durch nochmals wiederholtes Fraktionieren mit Magnesiumacetat Fraktionen mit 62° Schmelzpunkt erhalten, in denen ich daher Palmitinsäure vermutete, was durch die vorgenommenen Analysen der reinen Säure sowie des Silber- und Barytsalzes bestätigt wurde:

0,1740 g der reinen Säure lieferten:

	0,1940 H ₂ O = 0,02156 H
	0,4778 CO ₂ = 0,1303 C.
Gefunden:	Berechnet für C ₁₆ H ₃₃ O ₂ :
12,39 % H	12,50 % H
74,89 „ C	75,00 „ C.

¹⁾ l. c. pag. 108.

²⁾ Vergl. auch R. Henriques B. d. d. chem. Ges. 1897, pag. 1418.

Das Silbersalz stellte ich mir auf die Weise dar, dass ich die Säure durch Erwärmen in mit absolutem Alkohol verdünntem, alkoholischem Ammoniak löste und mit der berechneten Menge Silbernitrat, das ebenfalls in Alkohol gelöst war, in der Wärme versetzte. Beim Erkalten und Stehenlassen während 24 Stunden an einem dunkeln Ort schieden sich schneeweiße Flocken aus, die abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurden.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurden einige Silberbestimmungen ausgeführt (von verschiedenen Darstellungen) die folgende Resultate lieferten:

0,2971 = 0,0876 Ag = 29,49 % Ag	} Berechnet für $C_{16}H_{81}O_2Ag$:
0,2220 = 0,0660 " = 29,73 " "	
0,1224 = 0,0366 " = 29,90 " "	
	29,75 % Ag.

Das Barytsalz wurde wie bei Cerotinsäure angegeben dargestellt. Eine Barytbestimmung ergab:

0,3178 Substanz = 0,1163 Ba SO₄ = 0,06838 Ba.

Gefunden:

21,52 % Ba

Berechnet für $(C_{16}H_{81}O_2)_2Ba$:

21,17 % Ba.

Das in dem Filixextrakt enthaltene fette Oel besteht demnach aus den Glyceriden der Oelsäure, Palmitinsäure und Cerotinsäure und zwar hauptsächlich aus Olöin, während Palmitin- und Cerotinsäure nur in sehr geringer Menge vorhanden sind. Aus 360 g roher Fettsäure wurden insgesamt nur 16 g Palmitin- und Cerotinsäure erhalten, was etwa 4,5 % entspricht.

Phytosterine konnten in dem Fett nicht gefunden werden.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

108. Beiträge zur Kenntnis des Peucedanins und Oreoselons.

Nach den Untersuchungen von Dr. A. Jassoy¹⁾ und Dr. P. Haensel²⁾.

Mitgeteilt von Ernst Schmidt.

Im Nachstehenden möchte ich in etwas ausführlicherer Weise über Untersuchungen berichten, welche auf meine Veranlassung von Herrn Dr. A. Jassoy und Herrn Dr. P. Haensel bereits im Jahre 1890 und 1891 zur Ausführung gelangten. Ueber die Versuche von A. Jassoy befindet sich bereits eine kurze Mitteilung in der Apoth.-

¹⁾ Inauguraldiss. Marburg 1890.

²⁾ Inauguraldiss. Marburg 1891.