kleinerer Dosis, 0,003 g, traten bei dieser vorläufigen Untersuchung folgende, -vielleicht interessante, Erscheinungen auf:

„Der Blutstrom verlangsamt sich und die Zahl der Herzschläge vermindert sich auf die Hälfte, um später die Anfangsstärke von neuem zu erreichen, wenn das Chlorhydrat der krystallisierten Base injiziert wurde, und es tritt keine äußerlich bemerkbare Modifikation ein, wenn dieselbe Menge des Chlorhydrats des flüssigen Alkaloïds injiziert wurde. Die Beweglichkeit ist fast gänzlich aufgehoben bei dem Frosch, dem das Chlorhydrat des krystallisierten Alkaloïds injiziert wurde.

Sie ist nur modifiziert bei dem Frosch, dem das andere Chlorhydrat injiziert wurde und trotzdem ist die Störung, im Gegensatz zu dem andern, nur von kurzer Dauer, da der Frosch von Neuem Sprünge wie im natürlichen Zustande, ausführen kann.“

Auch diese Untersuchungen werden fortgesetzt, da sie vielleicht Beziehungen zwischen der physiologischen Wirkung und der Konstitution der Alkaloïde ergeben.

Ich beschränke mich auf diese Schlüsse, ohne viele andere, bereits ausgeführte Untersuchungen zu veröffentlichen, die noch vervollständigt werden sollen, weil bei diesem Gegenstand der Alkaloïde die Litteratur lehrt, daß man sehr vorsichtig sein muß, wenn man nicht den bereits verwickelten Gegenstand noch mehr komplizieren will.

Ich begnüge mich also, mit dieser Arbeit den Gegenstand aufgeklärt und grundlegende Thatsachen für die fernere Untersuchung festgestellt zu haben.

Ueber das ätherische Oel der Wurzel von *Aspidium filix mas.*

Von Dr. Alex Ehrenberg.¹⁾

(Eingegangen. den 10. März 1893.)

Bei der ungemein häufigen Anwendung, welcher die Wurzel des Wurmfaras und besonders das aus dieser dargestellte ätherische Extrakt sich als Bandwurmmittel zu erfreuen haben, wird es als ein

¹⁾ Ol. aethereum. Filicis mar., welches zu weiteren klinischen Versuchen einladen dürfte, ist zu beziehen von E. Merck, chem. Fabrik, Darmstadt.

großser Mißstand empfunden, daß die Wirkung dieser Präparate keine gleichmäßige ist. Es ist vorgekommen, daß bei Verabreichung des Extraktes in Dosen, die bei dem einen Individuum kaum eine Wirkung zu äußern im Stande waren, bei anderen Personen heftige Vergiftungserscheinungen — sogar mit letalem Ausgange — beobachtet werden konnten. Es lassen sich derartige Beobachtungen ja zum Teil auf die größere oder geringere Empfindlichkeit einzelner Individuen gegen gewisse Stoffe setzen; zum weitaus größten Teile wird aber doch der geringere oder größere Gehalt des Präparates an wirksamen Bestandteilen den Grund für diese Erscheinungen bilden; es steht damit in voller Uebereinstimmung, daß gerade die Filixwurzel je nach der Jahreszeit, in welcher sie gesammelt wird, eine verschiedene Wirksamkeit entfaltet, worauf auch in der Forderung der *Pharmacopoea Germ. III.* Rücksicht genommen ist, dahin lautend, daß nur im Herbst gesammelte Wurzel zur Verwendung zu ziehen sei.

Aber eine derartige Forderung bietet durchaus keine Gewähr für den gleichen Ausfall der Droge, denn es werden in gleicher Weise, wie die Jahreszeit, auch Standort und vor allem die Witterungsbedingungen von großem Einfluß sein; so finden wir z. B. von Berenger-Ferant¹⁾ die Beobachtung mitgeteilt, daß Wurzeln aus der Normandie fast gar keine Wirkung äußerten, während solche aus den Vogesen und vom Jura sich äußerst kräftig wirkend erwiesen. — Es muß deshalb angestrebt werden, den wirksamen Bestandteil selbst zu isolieren und durch genaue Dosierung eine immer gleiche Wirkung zu sichern. Als den wirksamen Bestandteil der Filixwurzel sieht man in neuester Zeit die sogenannte Filixsäure an; bereits Peschier im Jahre 1825 und Trommsdorff und Osann bemerkten, daß sich beim Aufbewahren von Filixextrakt ein gelblicher, körniger Bodensatz bilde, welcher auch von letzteren gereinigt und untersucht wurde; Luck, im Jahre 1845 ermittelte die Zusammensetzung der Substanz als der Formel $C_{13}H_{16}O_5$ entsprechend und als durch die Arbeiten von Liebig, Carlblom und Rulle die Filixsäure als das wirkende Prinzip des Extraktes hingestellt worden war, beschäftigten sich weiterhin

¹⁾ Arch. 1886. pag. 1034. —

mehrere Chemiker in eingehender Weise mit der Untersuchung der chemischen Eigenschaften und Struktur dieses Körpers.

Nach einer Mitteilung von Liebig¹⁾ soll der Filixsäure die gleiche Wirkung, wie sie dem Extrakte eigen ist, nicht abgehen; Carlblom²⁾ sieht in dieser Säure sogar überhaupt den allein wirksamen Stoff der Filixwurzel; Rulle³⁾ hinwiederum hält die unreine, durch Aufnehmen mit Ammon aus dem Filixextrakt und Ausfällen mit Salzsäure gewonnene Säure für bedeutend wirksamer, als die reine Filixsäure. E. Poulsson⁴⁾ kommt auf Grund einer eingehenden Untersuchung zu dem Schluss, daß in der That die Filixsäure das anthelmintisch wirkende Prinzip der Filixwurzel sei, daß es aber zwei Modifikationen dieser Säure gebe, welche zu einander im Verhältniß von Säure zu Anhydrid stehen, leicht in einander überzuführen seien und von denen das Anhydrid (krystallisierte Filixsäure = Filicin) unwirksam sei, während die amorphe Säure — aus ersterem durch Lösen in Alkali und Fällen mit Säure wieder erhältlich — sehr intensive Giftwirkungen zeige.

Graefe⁵⁾ dagegen konnte mit *Kali filicinicum* Cysticercen im Auge nicht entfernen und Prof. K o b e r t, welchem ich sowohl reine krystallisierte Filixsäure, als auch reine amorphe Säure zu Versuchen übermittelte, teilte mir früher mit, daß die krystallisierte Säure absolut keine Wirkungen gezeigt hätte, was ja mit den Angaben Poulsson's übereinstimmen würde, teilt mir aber auch hinsichtlich der Wirkung der reinen amorphen Säure mit:

„Die amorphe Filixsäure wurde einem mit Bandwurm (*Bothriocephalus*) behafteten Studierenden nach gehöriger Vorkur in einer Dose von 0,6 g — nebst Abführmittel 20 Min. später — ganz ohne Erfolg gegeben. Erst als nach 2½ Stunden noch 0,6 g der Säure gereicht wurden, gingen zwei kurze Stückchen Bandwurm, aber nicht etwa der Kopf ab. Dieser Versuch zeigt, daß die reine Säure — ohne ätherisches Öl — entschieden schwach wirkt. (1,2 g Säure muß als eine ungeheure Dose bezeichnet werden)“

¹⁾ Investigationes quaedam pharmacolog. de extract. filicis aether. Dorpat 1857.

²⁾ Ueber die wirksamen Bestandteile des ätherischen Farn-Extraktes. Dorpat 1866.

³⁾ Ein Beitrag zur Kenntnis einiger Bandwurmmittel und deren Anwendung. Dorpat 1867.

⁴⁾ Arch. f. experim. Pathologie und Pharmakologie 1891.

⁵⁾ Therap. Monatshefte.

Ich bemerke hierzu noch, daß diese Säure, sowohl die amorphe, als die krystallisierte Säure, im Laufe der Jahre bei Gelegenheit der Herstellung großer Mengen Filixextrakt in Quanten von ca. 1 kg hergestellt worden war und daß ein äußerst sorgfältig gereinigtes Präparat, welches alle die von den Anderen der reinen Filixsäure beigelegten Eigenschaften besaß, für diese Versuche zur Verfügung gestellt war.

Es darf nach dem im vorstehenden mitgetheilten doch zweifelhaft erscheinen, ob in der That die Filixsäure der Träger der spezifischen Wirkung des Wurmfarns ist, jedenfalls wird man derselben nicht allein die Wirkung zuteilen dürfen. Als wesentliche Stütze für diese Ansicht führe ich noch an, daß ich seit Jahren auf Wunsch der Abnehmer auch ein sogenanntes geklärtes Filixextrakt dargestellt habe, aus welchem sich bei längerem Stehen keine Filixsäure mehr ausscheidet, und welche bedeutend weniger dieser Säure noch gelöst enthält, als das nach der Vorschrift der Pharmakopoe dargestellte Extrakt; trotzdem besaß dieses Extrakt mindestens die gleiche Wirksamkeit, wie das andere. — Ein aus guter Herbstwurzel dargestelltes Extrakt zeichnet sich vor einem solchen aus Frühjahrs- wurzel gewonnenen durch einen bedeutend intensiveren, charakteristischen Geruch aus, welchen ich einem größeren Gehalte an ätherischem Öle zuschrieb und suchte ich deshalb zu entscheiden, ob nicht dem ätherischen Öle vielleicht die charakteristische Filixwirkung — wenn nicht allein, so doch zum größeren Teile — zuzuschreiben sei. Behandelt man das Filixextrakt mit Wasserdampf, so wird das in geringen Mengen vorhandene ätherische Öl fortgeführt; derartige Extrakt sowohl, als auch ein aus vorher von ätherischem Öle befreiter Wurzel hergestelltes Präparat wurde von Herrn Prof. K o b e r t in Dorpat auf meine Veranlassung untersucht und als bedeutend schwächer wirkend befunden, als normales Filixextrakt; dagegen liefs sich zwischen einem normalen Extrakt und einem solchen, welches durch Petroläther von der Filixsäure fast vollständig befreit war, kein Unterschied in der Wirkung konstatieren. Ueber das ätherische Filixöl habe ich in der Literatur bisher keine Angaben finden können, in der Real- Encyclopädie für die gesammte Pharmacie Bd IV. pag. 355 ist angegeben, daß die Wurzel ungefähr 0,04 Proz. ätherischen Öls enthalte, bei allen son-

stigen Mittheilungen, welche sich mit einem *Oleum aethereum Filicis* beschäftigen, versteht man darunter das ätherische Extrakt. — Ich habe nun größere Mengen ätherischen Öles durch Destillieren mit Wasserdampf aus frisch gesammelter, lufttrockener Wurzel dargestellt und dabei gefunden, daß die Ausbeute an Öl auch wesentlich von der Jahreszeit abhängt, in welcher die Wurzel gesammelt wurde. Das Destillat ist stark sauer und enthält neben aufschwimmendem Öle auch noch nicht unbeträchtliche Mengen von Substanz in Lösung; das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, von welchem die gelösten Anteile sehr leicht der Flüssigkeit entzogen werden, beim Abdestillieren des Äthers bleibt dann das als rohes Filixöl bezeichnete Gemisch zurück; auch durch Cohobiren des Destillates und Aussalzen kann man das Öl fast vollständig gewinnen. Es wurden auf diese Weise erhalten

Aus 100 Ko.	April-Wurzel	8 grm.	Oel = 0,008 Proz.
" " "	Juni- "	25 " "	= 0,025 "
" " "	September- "	40 " "	= 0,040 "

Die Ausbeuten an ätherischem Öle aus Wurzeln, die im September, Oktober und November gegraben waren, zeigten keine Abweichungen von einander und gaben Werte, die zwischen 0,04 und 0,045 Proz. schwankten. Das ätherische Filixöl ist eine hellgelbe Flüssigkeit von eminent intensivem Filixgeruch, es zeigt bei 15° das spezifische Gewicht 0,85 bis 0,86 und geht in der Hauptmenge bei der Destillation zwischen 140° und 250° über, die zwischen 250 bis 350° übergehenden Anteile sind dunkler gefärbt und zum großen Teile Zersetzungsprodukte; es ist indessen auch bei der Destillation im Vacuum kein besseres Resultat zu verzeichnen.

Von dem rohen Filixöl übermittelte ich Anfangs des Jahres 1892 Herrn Prof. Kobert in Dorpat einige Proben mit der Bitte, zu untersuchen, in wie weit dieses Öl an der wurmwidrigen Wirkung des Filixextraktes beteiligt sei; Herr Prof. Kobert benachrichtigte mich durch private Mittheilung, daß dem Öle in der That eine wesentliche Wirkung innewohne, worauf ich größere Mengen desselben herstellte und ihm zu Versuchen zur Verfügung stellte; als Resultate der eingehenderen Untersuchung theilte mir Herr Prof. Kobert folgendes mit: ¹⁾

¹⁾ Sämtliche hier erwähnten Präparate wurden durch mich von Seiten der Firma H. Trommsdorff in Erfurt Herrn Prof. Kobert

„Das aeth. Filixöl wurde auf seine Wirksamkeit in mindestens 50 Versuchen geprüft, die sich auf verschiedene Tierarten sowie auf den Menschen beziehen. Da es sich in Wasser nicht oder fast nicht löst, so wurde es den Nährlösungen, in welchen sich Wassertiere befanden, z. T. nach Verdünnung mit Alkohol, z. T. unverdünnt zugesetzt und durch häufiges Schütteln mechanisch verteilt. In alkoholischer Lösung wurde es nur zu solchen Versuchen verwendet, bei welchen die entsprechende (stets geringe) Menge Alkohol an sich als nicht schädlich erwiesen hatte. Die Versuche im Einzelnen ergaben Folgendes:

Regenwürmer werden durch das Öl schon in großer Verdünnung

1 : 3000 1 : 2000 — 1 : 1000

gelähmt, ja abgetötet. Das Gleiche gilt in noch höherem Grade von Kaulquappen. Auch bei diesen tritt — selbst wenn das Öl nicht mit Alkohol verdünnt dem Wasser zugesetzt wird — vorher eine Art Narbose ein. Von Taenien wurden solche von Fischen, Katzen und Hunden in passend gewählten und passend temperierten Nährlösungen untersucht. Sie starben bei einer Konzentration des Öles in der Lösung

von 1 : 1250 binnen $2\frac{1}{2}$ Stunden.

„ 1 : 1500 „ 3— $4\frac{1}{2}$ „

„ 1 : 2500 „ 16—30 „ ab.

Spulwürmer sind gegen unsere stärksten Gifte nach W. von Schroeder selbst bei tagelanger Einwirkung des Giftes (in der Nährlösung) fast unempfindlich. Nichtsdestoweniger wurden sie durch der Nährlösung zugesetztes Filixöl bei einer Konz. von 1 : 1500 binnen 3 bis 6 Stunden und bei einer Konz. von 1 : 2500 binnen 18—37 Stunden abgetötet. Wurden sie vorher aus der Lösung genommen, so waren sie starr, erholten sich aber in unvergifteter Nährlösung wieder. Auch bei den Bandwürmern geht dem Absterben ein Stadium der Lähmung vorher. Dieses Stadium tritt bei der Bandwurmkur mit dem Filixextrakt im Darmkanal des Menschen ein, denn der Wurm kommt meist nur betäubt, nicht tot zu Tage. Die aus dem Hecht geschnittenen Jugendzustände von *Bothriocephalus latius*, welche sich in Nährlösungen lange halten und sehr schön bewegen, wurden durch das Öl ganz wie Taenien beeinflusst. Nach allen diesen Versuchen muß das Filixöl als ein spezifisches Gift für niedere Tiere bezeichnet werden, welches ohne Frage bei der Bandwurmkur mittelst Farnkraut mitwirkt.

Auf gesunde Menschen wirkten innerlich in Gelatinekaspeeln genommene einmalige Dosen von 0,75—1,6 Gramm des Öles nicht schädlich ein. Der Kot roch intensiv nach dem Öl.

zur Verfügung gestellt und hatte genannter Herr die Liebenswürdigkeit, die Resultate seiner Untersuchungen der Firma behufs Verwertung in den wissenschaftlichen Mitteilungen zur Verfügung zu stellen, wofür ihm an dieser Stelle gedankt sei: ausführlichere Mitteilungen über diesen Gegenstand wird Herr Prof. Kobert an anderer Stelle bringen.

Zieht man in Erwägung, daß ein Extrakt, welches von Filixsäure befreit war, in seiner Wirkung nicht nachweisbar abweicht von einem solchen mit vollem Gehalte an dieser Säure, daß dagegen nach Entfernung des ätherischen Oeles aus dem Extrakte eine wesentliche Verminderung der Wirksamkeit eintrat und daß bei Prüfung des Oeles selbst sich dieses als ein starkes wurmwidriges Agens präsentierte, so dürfte der Schluss Prof. Koberts: „Nach allem Obigen muß ich mich dahin aussprechen, daß das ätherische Oel an der wurmtreibenden Wirkung des Filixextraktes einen wesentlichen Anteil hat“ als voll berechtigt erscheinen. — Ob auch dem fetten Oele — ähnlich dem Crotonöle — Anteil an der spezifischen Wirkung zuzuschreiben ist, muß vorläufig dahingestellt bleiben, jedenfalls wäre es aber wünschenswert, daß durch weitere eingehende Untersuchungen die Widersprüche in den Angaben bezüglich der Wirkung der Filixsäure eine Aufklärung erführen.

Es war zunächst von Interesse zu ermitteln, aus welchen chemischen Körpern sich das ätherische Filixöl zusammensetzt, um eventuell den wirkenden Bestandteil selbst zu isolieren. Bei der fraktionierten Destillation beginnt das Oel bei 140° zu sieden, der Siedepunkt steigt bis 160° ziemlich schnell, dann aber stetig weiter, so daß größere Mengen einer bestimmten Fraktion nicht gesammelt werden konnten; es wurden erhalten von 140 — 180° ca. 32 Proz., von 180 — 200° ca. 20 Proz., von 200 — 250° ca. 10 Proz., von 250 — 300° ca. 20 Proz., im Kolben hinterbleibt dann eine schwarze, harzige Masse. Die Anteile bis zu 180° haben einen ausgesprochenen Geruch nach Säuren der Fettsäurenreihe $C_n H_{2n} O_2$, diejenigen von 180 — 250° ähneln im Geruch dem Oele von *Pastinaca sativa*, die höheren Anteile sind augenscheinlich bereits mit brenzlichen Produkten gemischt. Das Oel reagiert stark sauer und wurde, um es zunächst von den sauren Anteilen zu befreien, mit sehr verdünnter Natriumcarbonatlösung in der Kälte behandelt, unter Kohlensäureentwicklung erhält man eine Lösung der Natronsalze der vorhandenen Säuren.

Diese Lösung wurde von dem ungelösten Oele getrennt und zur Salzmasse eingedampft: beim Zerlegen dieser Salzmasse mit verdünnter Schwefelsäure wurde das Gemisch der Fettsäuren wieder abgeschieden, die eventuell noch gelösten Anteile wurden der Flüssig-

keit durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Es wurden auf diese Weise aus 100 g Filixöl 40 g Säuregemisch isoliert, welches bei etwa 140° anfängt zu sieden; die Hauptmenge geht bei 155—165° über, ein kleiner Teil bei 165—200°. Durch weitere fraktionierte Destillation ließ sich aus dem Anteile 155—165° eine nicht unbedeutliche Menge eines bei 160—161° siedenden Stoffes isolieren, welcher dem Geruche und den sonstigen Eigenschaften nach sich als Buttersäure zu erkennen gab; es liegt hier augenscheinlich ein Gemisch von Fettsäuren von Propionsäure an bis zur Capronsäure vor, in welchem die Buttersäure hinsichtlich der Menge ganz bedeutend überwiegt.

Von der Fraktion 155—160° wurde eine C u. H Bestimmung vorgenommen

0,2638 g gaben	0,5055 g CO ₂	= 52,26 Proz. C
	und 0,2160 g H ₂ O	= 9,09 „ H
0,2749 g gaben	0,5270 g CO ₂	= 52,28 „ C
	und 0,2284 g H ₂ O	= 9,23 „ H

Diese Zahlen liegen in der Mitte zwischen den Werten der Propionsäure und Buttersäure und deuten also auf ein Gemisch dieser beiden Säuren, es war indessen nicht möglich, durch fraktionierte Destillation ein Produkt zu gewinnen, welches mit den von Propionsäure geforderten Analysenzahlen und Siedepunkt in Uebereinstimmung zu bringen war, da die Menge dieser Fraktion zu weiterem Trennen zu gering war.

Die Fraktion 160—161 lieferte indessen Zahlen, welche mit den für Buttersäure geforderten genau übereinstimmten.

0,321 g Subst. gab	0,6406 g CO ₂	= 54,42 Proz. C.
	und 0,2664 g H ₂ O	= 9,23 Proz. H.
0,225 g Subst. gab	0,446 g CO ₂	= 54,29 Proz. C
	und 0,189 g H ₂ O	= 9,37 Proz. H

C₄H₈O₂ verlangt: 54,54 Proz. C und 9,11 Proz. H.

Das aus dieser Fraktion hergestellte Silbersalz lieferte folgende Zahlen:

0,4996 g Salz gaben	0,2761 g Ag	= 55,26 Proz.
	C ₄ H ₇ AgO ₂ verlangt:	55,36 Proz. Ag.

Die Eigenschaften des Kalksalzes wiesen darauf hin, daß das Salz der normalen Buttersäure vorlag.

Die Quantität der über 165° siedenden Anteile war zu gering, um durch Destillation eine Isolierung der höheren Säuren in reinem

Zustande zu ermöglichen, doch deutet sowohl der Siedepunkt des Gemisches, als auch der Umstand, daß selbst in der Kältemischung ein Festwerden des Gemisches nicht beobachtet werden konnte, darauf hin, daß höhere Säuren als etwa Capronsäure nicht vorliegen können.

Der von der verdünnten Natriumcarbonatlösung nicht veränderte Anteil wurde mit Natriumbisulfatlösung geschüttelt, es konnten in- dessen dem Öle keine aldehydartigen Verbindungen entzogen werden; da nun die Vermutung vorlag, daß in dem Öle Ester höherer Fett- säuren enthalten sein möchten und diese ja bei der Destillation nicht ohne Zersetzung übergehen, das Öl in der That auch beim Fort- schreiten der Temperaturerhöhung im Laufe der fraktionierten Destillation anscheinend der Zersetzung unterlag, so wurde von dieser abgesehen und zunächst durch Verseifung eine Isolierung der vorhandenen Säuren und Alkohole versucht.

25 g. des säurefreien Öles wurden mit 20 g Ätzkali und 100 g 50prozentigem Alkohol einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt, erst vorsichtig der Alkohol, dann unter Erneuerung des überdestillierenden Wassers der mit den Wasserdämpfen flüchtige Anteil abdestilliert. Auf dem wässrigen Destillat schwimmen Öltropfen, welche in ausgeprägtem Maße den Geruch der höheren Alkohole — vornehmlich des Octylalkohols — besitzen, es wurde destilliert solange das Destillat noch deutlich roch und das gesamte destillierte Flüssigkeitsquantum mit Äther ausgeschüttelt, welcher beim Abdestillieren das Gemisch der Alkohole hinterließ.

Dieser Rückstand wurde der fraktionierten Destillation unter- worfen, er begann bei 140° zu sieden und wurde zunächst in Intervallen von 20° aufgefangen, die letzten Anteile gingen bei etwa 250° über, oberhalb dieser Temperatur fand augenscheinlich Zer- setzung statt. Durch weiteres Fraktionieren wurden reinere Anteile gewonnen von 155—160° und von 190—195°.

Die Fraktion 155—160° gab bei der Analyse Zahlen, welche mit den für Hexylalkohol geforderten nahe Übereinstimmung zeigen:

0,1813 g gaben 0,4711 g CO_2 = 70,860 Proz. C
und 0,2107 g H_2O = 12,912 Proz. H

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ berechnet: C = 70,55 Proz. und H = 13,75 Proz.

Die Fraktion 190—195, welche sich dem Geruche nach ent-

scheiden als Octylalkohol präsentierte, gab bei der Analyse weniger gut stimmende Zahlen; es rührt dies daher, daß über 200° Körper übergehen, welche einen höheren Kohlenstoffgehalt besitzen und da sie auch in den Stadien 190 — 195° zweifellos schon mit enthalten sind, den Wasserstoffgehalt herabdrücken. Es ist indessen besonders bei der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Materials nicht möglich durch fraktionierte Destillation eine weitere Reinigung herbeizuführen.

Die Fraktion gab folgende Analysenzahlen:

0,2232 g gaben 0,6014 g CO_2 = 73,48 Proz. C
und 0,2587 g H_2O = 12,90 Proz. H

Für $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ ist berechnet 73,85 Proz. C und 13,85 Proz. H.

Die höheren Fraktionen geben bei der Analyse Zahlen, welche in die Reihe der Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n} + 2\text{O}$ überhaupt nicht passen, sondern eine bedeutende Abnahme des Wasserstoffgehaltes zeigen; dieselben geben der Reihe nach Zahlen, wie C = 79,65% H = 10,87% und C = 81,41% H = 10,95%, was etwa Verbindungen der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ und $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}$ entsprechen würde. Es scheint, daß hier Vertreter der aromatischen Reihe, vielleicht Cineol oder Verwandte der Terpenreihe vorliegen und bin ich gegenwärtig beschäftigt nach Darstellung einer größeren Menge des Öles die Natur dieser Verbindungen aufzuklären.

Der alkalische Rückstand in dem Kolben, aus welchem die Alkohole etc. abgetrieben waren, wurde nach Verdünnen mit Wasser ebenfalls mit Äther ausgeschüttelt, es wurde auf diese Weise eine äußerst geringe Menge eines Öles erhalten, welches augenscheinlich von dem durch Destillation mit Wasser gewonnenen Alkoholgemisch nicht verschieden war. — Dieser alkalische Rückstand wurde sodann mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und wieder mit Äther ausgeschüttelt, das nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Fettsäuregemisch wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, um die flüchtigen von den nicht flüchtigen Fettsäuren zu trennen. Das Destillat enthielt eine größere Menge Säure gelöst, während eine geringere Menge als Öltropfen aufschwamm; letztere wurde für sich vorsichtig gesammelt und über das Ammonsalz in das Silbersalz verwandelt.

Bei der Analyse dieses Salzes wurden Zahlen erhalten, welche

darauf hindeuten, daß hier Pelargonsäure, vermischt mit Spuren von Caprylsäure vorliegt.

0,4185 g Silbersalz gaben 0,1729 g Ag = 41,31 Proz.

Pelargonsaures Silber enthält 40,78 Proz. Ag.

Caprylsaures " " 43,06 Proz. Ag.

Beim Ausschütteln des Destillationsrückstandes in der Retorte erhält man eine kleine Menge einer Fettsäure, welche indessen zu weiterer Untersuchung zu gering war; da die Pelargonsäure gerade die Grenze bildet zwischen den noch mit Wasserdämpfen flüchtigen und den nicht flüchtigen Säuren, so dürfte wohl hier nur ein Anteil von dieser Säure zurückgeblieben sein.

Aus dem wässerigen Destillat wurden die Säuren mit Äther ausgeschüttelt und nach Abtreiben dieses der Destillation unterworfen, es konnte auch hier wieder mit Sicherheit Buttersäure nachgewiesen werden, während die höheren Säuren — da in geringerer Menge vorhanden, nicht in analysierbarem Zustande gewonnen werden konnten. Daß indessen höhere Säuren bis zur Caprylsäure jedenfalls vorhanden sind, geht daraus hervor, daß die höher siedenden Anteile bei starker Winterkälte zum Erstarren zu bringen sind.

Aus den vorläufig gewonnenen Anhaltspunkten geht hervor, daß das Filixöl zum Teil aus freien Fettsäuren besteht, unter denen die Buttersäure vorherrscht, daß ferner eine Reihe von Estern der Fettsäurereihe von der Buttersäure an aufwärts bis etwa zur Pelargonsäure des Hexyl- und Octylalkohols vorhanden sind und daß ausserdem noch augenscheinlich Angehörige der aromatischen Reihe in geringeren Mengen nachgewiesen werden können. — Daß die Fettsäuren in der Wurzel bereits frei enthalten sind und nicht lediglich als ein durch die Einwirkung des Wasserdampfes gebildetes Spaltungs- resp. Verseifungsprodukt anzusehen sind, zeigt uns die stark saure Reaktion der Wurzel selbst. Diese Säuren sind ja für die anthelmintische Wirkung des Extraktes wohl nicht verantwortlich zu machen, ob die Wirkung nun auf Rechnung der höheren Ester, oder — was vielleicht wahrscheinlicher — auf Rechnung der noch anwesenden aromatischen Substanzen zu setzen ist, sollen weitere Versuche, mit denen ich zur Zeit beschäftigt bin, ergeben.

Ich bemerke hier noch zum Schlusse, daß auch ein ätherisches Extrakt aus der Panna-Wurzel (Wurzel von *Aspidium athamanticum*),

welches ich herstellte, sich nach den Untersuchungen des Herrn Prof. Kobert als wurmfeindlich erwies und dafs auch hier ein von ätherischem Öle befreites Extrakt eine bedeutend schwächere Wirkung zeigte, als das nicht von Öl befreite Präparat.
Erfurt, Dezember 1892.

Über die Verwendung von Baryumhydroxyd in der Butteranalyse

von E. Laves in Strafsburg i. E.

(Eingegangen den 10. IV. 1893.)

Die Reichert-Meissl'sche Zahl schwankt bekanntlich für reines Butterfett zwischen 22 und 34. Infolge dieser grossen Schwankung der Werte für reines Butterfett ist diese Methode in vielen Fällen durchaus unzureichend, um fremde Fette im Butterfett nachzuweisen. Um diese Lücke auszufüllen, mußte man eine Methode ausfindig zu machen suchen, durch welche Fettsäuren der Butter bestimmt werden, welche in den verschiedenen Butterarten in einem möglichst konstanten, von anderen Fetten stark abweichenden Verhältnis vorkommen. Außerdem mußte diese Methode eine exaktere Trennung der betr. Fettsäuren ermöglichen, als dies durch Destillation möglich ist.

Es lag am nächsten, die Trennung der Fettsäuren in Form ihrer Salze auszuführen und zwar ihrer Baryum- oder ihrer Bleisalze.

v. Raumer versuchte, die Menge der Ölsäure im Butterfett durch Extraktion der fettsauren Bleisalze mit Äther zu bestimmen, fand aber sehr schwankende Werte.

Die Löslichkeit der fettsauren Baryumsalze lassen dieselben sehr geeignet zur Trennung der Fettsäuren in der Butter erscheinen, da die Baryumsalze der niedern Fettsäuren in Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslich, die der höhern Fettsäuren (von der Capronsäure aufwärts) aber fast unlöslich sind. Bei Anwendung von Baryumhydroxyd kann dasselbe zugleich als Verseifungsmittel des Fettes dienen. In dieser Richtung sind verschiedene Versuche gemacht worden.