

Aus dem pharmakologischen Institut der Universität
Christiania.

Ueber die Zusammensetzung des fetten Oeles von *Aspidium spinulosum*.

Von P. Farup.

(Eingegangen den 21. XI. 1903.)

Die fleischigen Rhizome vieler Farnpflanzen enthalten eigenartige, durch Chlorophyll und braune Farbstoffe dunkelgefärbte, dickflüssige Oele, die, beim Ausziehen der Rhizome mit Aether in Lösung gehend, die Hauptmenge der ätherischen Extrakte darstellen, und mit Filicin oder Filixsäure, sowie verwandten Körpern insofern in einer gewissen Beziehung zu stehen scheinen, als besonders diejenigen Arten, die an letztgenannten Körpern reich sind, zugleich viel Fett enthalten.

Das fette Oel von *Aspidium Filix mas* wurde zuerst (1851) von Luck, der als Bestandteile zwei Fettsäuren, „Filixolinsäure“ und „Filosmensäure“ angibt und dann neuerdings (1898) von Katz¹⁾ eingehend untersucht. Nach letztgenanntem Autor besteht das Oel des officinellen Filixextraktes wesentlich aus den Glyceriden der Oelsäure, Palmitinsäure und Cerotinsäure, und zwar vorwiegend aus Olein, während die festen Fettsäuren nur in geringer Menge gefunden wurden. Die Luck'sche „Filosmensäure“ ist nach Katz wahrscheinlich nur als unreine Buttersäure und die „Filixolinsäure“ als gewöhnliche Oelsäure anzusehen.

Ueber das fette Oel von *Aspidium spinulosum* liegen meines Wissens noch keine Mitteilungen vor. Da die Rhizome dieser Art bekanntlich sehr häufig und in bedeutender Menge den officinellen Rhizomen von *Aspidium Filix mas* beigemischt sind — nach Penndorf²⁾ enthielten unter 20 Mustern 12 Rhizome von *Aspidium spinulosum*, zum Teil in Mengen über 50% — schien mir eine Untersuchung des betreffenden Fettes nicht ohne Interesse zu sein.

Zur Gewinnung des fetten Oeles dienten die Rückstände eines ausschließlich aus sicher bestimmten Rhizomen von *Aspidium spinulosum* dargestellten ätherischen Extraktes, das früher im hiesigen Institut von Herrn Prof. Poulsson³⁾ auf krystallinische, der Filixsäuregruppe

¹⁾ Archiv der Pharmazie 1898, S. 655.

²⁾ Apoth.-Ztg. 18, S. 141. Cit. nach Ref. in Chem. Zentralblatt 1903, I, S. 892.

³⁾ Archiv f. exp. Path. u. Pharmacol., Bd. XLI, S. 246.

zugehörige Substanzen nach der Methode von Böhm, d. h. Verreiben des Extraktes mit gebrannter Magnesia und Auslaugen des pulverförmigen Gemisches mit Wasser, verarbeitet worden war. Dieses Pulver wurde zuerst bei Zimmertemperatur auf Tonplatten vollständig getrocknet und dann mit viel Aether erschöpft. Nach dem Abdestillieren des Aethers erhielt ich 245 g eines dickflüssigen, dunkel bräunlich-grün gefärbten Fettes, eine Quantität, die, wie im nachfolgenden gezeigt wird, die Bestimmung der flüssigen Fettsäuren gestattete, für die Identifizierung der nur spärlich vorkommenden festen Säuren aber zu gering war.

Der weiteren Bearbeitung schien es, um die unangenehmen, hartnäckig anhaftenden Farbstoffe von vorn herein möglichst zu beseitigen, zweckmäßig, eine Entfärbung voranzuschicken. Das Oel wurde zu diesem Zweck mit absolutem Alkohol und Tierkohle versetzt, auf dem Wasserbade bis zum Wegdampfen des Alkohols erwärmt und aus den Kohlen wieder mittelst leichtsiedendem Petroläther gewonnen. Nach einmaligem Wiederholen dieses Verfahrens war das Fett nur noch schwach gelblich gefärbt. Die weitere Untersuchung wurde in üblicher Weise mit der Verseifung eingeleitet.

224 g Fett wurde mit 750 ccm Alkohol, 450 ccm Wasser und 120 g Aetzkali auf dem Sandbade gekocht, nach beendeter Verseifung die Lösung auf dem Wasserbade vom Alkohol und den größten Teil des Wassers befreit, die Seife zuletzt im Vakuumexsiccator vollständig getrocknet und dann zum Nachweis event. vorhandenen Phytosterins mit absolutem¹⁾ Aether erschöpft.

Phytosterin.

Die filtrierte ätherische Lösung hinterließ nach dem Verdunsten des Aethers 11,6 g einer festen, gelblich-weißen Masse, die in kochendem Alkohol gelöst wurde. Die beim Erkalten der alkoholischen Lösung ausgeschiedenen Nadeln oder vielleicht eher in einer Richtung stark verlängerten, zugespitzten, zu kleinen Büscheln vereinigten Krystallblättchen waren aber noch lange nicht rein; sie schmolzen nach 5maligem Umkrystallisieren aus Alkohol unscharf schon bei 114° und enthielten vermutlich noch unzersetztes Fett. Die vereinigten Fraktionen wurden deshalb nochmals verseift, nach Abdampfen des Alkohols mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunstet. Der Rückstand — die Ausbeute war jetzt auf 7,5 g verringert — wurde nach Waschen mit heißem Wasser getrocknet und abermals aus

¹⁾ Mit Wasser gewaschen und über Phosphorsäureanhydrid und metallischem Natrium destilliert.

absolutem Alkohol umkrystallisiert. Das Produkt zeigte indessen nur unscharfes Schmelzen gegen 118° . Erst die Anwendung von Methylalkohol gab bessere Resultate. Beim Behandeln der aus Alkohol gewonnenen Krystalle mit kochendem Methylalkohol blieb eine weiche, gelbliche Masse ungelöst und aus den filtrierten Lösungen krystallisierten schön weiße, glänzende und leicht abfiltrierbare Nadeln, die nach zwei weiteren Umkrystallisierungen aus Methylalkohol und schließlich noch zwei Krystallisierungen aus Aethylalkohol bei $127,5$ — $129,0^{\circ}$ schmolzen. Für weitere Reinigung war die Substanzmenge jetzt zu gering. Obgleich der Schmelzpunkt eines reinen Pflanzencholesterins (131 — 137°) nicht erreicht wurde, darf in Betracht nachstehender Farbenreaktionen dennoch die Gegenwart des Phytosterins als gesichert betrachtet werden:

I. Mit Salpetersäure erhitzt, gab die Substanz einen gelben Fleck, der auf Zusatz von Ammoniak orangerot wurde.

II. Eine Probe wurde in 2 ccm Chloroform gelöst und 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt. Nach Umschütteln färbte sich die Chloroformlösung rot, während die Schwefelsäure eine stark grüne Fluoreszenz zeigte; einige in ein Uhrglas abgegossene Tropfen der Chloroformlösung färbten sich bald blau, dann grün und schließlich gelb; wurde im Reagensglas mehr Chloroform zugesetzt, so färbte sich die Chloroformlösung blau und nach Umschütteln wieder rot.

Flüchtige Fettsäuren.

Die mit Aether ausgezogenen Seifen wurden in Wasser gelöst, mit Weinsäure in kleinem Ueberschuß versetzt, mit Wasserdampf 8 Stunden destilliert, das saure Destillat mit Baryumkarbonat gekocht und heiß filtriert. Das Filtrat hinterließ nach Eindampfen nur einen unbedeutenden Rückstand; nach Zusatz von Schwefelsäure wurden die Fettsäuren in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung ergab nach Verdunsten des Aethers 1,45 g eines gelblichen, stechend und ranzig nach Buttersäure riechenden Oels. Diese kleinen Buttersäuremengen dürften, wie schon Katz bemerkt, aus der spontanen Zersetzung der Filixkörper herrühren.

Dem durch Destillation von flüchtigen Fettsäuren befreiten Inhalt des Destillationskolbens wurden mittelst Aetherausschüttelungen die übrigen Fettsäuren entzogen; sie wogen nach Abdestillation des Aethers 180 g. Um die Trennung der flüssigen und festen Säuren zu bewerkstelligen, wurde das Säuregemisch nach dem gewöhnlichen Verfahren durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit überschüssigem Bleioxyd in die Bleisalze übergeführt und das erhaltene gelbe Pflaster

mit Aether behandelt; es entstand ein emulsionsartiges Gemisch der ätherlöslichen und ätherunlöslichen Anteile, das sich nicht filtrieren ließ, bevor ich mich (wie Katz bei der ähnlichen Operation) der für derartige Zwecke vortrefflichen Sander'schen Filtriervorrichtung bediente. Die Aetherbehandlung wurde fortgesetzt, bis vom Pflaster nichts mehr gelöst wurde, dann die ätherischen Lösungen zur Trockne gebracht, der Rückstand, d. h. die Bleisalze der flüssigen Fettsäuren mit Salzsäure zerlegt und die freien Säuren mit Aether aufgenommen. Die Ausbeute an rohen flüssigen Fettsäuren betrug 131 g.

Flüssige Fettsäuren.

Zur Isolierung der flüssigen Fettsäuren wählte ich die von Hazura¹⁾ angegebene Methode, d. h. Oxydation in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat, wobei die ungesättigten Fettsäuren so viele Hydroxylgruppen addieren, als sie freie Valenzen enthalten, und gesättigte Oxy Säuren bilden, die verhältnismäßig leicht zu trennen sind, und die Natur der im Fette ursprünglich vorhandenen löslichen Säuren anzeigen.

Von der Gesamtmenge der flüssigen Fettsäuren (131 g) wurden 60 g mit 72 ccm Kalilauge von 1,27 spez. Gew. in Seife übergeführt, diese in 4 l Wasser gelöst, 4 l 1½%ige Chamäleonlösung unter Umrühren im dünnen Strahl zugegossen und nach 10 Minuten langem Stehen so viel schweflige Säure zugesetzt, bis das ausgeschiedene Manganhypoxoxyd gelöst und die Reaktion sauer geworden war²⁾.

Beim Eintreten der sauren Reaktion schied sich ein flockig krystallinischer, schön weißer Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren und Trocknen auf Tonplatten bei Zimmertemperatur 54 g wog. Durch Waschen mit Aether wurde aus der getrockneten Masse 13,5 g noch unoxydierter Fettsäuren entfernt. Der Rest 40,5 g konnte eventuell entstandene Dioxystearinsäure $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$ (der Oelsäure entsprechend) und Tetraoxystearinsäure oder Sativinsäure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$ (der Linolsäure entsprechend) enthalten. Zur Trennung dieser Säuren dient die verschiedene Löslichkeit in Aether und kochendem Wasser. Nach Hazura sollen, um die ätherlösliche Dioxystearinsäure zu extrahieren, 20 g des Oxydationsprodukts mehrmals 24 Stunden mit je 2 l absoluten Aethers bei gewöhnlicher Temperatur behandelt und dann der in Aether unlösliche Anteil zur Gewinnung der Sativinsäure mit Wasser ausgekocht werden. Es schien mir zweckmäßiger die

1) Benedikt und Ulzer: Analyse der Fette, III. Aufl., Berlin 1897, S. 126.

2) Cfr. Hazura: Monatsh. f. Chem. 1887, 147, 156, 260; 1888, 180, 198, 469, 478, 941, 947; 1889, 190.

Aetherbehandlung im Soxhlet'schen Apparat vorzunehmen. Die Extraktion ging aber sehr langsam von statten.

Es wurden extrahiert:

während der ersten	2 Stunden	1,10 g
" " folgenden	2 "	1,20 "
" " "	4 "	2,48 "
" " "	4 "	1,65 "
" " "	4 "	1,30 "
" " "	4 "	1,15 "
" " "	4 "	0,95 "
" " "	8 "	0,65 "
" " "	8 "	0,55 "

d. h. in 40 Stunden 11,03 g. Der Rückstand wurde noch zweimal mit je 1 l absoluten Aether bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln maceriert; aus den ätherischen Lösungen krystallisierten sowohl abgestumpfte rhombische Tafeln (Dioxystearinsäure), wie Nadeln (Sativinsäure), die letzteren sogar in reichlicher Menge. Durch Auskochen des ätherbehandelten Rückstandes mit Wasser wurden 2,30 g Nadeln erhalten. Es wurde also durch dieses Verfahren keine glatte Trennung erlangt, indem die beiden betreffenden Säuren sich in Aether löslich zeigten. Ich änderte daher das Verfahren in folgender Weise, die gute Resultate gab: 60 g der flüssigen Säuren wurden wie oben angegeben mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydiert und die gebildeten Oxysäuren mit 800 ccm Aether von noch unoxydiertem Fett befreit. Der Rückstand (40 g) wurde nicht mit Aether behandelt, sondern nach dem Trocknen sogleich mit 8 l Wasser ausgekocht (1 Stunde). Aus der heiß filtrierten Lösung schieden sich beim Erkalten 2,70 g schön weiße, ausschließlich aus Nadeln bestehende Krystalle aus. Ein zweites Auskochen ergab nur eine minimale Ausbeute. Die mit Wasser extrahierte und wieder getrocknete Masse wurde aus absolutem Alkohol krystallisiert; die erhaltenen voluminösen Ausscheidungen zeigten sich unter dem Mikroskope nur aus rhombischen Tafeln bestehend. Dieses Verfahren ermöglicht demnach eine sehr befriedigende Trennung und besitzt dazu den Vorteil, daß die Verwendung großer Mengen absoluten Aethers umgangen wird.

Reinigung der Oxysäuren.

Die aus Wasser erhaltenen, voraussichtlich aus Sativinsäure bestehenden Nadeln wurden aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt war nach der ersten Krystallisation 157° und stieg nach 10 weiteren Umkrystallisierungen auf 166,5°. Der Schmelzpunkt

der reinen Säure (173°) wurde demnach nicht erreicht. Es geht aber aus den umfassenden Arbeiten Hazura's über die Oxydationsprodukte der flüssigen Fettsäuren hervor, daß die Reindarstellung dieser Substanzen schwierig ist und mehr Ausgangsmaterial als mir zur Verfügung stand erfordert. (Der genannte Autor gibt in seinen ersten Mitteilungen über diesen Gegenstand den Schmelzpunkt der Sativinsäure zu 162° an, und gelangte erst bei fortgesetzten Untersuchungen zu dem Schmelzpunkt 173°.)

Die bei 105° getrocknete Substanz wurde mit Kupferoxyd verbrannt.

Gefunden:		Berechnet für $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$:
C	62,23 %	62,07 %
H	10,06 „	10,34 „

Die Säurezahl wurde durch Titrieren mit Kalilauge bestimmt.

Gefunden:	Berechnet:
162,20	160,90.

Die analysierte Substanz ist demnach Sativinsäure, das Vorhandensein von Linolsäure in dem fetten Oele von *Aspidium spinulosum* anzeigend.

Die in kochendem Wasser unlösliche Säure wurde, wie schon erwähnt, aus Alkohol umkrystallisiert. Nach 12 maliger Umkrystallisierung zeigten die erhaltenen, rein weißen Krystalle — rhombische, an zwei gegenüberliegenden Ecken abgestumpfte Täfelchen — den Schmelzpunkt 133,5° (nach Saytzev¹⁾ schmilzt reine Dioxystearinsäure bei 136,5°, Hazura fand 131—134°).

Die bei 105° getrocknete Substanz wurde mit Kupferoxyd verbrannt.

Gefunden:		Berechnet für $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$:
C	68,26 %	68,35 %
H	10,98 „	11,39 „

Gefunden:	Säurezahl:	Berechnet:]
178,4		177,2.

Die vorliegende Substanz ist demnach Dioxystearinsäure, die Gegenwart der Oelsäure in dem Oel von *Aspidium spinulosum* anzeigend.

Das wässerige Filtrat von der Schwefeldioxydfällung (vergl. S. 20), welches die in viel Wasser löslichen Hexaoxystearinsäuren, Linusinsäure und Isolinusinsäure, enthalten konnte, wurde mit Kalilauge neutralisiert, filtriert, auf $\frac{1}{12}$ seines Volums eingedampft und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die entstandene geringe flockige Ausscheidung wurde abfiltriert, bei Zimmertemperatur getrocknet und mit Aether behandelt. Der ungelöste Rückstand (nur

¹⁾ Journal für prakt. Chemie (2), 34, S. 304. Cit. nach Beilstein.

0,36 g aus 120 g flüssigen Fettsäuren) lieferte nach zweimaliger Umkrystallisation, erst aus Alkohol, dann aus Wasser, weiße bei 174° nicht vollständig scharf schmelzende Nadeln. Sie bestanden wahrscheinlich aus Isolinusinsäure, die nach Hazura Nadeln bildet und bei 173—175° schmilzt, während die Linusinsäure in rhombischem, bei 203—205° schmelzende Tafeln krystallisiert. Die Isolinusinsäure ist das Oxydationsprodukt der Isolinolensäure, entsteht aber in kleinen Mengen ebenfalls bei alkalischer Permanganatoxydation von Linolsäure.

Feste Fettsäuren und Glycerin.

Der in Aether unlösliche Anteil des Bleipflasters (siehe S. 20) wurde mit Salzsäure zerlegt, die freien Säuren in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung nach dem Entwässern mit Chlorcalcium eingedunstet.

Der 19 g wiegende Rückstand erstarrte aber nach dem Erkalten nur teilweise und enthielt noch flüssige Säuren. Das Säuregemisch wurde daher nochmals, diesmal nach der von Krundt¹⁾ angegebenen Methode, mit Bleizucker in die Bleisalze überführt und die Seife, wie oben angegeben, mit Salzsäure und Aether behandelt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren war die Ausbeute an festen Fettsäuren auf 7 g verringert. Da eine Trennung und Bestimmung der einzelnen Säuren bei dieser geringen Menge keine sicheren Resultate versprach, wurden diesbezügliche Versuche nicht angestellt.

Zum Nachweis des Glycerins diente die nach der ersten Kaliverseifung, Abtreiben der flüchtigen Säuren mit Wasserdampf und Ausschütteln der übrigen Säuren mit Aether (vergl. S. 19) erhaltene wässrige Flüssigkeit, in der sich neben Glycerin noch überschüssige freie Weinsäure und Kaliumtartrat befanden.

Diese Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahiert. Die nach dem Verdunsten des Alkohols aus dem Filtrate resultierende süßschmeckende Flüssigkeit, die noch Spuren von Fettsäuren und Kaliumtartrat sowie braune Farbstoffe enthielt, wurde zur Entfernung dieser Verunreinigungen mit Alkohol und Tierkohle mehrere Stunden erwärmt und zuletzt nach Filtrieren und Verjagen des Alkohols 4,5 g einer nur schwach gelblich gefärbten, öligen Flüssigkeit gewonnen, die rein süß schmeckte, mit Wasser in jedem Verhältnis klar mischbar war, mit Boraxpulver gemischt die Flamme grün färbte, und mit saurem Kaliumsulfat erhitzt den stechenden Geruch des Akroleins verbreitete.

¹⁾ Vergl. Benedikt und Ulzer: *Analyse der Fette*, III. Aufl., 1897, S. 167—68.

Durch Destillieren im Vakuum wurde eine vollständig farblose Flüssigkeit erhalten. Die vorliegende Flüssigkeit war demnach Glycerin.

Das fette Oel des ätherischen Extrakts von *Aspidium spinulosum* besteht nach obenstehendem in überwiegender Menge aus Olein. Nachgewiesen wurde außerdem Phytosterin, Linolsäure (ca. 4% der flüssigen Fettsäuren), feste Fettsäuren (die nicht näher untersucht wurden) und wahrscheinlich Isolinolensäure.

In differentialdiagnostischer Beziehung ist das Phytosterin bemerkenswert, das von Katz in dem fetten Oel des officinellen Filix-extrakts nicht gefunden wurde.

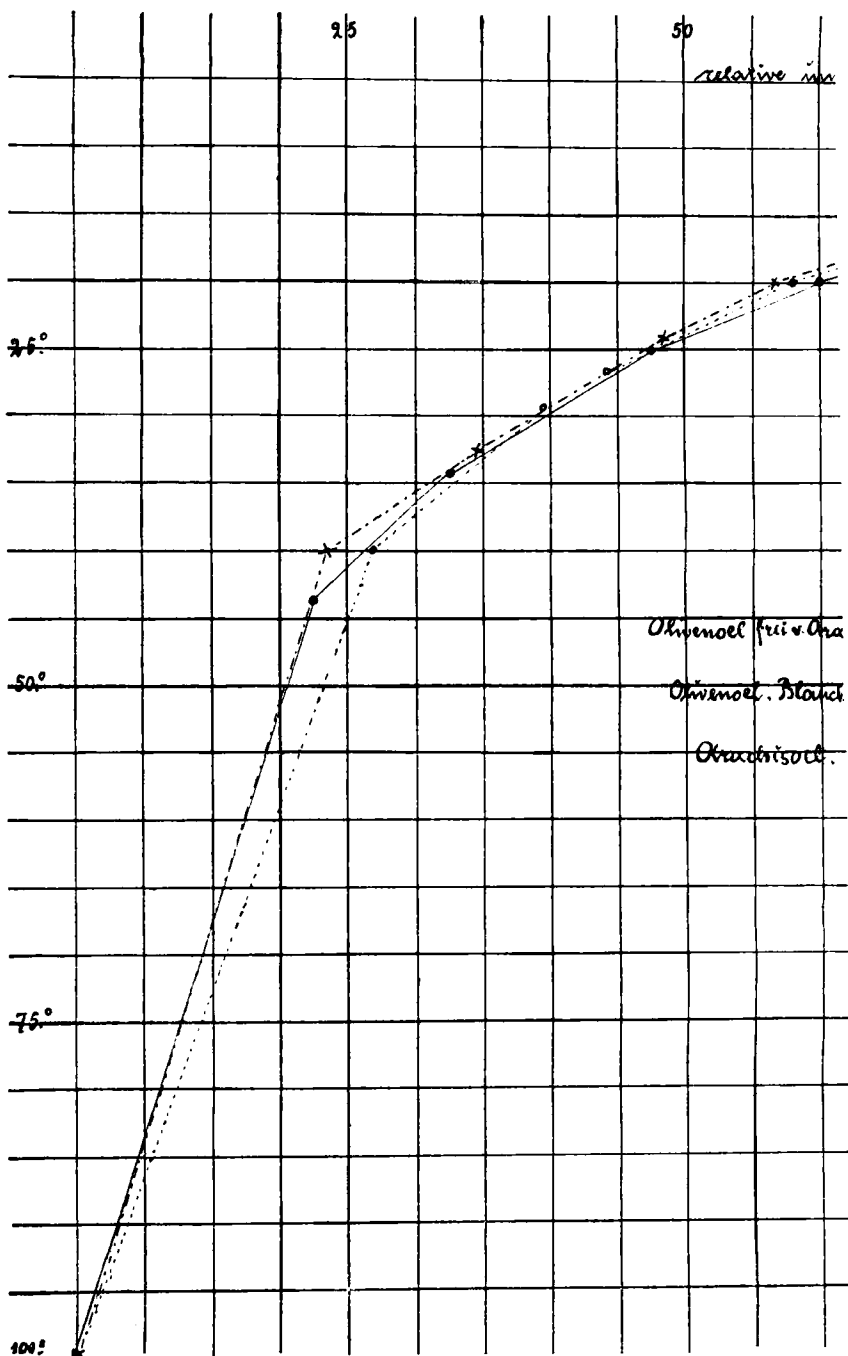
Untersuchung über die relative innere Reibung von Speisefetten und fetten Oelen.

Von M. Pleißner in Pulsnitz in Sachsen.

(Eingegangen den 7. XI. 1903.)

Vorliegende Versuche über die relative innere Reibung (Viskosität, Zähigkeitsgrad, Flüssigkeitsgrad) sollen dazu dienen, diese Eigenschaft bei den Fetten und fetten Oelen zu erforschen und durch Vergleich untereinander etwaige die Fette charakterisierende Merkmale zu ermitteln. Es handelt sich nicht um eine Untersuchung, die Aufklärung über die Theorie der inneren Reibung bringen soll, sondern um Beantwortung der Frage, inwieweit die Eigenschaft der Viskosität zur Untersuchung der in der Pharmazie und zur menschlichen Nahrung am meisten benutzten fetten Oele und Fette praktisch herangezogen werden kann.

Von den 4 Methoden, die zur Bestimmung der relativen inneren Reibung von den Physikern ausgearbeitet worden sind, kommt nur eine in Betracht. Sie benutzt die Ausflußzeit der Flüssigkeiten durch Röhren. Die anderen 3 Methoden, Schwingung von Platten in der Flüssigkeit, Schwingung der Flüssigkeit in U-förmigen Röhren, Abreißen einer Platte von bestimmter Größe von der Oberfläche der Flüssigkeit, sind teils der beanspruchten großen Flüssigkeitsmenge, teils der Schwierigkeit und der mangelhaften Genauigkeit der Beobachtung wegen für die Praxis nicht verwendbar. Die weiteste An-

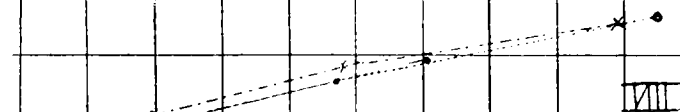


100

Sekunden

75

Freiburg, Basel 1. 20. 1.



sel.

lege.

x

2/5

50 Sekunden

IX

25°

50°

75°

Talglin.

Butterfett.

Margarine

