©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

VII. Filixsäure.

Von **A. Grabowski.**

E. Luck hat unter diesem Namen eine Substanz beschrieben, die durch Verdunsten des ätherischen Auszugs der Wurzel von *Aspidium filix mas* gewonnen wird [1]).

Herr Malin stellte, nachdem er die Wurzel zum Behufe der Gewinnung der darin enthaltenen Gerbsäure mit Wasser erschöpft hatte, nach Luck's Vorschrift eine kleine Quantität Filixsäure dar, die jedoch nur zu einigen Vorversuchen ausreichte. Ich übernahm die Fortsetzung dieser Versuche nachdem Herr Malin an deren Ausführung verhindert wurde, und habe mich dazu eines Materials bedient, welches von Herrn H. Trommsdorff in Erfurt bezogen war. Er hatte die Gefälligkeit seine Methode der Darstellung mitzutheilen:

„Aus dem officinellen *Extract. filicis* scheidet sich nach längerem Stehen ein, aus feinen Krystallen bestehender Bodensatz ab, welcher zunächst mit kleinen Mengen Äther, dann mit Ätherweingeist gewaschen wird, bis sich dieselben nicht merklich mehr färben. Den Rückstand löse ich mit Hilfe von etwas kohlensaurem Kali in schwachem Weingeist auf, entfärbe die Lösung nöthigenfalls mit etwas Thierkohle, und präcipitire die stark verdünnte Lösung mit verdünnter Essigsäure, wodurch sich die Filixsäure als voluminöser, fast weißer Niederschlag ausscheidet, der auf einem leinenen Tuche gesammelt, gewaschen gepreßt und getrocknet wird“.

Zur Analyse wurde ein Theil des Trommsdorff'schen Präparats nochmals aus Äther umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

Die erhaltenen Zahlen zeigten eine ziemliche Übereinstimmung mit denen von Luck.

0·2467 Grm. Subst. gaben 0·5785 Grm. Kohlensäure und 0·1399 Grm. Wasser.

	In 100 Theilen		Luck fand	
C	64·0		63·57 bis	64·78
H	6·3		6·47	6·30 [2])

[1]) Annalen d. Chemie LIV. 119. Jahrbuch pr. Pharm. XXII. 149. Gmelin's Handbuch, fortg. v. K. Kraut VII. 1063.

[2]) Vergl. Gmelin, l. c.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Beschreibung, welche Luck von dem Verhalten der Filixsäure gegen Reagentien gibt, ist genau.

Besser aber als die Verbindungen des Körpers mit Metallen eignen sich zur Feststellung seiner Formel die Zersetzungsproducte, die er liefert, wenn man ihn mit Ätzkali erhitzt.

Trägt man 1 Theil Filixsäure in eine Lösung von 4 Theilen Ätzkali in wenig Wasser ein, und erhitzt in einer Silberschale bis zum beginnenden Schmelzen, so wird die Masse rothbraun, und eine herausgenommene, in Wasser gelöste mit Salzsäure abgesättigte Probe gibt nur mehr eine ganz geringe flockige Ausscheidung.

Löst man dann das Ganze in Wasser und übersättigt es mit verdünnter Schwefelsäure, so nimmt man sofort einen starken Geruch nach Buttersäure wahr.

Von der filtrirten sauren Flüssigkeit wurde nun etwa ein Drittel abdestillirt.

Das Destillat war stark sauer, wurde mit Ammoniak gesättigt und durch Eindampfen concentrirt. Auf einen Zusatz von salpetersaurem Silber fiel dann sofort eine große Menge eines farblosen krystallinischen Niederschlages heraus, der abgespült, gepreßt und getrocknet bei der Analyse die Zahlen des buttersauren Silbers gab.

0·2856 Gr. bei 100° getr. Subst. gab. 0·2509 Gr. Kohlens. u. 0·0925 Gr. Wasser.
0·2728 0·1518 „ Silber.

	$C_4H_7AgO_2$		Gefunden
C	— 24·6	—	24·0
H	— 3·6	—	3·6
Ag	— 55·4	—	55·6

Die Flüssigkeit von der die Buttersäure abdestillirt war, wurde mit Äther einige Male ausgezogen; der ätherische Auszug hinterließ einen krystallisirbaren Rückstand. Die wässerige Lösung desselben war dunkelgelb, etwas trübe, und ließ auf Zusatz von essigsaurem Blei eine kleine Menge einer harzigen Verunreinigung fallen.

Davon wurde abfiltrit, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entbleit, und zum Krystallisiren gebracht.

Das zweite Zersetzungsproduct erschien sehr bald in den leicht erkennbaren Formen, und mit dem, im hiesigen Laboratorium so oft beobachteten Eigenschaften des Phloroglucin.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Jeden Zweifel über die Identität behob die Analyse.

0·2391 Grm. lufttr. Subst. verl. bei 100° 0·0533 Grm. Wasser
0·1858 trock. gab. 0·3883 Grm. Kohlens. u. 0·0836 Grm. Wasser.

	$\underbrace{C_6H_6O_3}$		
C	— 57·1	—	57·0
H	— 4·8	—	5·0

	Berechnet		Gefunden
$C_6H_6O_3$	— —	—	—
H_2O	— 22·2	—	22·3

Nach dem angegebenen Verfahren, die Filixsäure mit Kalihydrat stark, bis zum Schmelzen zu erhitzen, wurde, außer einer kleinen Menge harziger Nebenproducte, kein weiteres, wesentliches Zersetzungsproduct erhalten.

Die Flüssigkeit, aus der das Phloroglucin mit Äther ausgezogen war, wurde noch eingedampft, und der Salzrückstand mit Alkohol behandelt.

Der Auszug hinterließ aber beim Verdampfen nur eine unbedeutende Quantität eines braunen, schmierigen Rückstandes.

Dampft man die Lösung der Filixsäure in der starken Kalilauge aber nur so weit ab, daß sie breiig wird, löst dann, sättigt mit Schwefelsäure ab, und behandelt wie früher mit Äther, so findet man in dem ätherischen Auszug neben Phloroglucin, dessen Menge in diesem Falle kleiner ist, eine andere krystallisirte Substanz, die sich durch ihre Schwerlöslichkeit schon von Phloroglucin wesentlich unterscheidet, und dadurch leicht von diesem, welches in der Flüssigkeit bleibt, während die erstere schnell anschießt, getrennt werden kann.

Die Menge dieses Körpers reichte nur zu einer Analyse hin, allein diese schon gestattet einen Schluß auf seine Zusammensetzung.

0·263 Grm. Substanz gaben (bei 100° getrock.) 0·589 Grm. Kohlensäure und
0·150 Wasser.

Daraus läßt sich berechnen:

	$\underbrace{C_{10}H_{12}O_4}$		
C	— 61·2	—	61·1
H	— 6·1	—	6·4

Offenbar ist dieser Körper ein intermendiäres Zersetzungsproduct, und würde beim höheren Erhitzen mit Kalihydrat wieder in Phloroglucin und Buttersäure zerfallen sein.

$$C_{10}H_{12}O_4 + H_2O = C_4H_8O_2 + C_6H_6O_3.$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Er ist also Monobutyrylphloroglucin $= \mathfrak{C}_6 H_5 (\mathfrak{C}_4 H_7 \Theta) O_3$ während die Filixsäure selbst als Dibutyrylphloroglucin aufgefaßt werden könnte, deren Spaltung die Gleichung ausdrückt:

$$\underbrace{\mathfrak{C}_{14}H_{18}\Theta_5}_{\text{Filixsäure}} + \underbrace{2H_2\Theta} = \underbrace{2\mathfrak{C}_4H_8\Theta_2}_{\text{Buttersäure}} + \underbrace{\mathfrak{C}_6H_6\Theta_3}_{\text{Phloroglucin}}$$

Die gefundenen Zahlen entsprechen der Formel $\mathfrak{C}_{14} H_{18} \Theta_5$ nicht sehr genau, allein es scheint, daß diese Abweichung in der Schwierigkeit ihren Grund hat, die Präparate absolut frei von Spuren verunreinigender Nebenbestandtheile herzustellen.

	$\mathfrak{C}_{14}H_{18}\Theta_5$ Filixsäure	Luck			Grabowski
C	63·2	63·6	65·0	64·8	63·9
H	6·7	6·5	6·8	6·5	6·3

	$\mathfrak{C}_{14}H_7PbO_5$ Filixs. Blei	Gefunden
C	45·5	43·1
H	4·6	4·5
PbO	30·3	30·7 [1]

	$\mathfrak{C}_{14}H_{17}ClO_5$ Monochlorfilixsäure	Gefunden
C	55·9	54·7
H	5·6	5·3
Cl	11·8	12·2

	$\mathfrak{C}_{14}H_{15}Cl_3O_5$ Trichlorfilixsäure	Gefunden
C	45·5	43·8
H	4·0	3·6
Cl	28·8	29·8

Das Bleisalz ist ein amorpher Niederschlag, der nach Luck's Angabe bei 100° dunkel wird und Sauerstoff aufnimmt. Die geringe Übereinstimmung der Analysen mit der Rechnung ist daher leicht erklärlich. — Die Chlorfilixsäuren sind harzartige amorphe Substanzen.

Bezüglich der inneren Constitution der Filixsäure sind, scheint es, nur zwei Fälle möglich:

I. Das Butyryl substituirt den Wasserstoff des Radicals,

II. es ersetzt den des Typus.

Ist das Radical des Phloroglucins $\mathfrak{C}_6\ddot{H}_3$, so hat man

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\mathfrak{C}_6H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3}_{\text{Phloroglucin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}\mathfrak{C}_6(HR_2)\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3}_{\text{Derivat nach I.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}\mathfrak{C}_6H_3\\HR_2\end{matrix}\right\}\Theta_3}_{\text{Derivat nach II.,}}$$

worin $R = \mathfrak{C}_4H_7\Theta$.

[1]) Mittelzahlen der Analysen von Luck nach Gmelin's Handbuch. Die Originalabhandlung in dem Jahrbuche der Pharmacie, wo die einzelnen Analysen niedergelegt sind, war mir nicht zugänglich.

Hlasiwetz und Pfaundler haben ein Acetyl und ein Benzoylphloroglucin beschrieben [1]), Verbindungen, die nach der ersten Formel zusammengesetzt sind.

Wäre die Filixsäure von derselben Art, so müßte sie auf demselben Wege leicht synthetisch darstellbar sein.

Es wurde der Versuch gemacht, Butyrylchlorid auf Phloroglucin einwirken zu lassen, allein das Product war von anderen Eigenschaften.

Das Phloroglucin wurde beim Erwärmen mit dem Chlorid unter Entwicklung von Salzsäure allmälig gelöst, und es hinterblieb, nachdem auf dem Wasserbade die letzten Reste derselben und der Überschuß des Chlorids verjagt war, eine ölige, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Äther leicht lösliche Substanz, etwas nach Buttersäure riechend, die erst nach wochenlangem Stehen Ansätze einer Krystallisation zeigte, bis endlich der größte Theil nadelförmig krystallisirt war.

Diese äußere Beschaffenheit, sowie die Unlöslichkeit der Verbindung in Alkalien unterscheidet sie wesentlich von der Filixsäure.

Die Filixsäure scheint darum nach der Formel II constituirt zu sein, und den zusammengesetzten Äthern zu entsprechen.

VIII. Gerbsäure der Granatwurzelrinde.

Von **O. Rembold.**

Mit einem wässerigen Decoct der Granatwurzelrinde wurde das Verfahren befolgt, welches man zur Darstellung der Gerbsäuren anzuwenden pflegt: es wurde partiell mit Bleizuckerlösung gefällt und zwei Partien des Niederschlages *a* und *b* gesammelt.

Die erste (*a*) ist von schmutzigbräunlich gelber Farbe, die zweite (*b*) ist heller und reiner gelb [2]).

---

[1]) Annalen d. Chemie CXIX. 199.

[2]) Die von *b* abgelaufene Flüssigkeit gibt mit basisch essigsaurem Blei noch eine nicht unbedeutende Quantität des gelben Niederschlages.

Die, auch von diesem abfiltrirte und entbleite Flüssigkeit läßt angemessen eingeengt eine ziemliche Menge Mannit auskrystallisiren.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1867

Band/Volume: 55_2

Autor(en)/Author(s): Grabowski A.

Artikel/Article: Über einige Gerbsäuren. VII. Filixsäure. 567-571