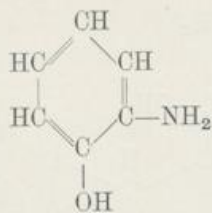
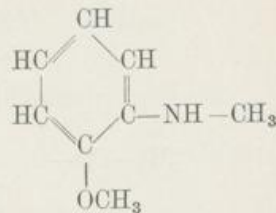


Oxyanthranilsäure



o-Aminophenol



o-Methylanisidin

Rhizoma Filicis.

Nephrodium Filix mas *Michaux* (Aspidium Filix mas [L.] Swartz). —
Polypodiaceae — Aspidieae.

Bestandteile¹⁾: Atherisches Öl [enthält²⁾: Hexylester und Oktylester der Fettsäuren von der Buttersäure bis zur Pelargonsäure, freie Fettsäuren von der Propionsäure bis zur Capronsäure], Filixsäure, Albaspidin, Flavaspidsäure, Aspidinol, Phloraspin, Filmaron, fettes Öl³⁾, Gerbstoff⁴⁾, Wachs.

*Filixsäure*⁵⁾, C₃₅H₃₈O₁₂ (Filicin), bildet kleine blaßgelbe Tafeln, welche bei 184° schmelzen. Sie ist sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Essigäther. Die wäßrige und die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Albaspidin (s. S. 399). Die Konstitution der Filixsäure entspricht vielleicht der Formel:

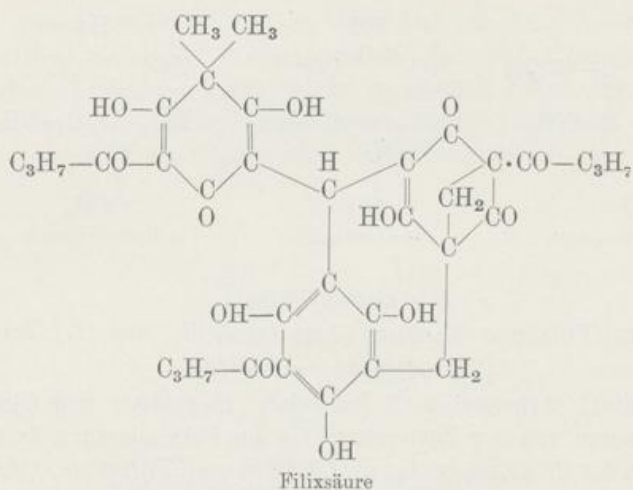
¹⁾ Boehm, Arch. f. exp. Pathol. und Pharmak. **38** 35. Hausmann, Arch. d. Pharm. **237** (1899) 544. Kraft, Schweiz. Wochenschrift f. Chem. und Pharm. **34** (1896) 217; **40** (1902) 322; Arch. d. Pharm. **242** (1904) 489. Über das in Filix-extrakten aufgefundene Aspidin s. S. 403.

²⁾ Bock, Arch. d. Pharm. **115** (1851) 262. Ehrenberg, Arch. d. Pharm. **231** (1893) 345.

³⁾ Das fette Öl besteht nach Katz (Arch. d. Pharm. **236** (1898) 655) aus den Glyceriden der Ölsäure, Palmitinsäure und Cerotinsäure. Die von Luck beschriebene Filosmensäure ist mit Buttersäure, die Filixolinsäure mit Ölsäure identisch.

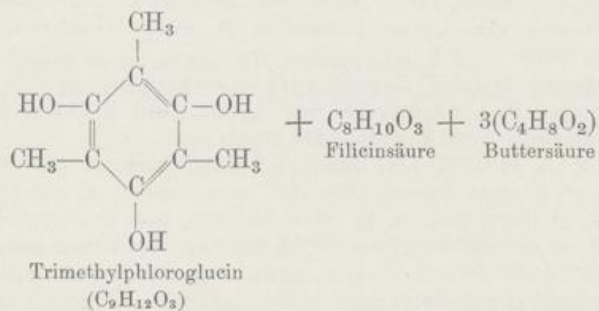
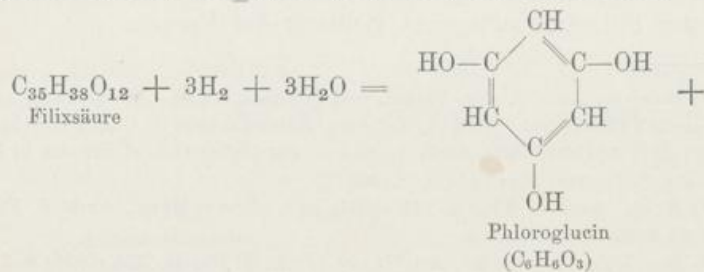
⁴⁾ Der Gerbstoff ist als Filixgerbsäure bezeichnet worden und soll Glykosidcharakter besitzen. Über Filixgerbsäure vgl. Reich, Arch. d. Pharm. **238** (1900) 648. Wollenweber, Arch. d. Pharm. **244** (1906) 466.

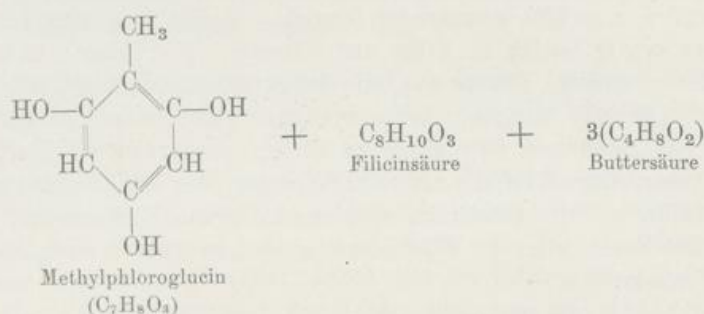
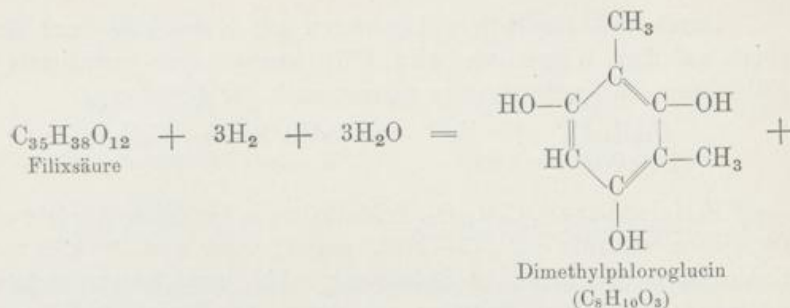
⁵⁾ Luck, A. **44** (1842) 119; Jahrbuch f. prakt. Pharm. **22** 129. Trommsdorff, Jahrbuch f. prakt. Pharm. 1852 129. Grabowski, A. **143** (1867) 167. Dacomo, B. **21** (1888) 2962; B. **27** (1894) Ref. 584; Boll. chimico-farmac. **1896** 19. Paternò, B. **22** (1889) 463. Schiff, A. **253** (1889) 336. Poulsson, Arch. f. exp. Path. und Pharm. **35** 97. Boehm, Arch. f. exp. Path. und Pharm. **38** 35; A. **302** (1898) 171; A. **318** (1901) 253.



Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Phloroglucin und Isobuttersäure, durch Kaliumpermanganat wird Filixsäure zu Essigsäure, Isobuttersäure und Dimethylmalonsäure oxydiert.

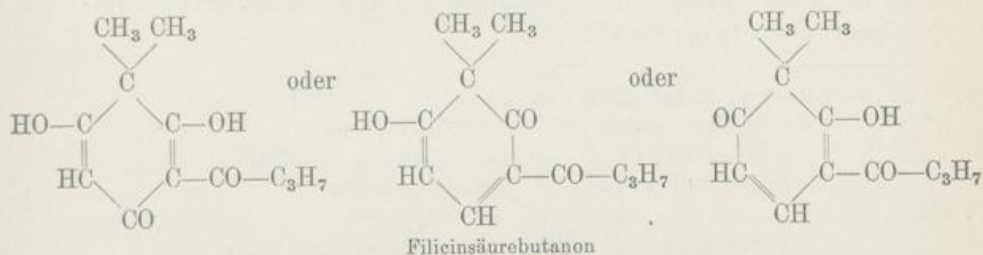
Durch Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge zerfällt Filixsäure in Phloroglucin, Methylphloroglucin, Dimethylphloroglucin, Trimethylphloroglucin, Filicinsäure (s. S. 398) und Buttersäure:





Bei kürzerer Einwirkung von Natronlauge und Zinkstaub bildet sich Filicinsäurebutanon¹⁾, C₁₂H₁₆O₄, welches wasserfrei in großen, farblosen rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkte 95—97° kristallisiert. Die wasserhaltige Substanz, C₁₂H₁₆O₄ + H₂O, schmilzt bei 65—67° und kristallisiert in dünnen, rechteckigen oder rhombischen Tafelchen, welche luftbeständig sind und über Schwefelsäure Wasser abgeben. Bei vorsichtigem Erhitzen verflüchtigt sich Filicinsäurebutanon in chlorähnlich riechenden Dämpfen.

Für die Konstitution des Filicinsäurebutanons kommt eine der nachstehenden Formeln in Betracht:



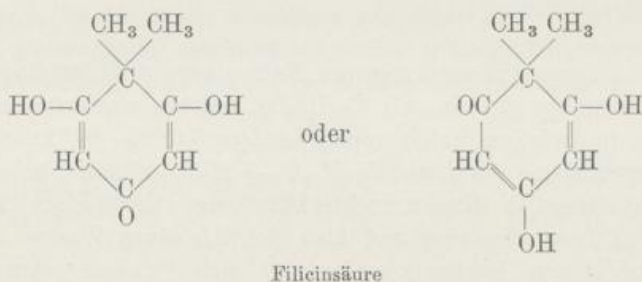
¹⁾ Boehm, A. 318 (1901) 230.

Durch 10—12stündiges Digerieren mit Natronlauge und Zinkstaub auf dem Wasserbade wird Filicinsäurebutanon quantitativ in Filicinsäure und n-Buttersäure zerlegt nach der Gleichung:



Filicinsäure¹⁾, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$, kristallisiert in farblosen Würfeln oder Oktaëdern, schmilzt bei 213—215°, reagiert sauer und löst sich unter Kohlensäureentwicklung in Sodalösung. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert Filicinsäure teilweise unzersetzt, die Dämpfe haben einen stechenden, an Chlor erinnernden Geruch. Sie ist löslich in Alkohol, Wasser, wenig löslich in Äther und Eisessig. Ferrichlorid färbt die verdünnte wäßrige Lösung rot, die konzentriertere alkoholische rotbraun. Die, mit farblosem Anilin versetzte, alkoholische Lösung färbt sich beim Erwärmen oder längerem Stehen prachtvoll rotviolett; erwärmt man einige Kristalle mit wenig Eisessig oder Essigsäureanhydrid und Anilin, so tritt allmählich eine smaragdgrüne Färbung ein.

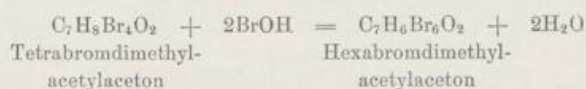
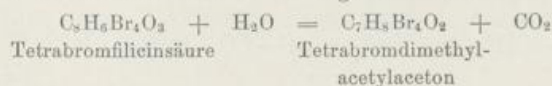
Die Konstitution der Filicinsäure entspricht einer der nachstehenden Formeln:

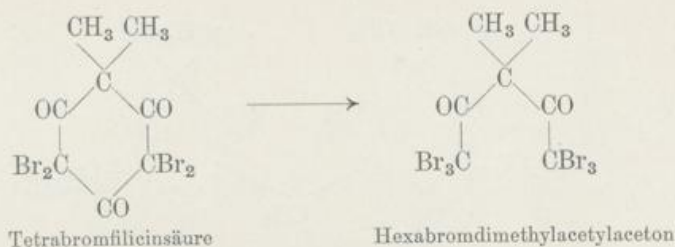


Mit Chlor und Brom bildet Filicinsäure gut kristallisierbare Derivate. Durch Behandlung des Tetrabromderivates mit Alkalien in der Kälte entsteht, unter Abspaltung von Kohlensäure, Hexabromdimethylacetylaceton²⁾:

¹⁾ Boehm, A. 307 (1899) 249.

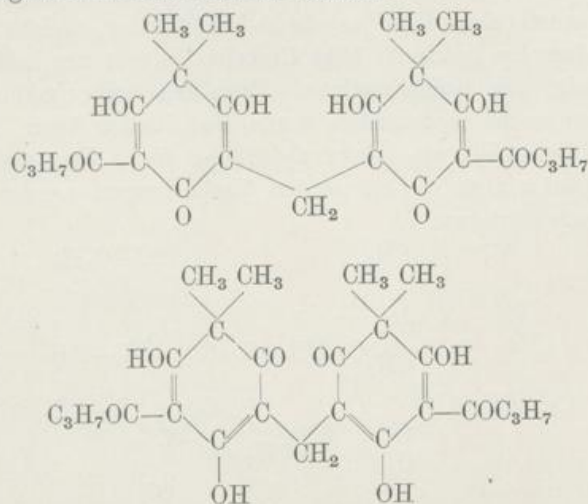
²⁾ Die Reaktion verläuft vielleicht folgendermaßen:



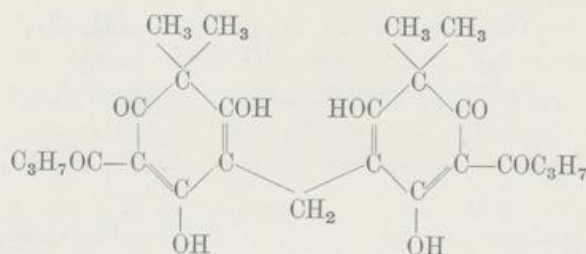


Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wird neben kleinen Mengen von Kohlensäure, Isobuttersäure und Essigsäure als Hauptprodukt Dimethylmalonsäure gebildet.

*Albaspidin*¹⁾, $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_8$, kristallisiert in feinen, farblosen, atlasglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 147—148°. Es ist sehr leicht löslich in Chloroform, leicht löslich in Äther und in Benzol, schwer löslich in Aceton, Eisessig und Äthylalkohol. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelrot gefärbt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Albaspidin mit gelber Farbe, die bei vorsichtigem Erwärmen in Feuerrot übergeht, dabei tritt der Geruch nach Buttersäure auf. Für die Struktur des Albaspidins, das als Methylendisilicinsäurebutanon aufgefaßt wird, kommen, je nach der noch fraglichen Stellung der Substituenten im Filicinsäurebutanon (vgl. S. 397), folgende drei Formeln in Betracht:

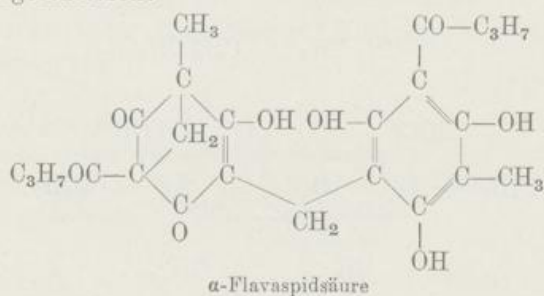


¹⁾ Boehm, A. 318 (1901) 268, 301; Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 38 (1896) 35.

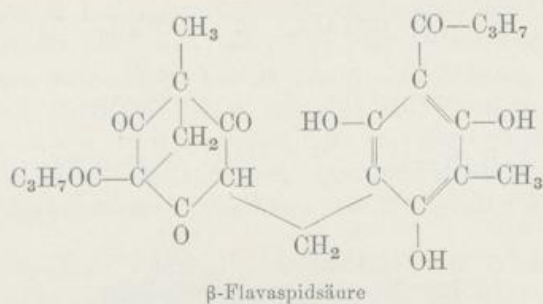


Albaspidin reagiert mit 2 Molekülen Phenylhydrazin unter Bildung eines kristallisierten, farblosen, bei 242° schmelzenden Derivates. In alkoholischer Lösung wird Albaspidin durch Diazoaminobenzol gespalten, es bildet sich dabei Benzolazofilicinsäurebutanon, orangegelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 137°. Bei der Behandlung mit Natronlauge und Zinkstaub wird Filicinsäure und Buttersäure gebildet. Albaspidin entsteht beim Kochen von Filixsäure mit Alkohol; es kann ferner dargestellt werden durch Versetzen einer alkalischen Lösung von Filicinsäurebutanon mit Formaldehyd und Aussäuern des entstandenen Kondensationsproduktes.

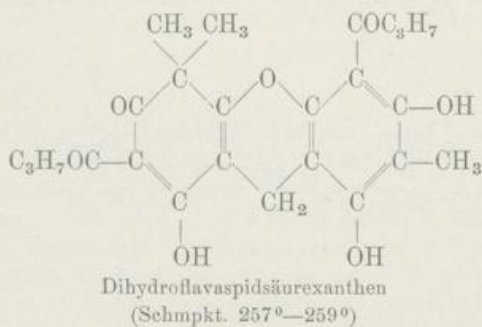
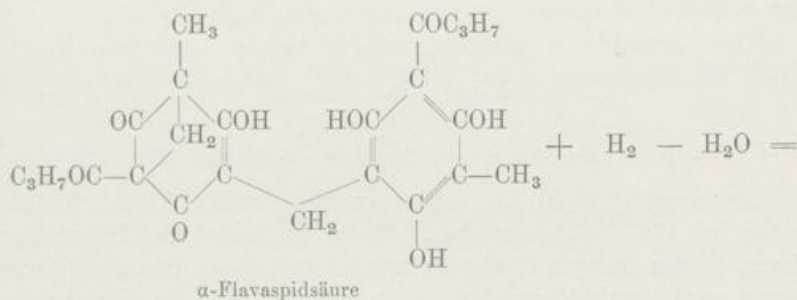
*Flavaspidsäure*¹⁾, C₂₄H₂₈O₈, kristallisiert in intensiv zitronengelben Prismen oder in breiten Tafeln. Sie tritt in zwei, durch den Schmelzpunkt verschiedenen, Modifikationen (α und β) auf, die leicht ineinander überzuführen sind. α-Flavaspidsäure schmilzt bei 92° und verwandelt sich dabei in die β-Modifikation, welche bei 156° schmilzt; dasselbe geschieht beim Umkristallisieren aus heißem Benzol oder Eisessig. Die hochschmelzende Form geht beim Umkristallisieren aus Alkohol in die niedrigschmelzende Modifikation über. Möglicherweise ist die α-Flavaspidsäure als Enol-, die β-Flavaspidsäure als Ketoform aufzufassen. Den beiden Verbindungen werden folgende Formeln zugeschrieben:



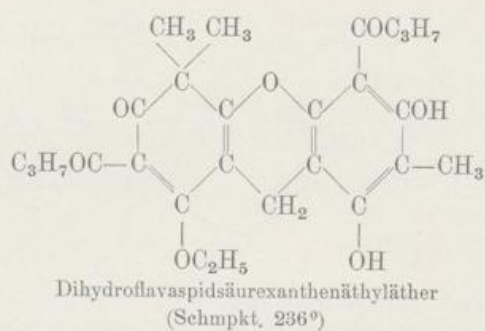
¹⁾ Boehm, A. 318 (1901) 253; A. 329 (1903) 310.



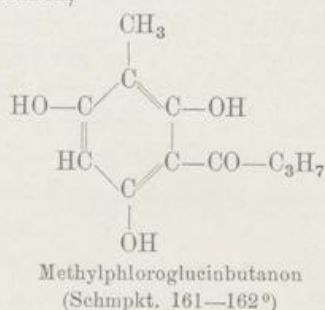
Durch Behandlung mit Zinkstaub und Natronlauge wird Flavaspidsäure gespalten in Filicinsäure (s. S. 398), Filicinsäurebutanon (s. S. 397), Methyl-, Dimethyl-, Trimethylphloroglucin und Buttersäure. Beim Erhitzen mit Eisessig und Jodwasserstoffsäure geht die Flavaspidsäure über in Dihydroflavaspidsäurexanthen:



Wird Flavaspidsäure mit Äthylalkohol längere Zeit gekocht, so entsteht der Monoäthyläther des Dihydroflavaspidsäurexanthen,

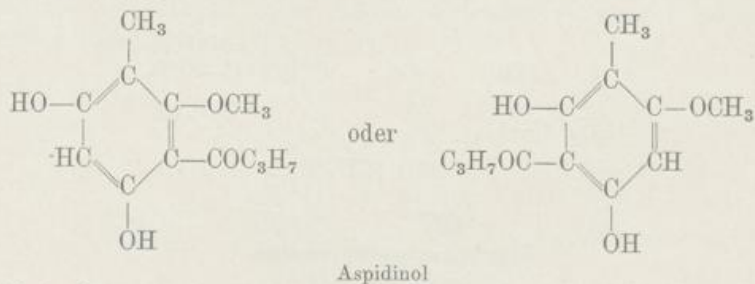


Methylphloroglucinbutanon,



sowie Dihydroflavaspidsäuremonoäthyläther (Schmpkt. 198—200°).

*Aspidinol*¹⁾, $C_{12}H_{16}O_4$, bildet gelblich-weiße, kleine Nadeln, welche bei 156—161° schmelzen. Es ist in Benzol und Petroläther schwer, in den übrigen Lösungsmitteln leicht löslich. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Für die Konstitution des Aspidinols (Methylphloroglucin-β-monomethylätherbutanon) kommen die Formeln



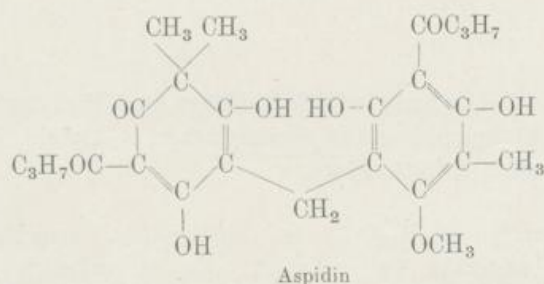
in Betracht.

¹⁾ Boehm, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 33, 35; A. 318 (1901) 245; A. 329 (1903) 286.

Aspidinol bildet eine kristallisierende, bei 95—96° schmelzende Monobromverbindung und liefert bei der Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge Dibenzoylaspidinol, farblose, bei 108—109° schmelzende Prismen. Durch zehnstündige Digestion mit Zinkstaub und Natronlauge wird es quantitativ in Buttersäure und Methylphloroglucinmethyläther gespalten. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht Buttersäure und Methylphloroglucin.

*Phloraspin*¹⁾, $C_{23}H_{28}O_8$, kristallisiert aus heißem Alkohol in schwach gelb gefärbten Kristallen, welche bei 211° schmelzen. Es ist fast unlöslich in Äther, Petroläther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, leichter löslich in Aceton, Chloroform, heißem absolutem Alkohol, Essigäther, Eisessig und kochendem Xylol. Ferrichlorid färbt die verdünnte alkoholische Lösung rotbraun. Gegen Alkalien und konzentrierte Schwefelsäure verhält es sich wie Filixsäure und Flavaspidsäure und gibt reichlich Buttersäure ab. Es enthält Methoxyl.

*Aspidin*²⁾, $C_{25}H_{32}O_8$, kristallisiert in lichtgelben, dünnen, schief abgeschnittenen, oft zu Kugeln vereinigten Prismen, welche bei 124—125° schmelzen. Seine Konstitution entspricht der Formel:

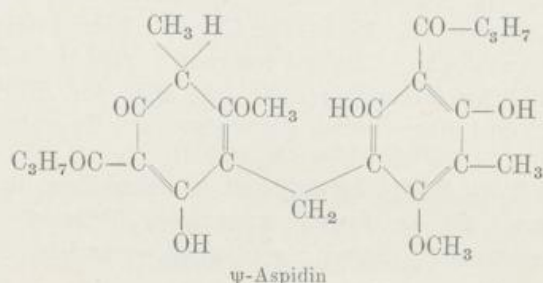


¹⁾ Boehm, A. 329 (1903) 338. Das von Kraft (Schweiz. Wochenschrift f. Chemie und Pharm. 40 (1902) 322; Arch. d. Pharm. 242 (1904) 489) beschriebene Flavaspidin dürfte mit Phloraspin identisch sein.

²⁾ Boehm, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 38 35; A. 302 (1898) 171; A. 329 (1903) 321. Untersuchungen von Hausmann (Arch. d. Pharm. 237 (1899) 544) haben ergeben, daß die Filixextrakte Aspidin enthalten, wenn nicht ausschließlich Aspidium filix mas, sondern auch Aspidium spinulosum verwendet wurde. Das von Poulsson (Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 35 (1894) 97; 41 (1898) 246) aus Polystichum spinulosum gewonnene Polystichin (Polystichumsäure) ist identisch mit Aspidin, ferner ist Polystichalbin mit Albaspidin, Polystichocitrin mit Flavaspidsäure identisch.

Durch Erhitzen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid entsteht eine Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 108°, beim Erhitzen mit Anilin bildet sich das, aus Alkohol in gelben Kristallen vom Schmelzpunkt 132° kristallisierende, Aspidinanilid. Mit Phenylhydrazin vereinigt es sich zu einem kristallisierten, bei 208—209° schmelzenden Derivat.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Eisessiglösung geht Aspidin über in Dihydroflavaspidinsäurexanthen und Aspidinxanthen. Durch heiße Natronlauge wird es übergeführt in ψ -Aspidin, dem folgende Formel zugeschrieben wird:



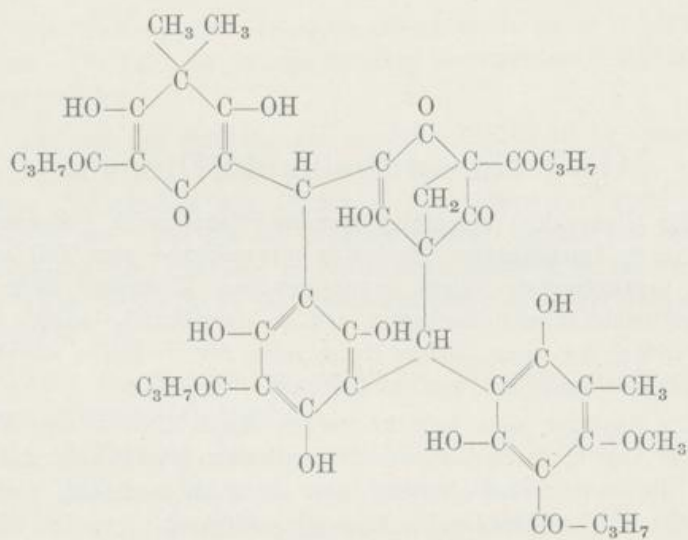
Bei der Behandlung mit Natronlauge und Zinkstaub entstehen aus Aspidin Methylphloroglucin- β -methyläther, ψ -Aspidin, Filicinsäure, Methylfilicinsäure, n-Buttersäure.

— *Filmaron*¹⁾, $C_{47}H_{52}O_{16}$, ist ein gelbes, amorphes Pulver, welches bei ungefähr 60° schmilzt. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Methylalkohol, Petroläther, leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigäther, Äther, Benzol. Die alkoholische Lösung reagiert schwach sauer, Eisenchlorid erzeugt in derselben eine amorphe rotbraune Fällung. In Acetonlösung zersetzt sich Filmaron allmählich in Filixsäure und in Filixnigrine²⁾; durch Einwirkung von Natronlauge und Zinkstaub entstehen Filicinsäurebutanon, Methylphloroglucinmonomethyläther, Phloroglucin, Methyl-

¹⁾ Kraft, Arch. d. Pharm. 242 (1904) 489.

²⁾ Als Filixnigrine werden braune bis schwarze, amorphe, z. T. nicht schmelzende Substanzen bezeichnet.

Dimethyl-, Trimethylphloroglucin und n-Buttersäure. Für die Konstitution des Filmarons ist nachstehende Formel vorgeschlagen worden:



Filmaron (?)