

sd
ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins.

Herausgegeben vom Directorium unter Redaction

von

E. Reichardt.

BESONDERER ABDRUCK.

Im Selbstverlage des Vereins.

In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses
in Halle a/S.

Mittheilungen aus dem pharmaceutischen Institut zu Dorpat.

4. Versuch einer vergleichenden Analyse der
in den Monaten April, Juli und October 1874,
in der Umgegend Wolmars gesammelten *Rd.*

filicis maris.

Von Provisor Kruse.

II. 13.

In den Ostseeprovinzen und manchen anderen Gegenden Russlands zieht man als Bandwurmmittel die bei Wolmar gesammelten Wurmfarrrhizome allen anderen vor. Es dürfte schon deshalb von Interesse sein, eine Analyse dieser Droge zu besitzen. Wenn ich es versucht habe, eine solche zu liefern, so habe ich dabei zugleich im Auge gehabt, die Schwankungen der Zusammensetzung, welche zu verschiedenen Zeiten an den Rhizomen wahrgenommen werden können, aufzusuchen.

Der Wurmfarrrhizom wird in der Nähe Kolmars in Laub- und Nadelwäldern gegraben; jedoch wird der in trocknen Laubwäldern gesammelte vorgezogen, weil er weniger abgestorbene Theile hat und daher grössere und leichter zu reinigende Rhizome liefert. Die Rhizome werden von dem Wedel und abgestorbenen Wurzeltheilen befreit, gespalten und bei gelinder Wärme schnell getrocknet. Nach dem Trocknen werden die einzelnen Exemplare auf ihre Güte geprüft, indem sie durchbrochen und die, durch das Trocknen etwa braun gewordenen Stücke verworfen werden.

Verwechselungen der *Rd. filic. mar.* mit dem Rhizom von *Fil. femina* können selten vorkommen, da dort die *Fil. femina* sich sehr sparsam vorfindet. Jedoch nimmt auch von Jahr zu Jahr durch das Ausrotten der Wälder das Areal ab, auf dem die ächte Filixwurzel wächst und es kann gar nicht mehr lange währen, bis man sie in der Umgegend Wolmars nicht mehr findet.

Zu diesen Untersuchungen wurde das, durch ein feineres Pferdepulversieb geschlagene Pulver, von ausgesuchten Exemplaren, die von besonders schöner grüner Farbe und starkem Geruch waren, benutzt.

Die im April und October gesammelten Rhizome halten eine grössere Farbenintensität und einen stärkeren Geruch, wie die im Juli desselben Jahres (1874) gesammelten.

Um zu sehen, wie gross die Schwankungen in verschiedenen Jahren werden können, habe ich später auch noch eine im Jahre 1875 gegrabene Herbst-Wurzel analysirt.

Bestimmung der Feuchtigkeit, Hygroscopicität und des Aschengehaltes der Droge.

	April.	Juli.	October.
Die an der Luft getrocknete Wurzel wurde nochmals bei 110°C. getrocknet und enthielt an Feuchtigkeit:	15,7%	13,4%	13,5%
Das 2 Tage bei ca. 15° in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre aufbewahrte Pulver enthielt (bei 110°C. getrocknet) an Feuchtigkeit:	24,5 „	23,7 „	28,1 „
Der Aschengehalt der lufttrocknen Wurzel betrug:	1,9 „	2,2 „	2,1 „
Der Aschengehalt der bei 110°C. getrockneten Wurzel betrug:	2,2 „	2,5 „	2,5 „

Die Asche bestand aus:

	1874.			1875.
	April.	Juli.	October.	Septbr.
Mangan (MnO)	} 5,0 %	} 5,5 %	3,2 %	3,0 %
Eisenoxyd (Fe ² O ³)			1,8 „	1,75 „
Magnesia (MgO)	?	?	19,3 „	19,4 „
Kalk (CaO)	15,3 „	12,8 „	16,4 „	16,5 „
Kali (K ² O)	17,7 „	16,1 „	17,6 „	17,3 „
Natron (Na ² O)	1,9 „	2,3 „	1,9 „	2,1 „
Kohlensäure (CO ²)	2,6 „	3,7 „	3,9 „	3,5 „
Kieselsäure (SiO ²) und Sand	10,8 „	11,0 „	10,3 „	10, „
Phosphorsäure (P ² O ⁵)	20,2 „	20,1 „	19,0 „	19,6 „
Schwefelsäure (SO ³)	5,4 „	5,3 „	5,6 „	5,8 „
Chlor	0,59 „	0,65 „	0,61 „	0,61 „

Die quantitative Untersuchung der Asche geschah in zwei Portionen.

In der einen bestimmte ich im Geissler'schen Apparate mittelst Salpetersäure den Kohlensäuregehalt und durch salpetersaures Silber den an Chlor.

Letztere Bestimmung wurde durch Titiren der neutralen Lösung mit salpetersaurem Silber gemacht, wobei das neutrale chromsaure Kali als Indicator diente.

Die zweite Portion erhitze ich mit concentrirter Salzsäure zur Trockne, löste wieder mit Hülfe verdünnter Salzsäure und filtrirte von der ungelöst bleibenden Kieselsäure ab. Das Filtrat theilte ich in 2 Theile. In dem einen A. bestimmte ich durch Chlorbaryum die Schwefelsäure, beseitigte dann durch Ferrum sesquichlorat. und essigsaures Ammon die Phosphorsäure, fällte das Mangan als Schwefelmangan und bestimmte nach Entfernung der alkalischen Erden, Kalium und Natrium gemeinschaftlich als Chloride, dann das Kalium allein als Platindoppelchlorid. Im zweiten Theil B. neutralisirte ich mit Ammoniak, löste wieder in Essigsäure, setzte essigsaures Ammon hinzu und schied durch Kochen Eisen als phosphorsaures Eisenoxyd ab. Das Filtrat theilte ich wieder in 2 Theile und bestimmte in dem einen a. durch essigsaures Uran die Phosphorsäure, titrimetrisch, und im 2. Theil b. nach Entfernung der Phosphorsäure mit Eisenchlorid etc. durch Ammoniak und oxalsaures Ammoniak bei Gegenwart von Chlorammonium den Kalk als oxalsauren Kalk, der durch starkes Glühen in Aetzkalk übergeführt wurde. Endlich wurde im Filtrate durch Ammoniak und phosphorsaures Natron die Magnesia gefällt.

Auszüge mit Wasser, Alkohol, Aether, Petroleum-äther etc.

A. Die Wurzel wurde mit Wasser, von gewöhnlicher Temperatur, nach 24 stündiger Maceration erschöpft, unter Luftdruck filtrirt und das Filtrat sofort zur Trockne verdampft. Das Extract wurde so lange getrocknet, bis zwei auf einander folgende Wägungen gleiche Resultate gaben.

	1874.			1875.
	April.	Juli.	Octbr.	Septbr.
Das trockene Wasserextract betrug:	36,4 %	25,4 %	35,1 %	35,5 %
Das zurückbleibende Pulver wurde kalt mit Alkohol von 85 % Tr. erschöpft, der Auszug ergab an Rückstand:	21,6 „	22,8 „	36,6 „ 8,5 % 8,7 „	8,5 %

Die mit Wasser und Alkohol erschöpfte Wurzel gab an Aether nur geringe Mengen Fett ab; die grössere Menge des Fettes und das Filicin mussten bereits vom Alkohol aufgenommen worden sein.

B. Neue Portionen der Wurzel wurden nun zuerst mit Alkohol extrahirt und das Extr. wie oben zur Trockne verdampft. Da aber bei diesem Versuche die Resultate grosse Unterschiede mit den früher erhaltenen zeigten, so wurde ein Controllversuch gemacht, welcher aber fast genau gleiche Resultate brachte.

	1874.			1875.
	April.	Juli.	Octbr.	Septbr.
Der trockne Alkoholrückstand betrug:	27,3 %	26,1 %	39,5 %	39 %
Die mit Alkohol erschöpfte Wurzel wurde nun mit Wasser behandelt u. ergab an Extract:	14,7 „	17 „	10,7 „	10,1 „

Vergleichen wir die Resultate dieser beiden Versuchsreihen, so bemerken wir Differenzen, welche auf den ersten Blick schwer zu verstehen sind. Wir erkennen, dass die Summe der in Wasser und Alkohol löslichen Bestandtheile verschieden gefunden wird, je nachdem wir das eine oder andere Lösungsmittel früher oder später einwirken lassen und zwar finden wir, dass sie bei dem April- und Julirhi-

zome grösser, beim Octoberrhizome kleiner ist, wenn zuerst mit Wasser und dann mit Alkohol behandelt wird. Die Differenz der April- und Julirhizome liesse sich durch die Annahme erklären, dass vor und in der Vegetationszeit das Rhizom durch Alkohol coagulirbares Albumin enthalte. Auch könnte man annehmen, dass hier durch die vorhandene Gerbsäure gewisse sonst in Wasser schwer lösliche Körper z. Th. in Wasserlösung eingeführt wurden. Aber es sind doch wohl diese Ursachen nicht im Stande, die Differenz völlig zu erklären.

C. Die Wurzel wurde mit Aether bis zur Erschöpfung extrahirt und das Extract bei 100 bis 110° C. getrocknet.

	April.	Juli.	October.
Das ätherische Extr. betrug:	10,3 %	12,4 %	11,5 %
Der in Aether unlösliche Theil wurde nun mit Alkohol extrahirt und gab an trockenem Extract:	17,8 „	16,7 „	24,5 „
(Der in Alkohol lösliche Theil war auch in Wasser löslich).			
Der in Aether und Alkohol unlösliche Theil gab an Wasser noch ab:	12,8 „	6,9 „	14,8 „

In Aether löslich sind Fett, Chlorophyll und Filicin, von denen, wie Versuch A beweist, auch Alkohol den grösseren Theil aufnimmt. Es müsste demnach die Summe des in Aether und Alkohol löslichen in C. eigentlich gleich sein der Menge in Alkohol löslicher Substanz in B, was bei den April- und Julirhizomen auch einigermaassen herauskommt, nicht aber bei dem Octoberrhizome. Der in Aether unlösliche, in Alkohol lösliche Antheil von C wird grösstentheils auf Rechnung von Gerbsäuren und Zucker zu bringen sein. Der in Aether und Alkohol unlösliche, in Wasser lösliche Theil von C besteht aus Schleim, Salzen und Substanzen unbekannter Zusammensetzung. D. Eine neue Portion der Wurzel wurde mit leichtsiedendem Petroleumäther extrahirt und das Extract bei 100 bis 110° C. getrocknet und gewogen.

	April.	Juli.	October.
Das Petroleumätherextract betrug:	9,3 %	8,4 %	9,1 %
Die mit Petroleumäther erschöpfte Wurzel wurde mit Alkohol extra- hirt und gab an Extract:	16,9 „	15,2 „	19,4 „

(Dieses Extr. war auch in Wasser löslich).

NB. Die mit Petroleumäther behandelt gewesene October-Wurzel gab mit Alkohol einen schön grün gefärbten Auszug (wahrscheinlich Chlorophyll, welches sich im Herbst in das Rhizom zurückgezogen hatte), während die Auszüge der April- und Juliwurzel gelb gefärbt waren.

Das Petroleumätherextract ist frei von harzigen Substanzen und Chlorophyll, es kann insofern noch als genauere Ausdruck der Fettmenge angesehen werden wie das Aetherextract in C. Es wäre auch möglich, dass es nicht die gesammte Menge des Filicins enthielte. Der grössere Theil dieses letzteren ist aber sicher in dem Auszuge vorhanden.

E. Neue Portionen der Rhizome wurden, mit zweimal rectificirtem Petroleum behandelt.

	April.	Juli.	October.
Der dickflüssige dunkelgrüne Auszug betrug:	14 %	11,4 %	17,2 %
Das zurückbleibende Pulver wurde nun mit Essigäther behandelt und gab an Extr.:	4,9 „	5,1 „	4,9 „

Ein Theil des Fettes der Rhizome ist im Petroleum, sowie in den schwerer flüchtigen Antheilen des Petroleumäthers unlöslich.

Bestimmung des Amylum.

Um den Gehalt an Amylum quantitativ zu bestimmen, wurde die Wurzel mit einer 4 % tigen alkoholischen Kalilauge 48 Stunden im Dampfbade digerirt und mit Alkohol und Wasser ausgewaschen, bis keine alkalische Reaction sich zeigte. Das auf dem Filter hinterbleibende unreine Amylum wurde

mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, bis durch Alkohol keine Dextrinfällung mehr angezeigt wurde. Die zuckerhaltige Flüssigkeit wurde nun filtrirt, neutralisirt und mit Fehling'scher Kupferlösung titrirt, von der je 10 C. 0,045 gr. Amylum entsprachen.

Es ergab sich, dass die Wurzel an Amylum im April 28,2 %, Juli 22,7 % und im October 15,4 % enthielt.

Bestimmung des Zuckers.

Die Wurzel wurde mit gleichen Theilen Alkohol und Wasser extrahirt, filtrirt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit essigsaurem Blei die Gerbsäure gefällt. Der Niederschlag abfiltrirt, aus dem Filtrate durch Schwefelsäure das überschüssig hinzugesetzte Blei entfernt, filtrirt; das Filtrat durch Natronlauge neutralisirt und mit Fehling'scher Kupferlösung titrirt. Der Zuckergehalt betrug: im April 1 %, im Juli 1,4 % und im October 2,8 %.

Bestimmung der Gerbsäure.

Die Wurzel wurde mit heissem Wasser bis zur Erschöpfung extrahirt und unter Druck filtrirt. Das Filtrat wurde mit essigsaurem Kupferoxyd versetzt, der Niederschlag, welcher sich von gerbsaurem Kupferoxyd gebildet, hatte, gesammelt, gewaschen, bei 110° C. getrocknet, gewogen und unter Befeuchten mit rauchender Salpetersäure zersetzt.

Das auf diese Weise gefundene Kupferoxyd, von dem gerbsaurem Kupfer subtrahirt, ergab an durch Kupfer fällbarer Gerbsäure: im April 4,6 %, Juli 6,9 % und im October 5,9 %.

Eine zweite Portion der Wurzel wurde in gleicher Weise mit essigsaurem Bleioxyd behandelt, diese jedoch ergab an Gerbsäure im April 9,2 %, im Juli 9,8 % und im October 11,7 %.

Die Filixgerbsäure schwärzte Eisenoxyduloxyd und fällte Leimlösung, nicht aber Brechweinsteinlösung.

Bestimmung des Filixrothes.

Der ammoniakalisch wässrige Auszug der mit Wasser erschöpften Wurzel wurde mit verdünnter Salzsäure zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, das Filixroth auf einem Filter gesammelt und mit soviel Wasser ausgewaschen, bis nur noch eine schwach saure Reaction erkennbar war.

Es fand sich an Filixroth, im April 5,2 %, Juli 6,9 % und October 7,8 %.

Bestimmung des Schleimes und Eiweisses.

Zu dieser Bestimmung wurden je 2 Portionen der 3 Proben mit Wasser bis zur Erschöpfung extrahirt, die wässrigen Auszüge bis zur Syrupconsistenz verdampft und mit Alkohol versetzt. Der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen. Von dem gefundenen Gewichte wurde das Gewicht der Asche subtrahirt und ergab sich als Summe an Schleim und Eiweiss in Procenten.

im April	im Juli	und im October
5,1 und 5,4 %	2,2 und 2,5 %	2,1 u. 2,15 %

Die Bestimmung der Filixsäure

blieb leider resultatlos.

Um sie quantitativ in der Wurzel nachzuweisen, entfernte ich das fette Oel durch zweimal rectificirtes Petroleum und suchte dann durch Essigäther die Filixsäure zu gewinnen. Leider aber gelang es mir nicht, da erstens das Petroleum aus der Wurzel ohne sehr starkes Erhitzen, wobei aber die Filixsäure sich zersetzte, nicht zu entfernen war und zweitens sich die Gerbsäure auch zum Theil in Essigäther löste.

Auch der Versuch der Wurzel mit kohlensaurem Natron auszukochen, das fettsaure und filixsaure Natron im Alkohol zu lösen und dieselben durch Zusatz von Säuren zu trennen misslang, da sich die ausscheidende Filixsäure im fetten Oele löste.

Der dritte Versuch, die Filixsäure vom fetten Oele durch Lösen in Aceton zu trennen, misslang ebenfalls, da sich die Filixsäure und das fette Oel immer zusammen lösten.

Auch die 3 von Dr. E. Luck gegebenen Vorschriften, zur Darstellung der Filixsäure, konnte ich nicht zur quantitativen Bestimmung der Filixsäure benutzen, da sie eine viel zu kleine Ausbeute gaben, indem das entfernte fette Oel immer einen Theil der Filixsäure entriss.
