

Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie

XVII. *Rhododendron hirsutum* L.

Von

Erich Feyertag und Julius Zellner

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. November 1926)

Die beiden heimischen Alpenrosenarten (*Rhododendron ferrugineum* und *hirsutum*) sind auffallenderweise bisher chemisch nur wenig untersucht worden. Bezüglich der erstgenannten Art liegen wohl einzelne Angaben vor, die aber älteren Datums sind, die zweite ist bisher überhaupt nicht Gegenstand einer eingehenderen chemischen Untersuchung gewesen.

Bei der nahen systematischen Verwandtschaft der beiden Arten ist anzunehmen, daß die bei *Rhododendron ferrugineum* gefundenen Bestandteile sich bei *R. hirsutum* wiederfinden würden. Die ältesten einschlägigen Arbeiten rühren von Rochleder und Schwarz¹ her, sie beziehen sich auf die tannoiden Stoffe und auf das Glukosid Ericolin und berühren auch kurz das ätherische Öl des *R. ferrugineum*. Weitere hiehergehörige Angaben von Thal,² Kanger,³ Power und Tutin,⁴ Twort⁵ betreffen das Ericolin, dessen Existenz überhaupt fraglich erscheint. Das in einigen *Rhododendron*-Arten gefundene, giftige Andromedotoxin kommt in unseren heimischen Arten nach Plugge⁶ nicht vor, wohl aber Arbutin. Bezüglich des ätherischen Öles von *R. ferrugineum* machte die Firma Haensel einige Angaben.⁷

Zur Untersuchung kamen die Blätter samt den jüngsten, grünen Stammgebilden. Das Material war Ende August im Gebiete des Schneeberges und der Schneealpe gesammelt worden und wurde in lufttrockenem, feingemahlenem Zustand verarbeitet.

1. Der schwarzgrün gefärbte, halbfeste Petrolätherauszug wurde in bekannter Weise durch alkoholische Lauge in einen unverseifbaren Anteil (A) und einen verseifbaren (B) gespalten. Reichlich vorhandene Chlorophyllabkömmlinge erschwerten anfangs sehr die Reinigung der Partie (A); zur Zerstörung dieser hinderlichen Stoffe mußte man zu einer nochmaligen andauernden Behandlung mit

¹ Wiener Akad. Ber., 9, 298 (1852).

² Dissertation, Dorpat 1883.

³ Österr. chem. Zeitg., 27, 794 (1903).

⁴ London, Wellcome chem. Research Labor., Sept. 1906.

⁵ Proc. Royal Soc., London, Serie B 81, 248.

⁶ Arch. d. Pharm., 227, 164 (1889) und 229, 552 (1891).

⁷ Geschäftsber. April bis Sept. 1906.

15prozentiger Kalilauge in der Siedehitze greifen. Alsdann gelang die Reinigung durch Umfällen aus Essigester und Alkohol unter Tierkohlezusatz. Das so erhaltene Substanzgemisch löste man zunächst in Eisessig auf dem Wasserbad und wandte das in früheren Fällen¹ bewährte Verfahren der partiellen Ausscheidung an. Der zunächst in geschmolzenem Zustand sich ausscheidende, schwerer lösliche Anteil konnte durch abwechselndes Umkrystallisieren aus Essigester und Eisessig schließlich in Gestalt silberglänzender Blättchen vom konstanten Fp. 65° erhalten werden. Die Analyse zeigte, daß ein Kohlenwasserstoff vorlag.

3·679 mg Substanz gaben 4·928 mg H₂O und 11·494 mg CO₂, daher H = 14·790%,
C = 85·230%.

Die Eisessigmutterlaugen von den Krystallisationen des Kohlenwasserstoffes engte man ein und ließ sie längere Zeit in der Eiskälte verweilen, wobei sich ein flockiger Niederschlag ausschied, der durch Umlösen aus Petroläther und Essigester in krystallisierte Form übergang. Schließlich wurden Nadeln vom Fp. 226 bis 227° erhalten. Der Körper löst sich in Petroläther, Alkohol und Eisessig beim Erwärmen, in Essigester schon in der Kälte und gibt eine deutliche Liebermann'sche Reaktion.

Analyse:

3·441 mg Substanz gaben 3·611 mg H₂O und 10·400 mg CO₂, daher H = 11·740%,
C = 82·450%.

Es scheint sich um einen Harzalkohol zu handeln, die erhaltene Substanzmenge reichte zu einer genaueren Untersuchung nicht aus.

Die Eisessigmutterlaugen von der Erstabscheidung dieses Stoffes versetzte man mit Alkohol und ließ sie einige Zeit in der Eiskälte stehen. Allmählich schieden sich feine, prismatische Krystalle aus, die sich von den vorherbeschriebenen dadurch unterscheiden, daß sie in kaltem Essigester schwer löslich sind; auch in Aceton, Äthyl- und Methylalkohol sowie in Eisessig lösen sie sich nur in der Hitze, während sie von Petroläther und Chloroform leicht aufgenommen werden. Am besten krystallisiert der Körper aus Essigester. Fp. 205°. Die Liebermann'sche Reaktion ist deutlich.

Analyse:

3·749 mg Substanz gaben 4·027 mg H₂O und 11·529 mg CO₂, daher H = 12·020%,
C = 83·900%.

Molegewicht nach Rast.

1·045 mg Substanz, 5·642 mg Kampfer, Depression 17°, daher M = 436.

0·895 » » 6·245 » » » 12·5°, daher M = 458·6.

Diese Werte würden sich etwa der Formel C₃₀H₅₂O anschließen.

Drehungsvermögen:

Eine Lösung von 0·8139 g Substanz in 100 cm³ Chloroform drehte im 2 dm Rohr 3° Ventzke. (= 1·040 Kreisgrade) nach rechts; daher [α] = +63·9°.

¹ Braunhauser, Monatshefte, 46, p. 633 (1925).

Bezüglich der krystallographischen Verhältnisse teilte Herr Dr. C. Hlawatsch folgendes mit:

»Die mir übergebenen Krystalle zeigten verschiedene Beschaffenheit der ausgebildeten Flächen, in der Form waren sie jedoch (soweit bestimmbar) identisch. Die aus der ersten Krystallisation stammenden besaßen schilfige Ausbildung der Prismenflächen, Kopfflächen waren schlecht zu erkennen. Die vorgenommenen Messungen wurden darum in das Mittel zur Berechnung der Elemente nicht einbezogen. Die aus der zweiten Krystallisation besaßen gute spiegelnde Flächen, namentlich die Flächen d am Kopfe der Krystalle gaben gute Reflexe, so daß sie gegenüber den Prismenflächen zur Bestimmung des Ausgangspunktes für den Winkel φ vorgezogen wurden, obschon auch diese oft tadellose Bilder lieferten.

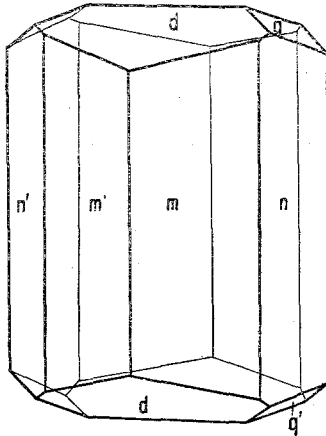


Fig. 1.

Die optische Untersuchung ergab an dünnen Krystallen wie an Spaltblättchen gerade Auslöschung; parallel der Längsrichtung liegt die Richtung des kleinsten Brechungsindex α ; die Doppelbrechung ist niedrig (Farben zweiter Ordnung bei einer Dicke von 0.4 mm). Im konvergenten Lichte zeigten Spaltblättchen und Krystalle, die auf der breitesten Fläche der Prismenzone lagen, ein Bild, das zwischen der optischen Normalen und einer mutmaßlich stumpfen Bisectrix liegt; erstere scheint auf der Fläche (100) senkrecht zu stehen.

Die langprismatischen Krystalle waren öfters etwas skelettartig ausgebildet, die Kopfflächen waren gewöhnlich nicht vollzählig oder der Symmetrie entsprechend gleichmäßig ausgebildet, eine Regelmäßigkeit jedoch dabei nicht zu bemerken, so daß in erster Annäherung die rhombisch bipyramidale Klasse angenommen werden kann.

Achsensystem:

$$a : b : c = 0.48301 : 1 : 0.43563.$$

Entwickelt sind die Flächen m (110), n (120), d (102), q (011), seltener b (010) und eine Fläche, die ungefähr (270) entspricht, die aber sehr schwankende Werte gibt.

In folgender Tabelle sind die gemessenen und die durch Ausgleich erhaltenen, gerechneten Positionswinkel mit den Winkeln an den Kanten zusammengestellt.

Symbole		Gemessene Winkel		Berechnete Winkel		Anzahl der Messungen	Kantenwinkel
		φ	ρ	φ	ρ		
<i>b</i>	010	0° 15 $\frac{1}{2}$ '	90°	0°	90°	2	<i>q</i> : <i>m</i> 80° 0' 10''
<i>m</i>	110	63° 59 $\frac{1}{2}$ '	90°	64° 13·1'	90°	21	<i>q</i> : <i>n</i> 73° 53' 27''
<i>n</i>	120	46° 15'	90°	43° 59 $\frac{1}{2}$ '	90°	22	<i>d</i> : <i>m</i> 68° 16' 15''
<i>l</i>	270	34° 46'	90°	36° 16'	90°	3	<i>d</i> : <i>n</i> 72° 48' 7''
<i>q</i>	011	0°	23° 29·6'	0°	23° 32·2'	11	<i>d</i> : <i>e</i> 33° 18' 24''
<i>d</i>	102	89° 59'	24° 19·2'	90°	24° 16·2'	12	

Spaltfläche ist *m*, und zwar ziemlich gut. Es mußte daher die hier angegebene Aufstellung gewählt werden, obschon mit Rücksicht auf die Kopfflächen eine pseudotetragonale Anlage zu erwarten war, in welchem Fall *m* den Index (210), *n* (110), *l* (470), *d* (101) erhalten müßte. In der Figur ist das idealisierte, perspektivische Bild der Krystalle wiedergegeben.«

Auffallenderweise ist der Körper nicht acetylierbar; wenigstens wurde er nach dreistündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat in unverändertem Zustand zurückerhalten. Der Schmelzpunkt und der Mischschmelzpunkt mit dem ursprünglichen Produkt lagen bei 204°, die Analyse ergab ebenfalls übereinstimmende Werte.

4·090 *mg* Substanz gaben 4·390 *mg* H₂O und 12·512 *mg* CO₂, daher H = 12·010/0, C = 83·460/0.

Der früher erwähnte verseifbare Anteil (*B*) gab bei der Zerlegung mit verdünnter Schwefelsäure ein Gemisch unlöslicher Säuren, unter denen amorphe Harzsäuren überwogen. Diese Substanzen wurden nicht näher untersucht.

2. Der Ätherauszug der Pflanze war gering. Bei der Verseifung wurde ein Körper erhalten, der sich beim Ausschütteln des in Wasser aufgenommenen Reaktionsprodukts mit Äther an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten abschied. Durch Auskochen mit Wasser und mit Petroläther ließ sich die Substanz von Begleitstoffen befreien und durch Umlösen aus Eisessig und Essigester krystallinisch erhalten. Der Schmelzpunkt lag zuletzt bei 234°, war aber unscharf. Die Cholestolreaktion war deutlich. Substanzmangel hinderte eine weitere Untersuchung. Im übrigen fanden sich im Ätherextrakt amorphe Harzsäuren, deren Beschaffenheit aber eine weitere Bearbeitung als aussichtslos erscheinen ließ.

3. Der alkoholische Auszug wurde vom Lösungsmittel befreit und mit heißem Wasser behandelt, wodurch er in einen löslichen Anteil (*M*) und einen unlöslichen (*N*) zerlegt wurde. Den ersteren schüttelte man zunächst zur Gewinnung des Ericolins gründlich mit Äther aus, befreite die Ätherlösung von Wasser durch Behandlung mit wasserfreiem Natriumsulfat und verfuhr im übrigen ähnlich wie

bei der Darstellung des Menyanthins.¹ Es gelang aber nicht eine Substanz zu gewinnen, die in allen Eigenschaften mit der Beschreibung des Ericolins übereingestimmt hätte. Insbesondere gelang es nicht bei der Hydrolyse des amorphen Produktes einen Stoff von den Eigenschaften des Ericinols zu erhalten. Die Ansicht von Power und Tutin (l. c.) scheint also zu Recht zu bestehen, zumindest enthält die Alpenrose keine greifbaren Mengen des fraglichen Glukosids, dessen Anwesenheit Rochleder und Schwarz² behauptet hatten. Den Anteil (*M*) fällte man nach der Ausschüttelung mit Äther fraktioniert mittels Bleizucker. Die erste, relativ klein gehaltene Fraktion beseitigte man, die Hauptfällung zerlegte man nach gründlicher Waschung mit Schwefelwasserstoff und engte die so erhaltene Lösung der Gerbstoffe im starken Vakuum ein. Der Rückstand wurde im Exsikkator zur Trockne gebracht, zur Beseitigung von Begleitstoffen gründlich mit Essigester ausgekocht, dann in Alkohol gelöst und durch Filtration von Polysacchariden befreit; die alkoholische Lösung verdampfte man wieder im Vakuum und trocknete den Rückstand sorgfältig im Exsikkator. Er stellte eine amorphe, glasige, bräunliche Masse dar, die sich zwar pulverisieren ließ, aber sehr hygroskopisch war und dadurch der Analyse Schwierigkeiten bereitete.

Analyse:

0·1177 g Substanz, im indifferenten Gasstrom bei 100° getrocknet, im geschlossenen Wägeröhrchen gewogen, gaben 0·0641 g H₂O und 0·2313 g CO₂, somit H = 6·09⁰/₀, C = 53·61⁰/₀.

4·418 mg Substanz, im Pregl'schen Vakuumexsikkator bei 100° getrocknet, gaben 2·070 mg H₂O und 8·730 mg CO₂, somit H = 5·24⁰/₀, C = 53·91⁰/₀.

Diese Analysen stimmen nicht genau mit den von Schwarz (l. c.) angegebenen überein. Doch hat dieser die Gerbstoffe nicht weiter gereinigt und nicht als solche, sondern in Form ihrer Blei- und Zinnsalze analysiert; da diese basisch sind, erscheinen die aus der Analyse der Salze abgeleiteten Werte unsicher; Schwarz fand im Mittel H = 4·64⁰/₀ und C = 54·91⁰/₀.

Reaktionen der Gerbstoffe:

Eisenchlorid: olivgrüne Färbung, beim Erwärmen Fällung; Kupferacetat, Kaliumbichromat, Bromwasser; Ätzbaryt, braune oder gelbbraune Niederschläge; Bleizucker gelbe Fällung; Brucin, Coffein, Kochsalz-Gelatine: graugelbe Niederschläge.

In der Kalischmelze wurde Brenzkatechin erhalten, das durch Schmelzpunkt und qualitative Reaktionen identifiziert wurde.

Beim Erhitzen der Gerbstoffe mit 3prozentiger Schwefelsäure im Kohlendioxidstrom während einiger Stunden schied sich ein rotbrauner Niederschlag von Phlobaphenen (Rochleder's Rhodoxanthin) ab, den man durch Lösen in siedendem Alkohol und Fällen mit verdünnter Salzsäure reinigte.

¹ Archiv d. Pharm., 1925, H, 3.

² Rochleder, Phytochemie, 1854, p. 168.

Analyse.

Die Substanz war im Vakuum bei 100° getrocknet worden.

0·0997 g Substanz gaben 0·0460 g H₂O und 0·2242 g CO₂, somit H = 5·160%,
C = 61·350%.

2·738 mg Substanz gaben 1·182 mg H₂O und 6·140 mg CO₂, daher H = 4·830%,
C = 61·160%.

Schwarz (l. c.) fand 52·40% C und 4·66% H, was offenbar auf einem Irrtum beruhen muß, da nach allen späteren Erfahrungen die Phlobaphene einen höheren Kohlenstoffgehalt zeigen wie die zugehörigen Gerbstoffe und auch Schwarz selbst einige andere Phlobaphene wesentlich kohlenstoffreicher fand wie die ihnen zugehörigen Gerbstoffe.

In dem salzsauren Filtrat von den Phlobaphenen ließ sich wohl Glukose mittels Fehling'scher Lösung und der Osazonreaktion nachweisen, jedoch nur in so geringer Menge, daß es zweifelhaft schien, ob dieser Zucker als Hydrolysenprodukt der Gerbstoffe anzusehen sei.

Die natürlichen Phlobaphene (N), deren Menge nicht groß war, unterschieden sich von den obigen Säurephlobaphenen durch eine wesentlich hellere Farbe. Sie wurden nicht weiter untersucht.

Im übrigen wurden noch in dem wasserlöslichen Anteil des Alkoholextrakts Invertzucker und Cholin in gebräuchlicher Weise nachgewiesen.

4. Zur Gewinnung des ätherischen Öles unterwarf man etwa 60 kg frischer Blätter (aus der Umgebung von Aussee) der Destillation mit schwach gespanntem Wasserdampf (0·4 Atmosphären). Das übergegangene Öl trennte man im Scheidetrichter von dem Kohobationswasser und gewann aus diesem durch Ausschütteln mit Äther noch eine kleine Partie des Öles, die mit dem Hauptanteil vereinigt wurde. Die Ausbeute betrug 0·16%.

Das über Natriumsulfat getrocknete Rohöl zeigt eine gelbliche Farbe und einen an Koniferenöl erinnernden Geruch.

Konstanten:

$$d_{21} = 0·8780,$$

$$n_D^{20} = 1·4807.$$

Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_D = - \frac{100 \cdot 3 \cdot 4}{1 \cdot 11 \cdot 72} = - 29 \cdot 0^\circ \text{ (in Äther).}$$

Analyse:

3·600 mg Substanz gaben 3·74 mg H₂O und 11·66 mg CO₂, daher H = 11·620%,
C = 88·340%.

4·136 mg Substanz gaben 4·21 mg H₂O und 13·39 mg CO₂, daher H = 11·390%,
C = 88·290%.

Diese Zahlen entsprechen der Formel C₁₀H₁₆, woraus hervorgeht, daß das Öl fast völlig aus Kohlenwasserstoffen bestehen muß.

Fraktionen bei 12 mm Druck.

	1	2	3	4	5	6	7
	30 bis 35°	35 bis 38°	56 bis 62°	66 bis 72°	73 bis 76°	85 bis 90°	107 bis 112°
Vorbehandlung	über Na destilliert	über Na destilliert	—	—	über Na destilliert	—	—
Brom in Eisessig	langsame Aufnahme, farblos	rasche Aufnahme, farblos	starke Aufnahme, farblos	keine merkliche Aufnahme	starke Aufnahme, blau	starke Aufnahme, blau	deutliche Aufnahme, blau
Eisessig und konzentrierte Schwefelsäure	braungelb	rotbraun	purpur	—	rotgelb	oliv	rotgelb
Essigsäureanhydrid und konzentrierte Schwefelsäure	rotbraun	rotbraun	purpur	rotbraun	braungrün	blaugrün	blaugrün
Eisessig und konzentrierte Salpetersäure	gelblich	weinrot	rosa	rosa	weinrot	rosa	rosa
Eisessig und Amylnitrit	grün	grün	keine Färbung	grün	blaugrün	keine Färbung	keine Färbung
Zusammensetzung	C = 86·880/0 H = 13·450/0	80·51 13·65	86·82 13·63	85·81 14·13 ?	88·27 12·33	85·09 14·79 ?	80·63 13·44
Sonstige Eigenschaften	farblos, dünnflüssig, Pflengeruch	farblos, dünnflüssig, Geruch schwach	schwach gelblich	gelblich, etwas viskos	gelblich, etwas viskos	gelb, dickflüssig	gelb, dickflüssig

Nach Haensels Geschäftsbericht (l. c.) sollte das Öl merkliche Mengen Sauerstoff enthalten, doch liegt keine Analyse vor.

Mit wässriger 2prozentiger Sodalösung lassen sich nur geringe Mengen von Säuren ausschütteln; sie wurden als ölige Masse erhalten, deren nähere Untersuchung nicht möglich war. Auch wässrige Lauge nahm nur wenig auf; man erhielt bloß einige Tropfen eines gelblichen Öles, das zwar nach Eugenol und Guajacol roch, aber mit Ferrichlorid keine blaue oder grüne, sondern eine dunkelrote Färbung lieferte. Mit konzentrierter Natriumbisulfidlösung ließen sich dem Öl überhaupt keine merkbaren Substanzmengen entziehen.

Nummehr unterwarf man das Öl einer fraktionierten Destillation bei 12 *mm* Druck; zunächst wurden drei Hauptfraktionen (35 bis 50°, 50 bis 80°, 80 bis 112°) gebildet, die man einer weiteren Fraktionierung unterwarf; da eine Identifizierung mit bereits bekannten chemischen Individuen nicht gelang, begnügen wir uns in der umseitigen Tabelle die erhaltenen Analysendaten und Farbenreaktionen zusammenzustellen.

Die Elementaranalyse nach Pregl bot hier bedeutende Schwierigkeiten; es wurden anfangs stets zu niedrige Werte erhalten. Herr Dr. J. Pollak (Wien), der die Analysen ausführte, teilte darüber folgendes mit: »Die Ursache der unbefriedigenden Ergebnisse ist die Flüchtigkeit und große Schwerverbrennlichkeit der Substanzen; zur Einschränkung der dadurch bedingten Fehler empfiehlt es sich etwas kleinere Einwägen als üblich zu nehmen (etwa 1·5 bis 2 *mg*); die Röhrchen, in welche die Flüssigkeiten eingewogen werden, verfertigt man etwas größer (etwa 1·5 *mm* lichte Weite), bringt ein Körnchen Kaliumchlorat in die Röhre, zieht an einem Ende das Haarröhrchen etwas weiter und länger aus wie gewöhnlich und führt vor der Verbrennung das Röhrchen nach dem Abbrechen der Spitze, die dazugelegt wird, in ein Röllchen aus feinem Kupferdrahtnetz (5 *mm* Durchmesser, 5 *cm* Länge) ein, das bereits in der Öffnung des Verbrennungsrohres sitzt; unmittelbar daran anschließend fügt man ein zweites ausgeglühtes Kupfernetzröhrchen von ähnlichen Dimensionen und schiebt dieses rasch mit einem reinen Glasstabe bis auf etwa 2 *cm* Abstand von der Rohrfüllung; hierauf stellt man sofort eine starke Bunsenflamme etwa 5 *cm* von der Öffnung entfernt unter das Verbrennungsrohr, schließt das letztere und beginnt mit der Verbrennung. Diese soll möglichst langsam vor sich gehen; empfehlenswert ist es mit zwei beweglichen Brennern zu arbeiten, die während des ganzen Prozesses mit eben entleuchteter Flamme brennen.«

Über die Zusammensetzung des Öles läßt sich vorläufig nur folgendes sagen: es besteht ganz überwiegend aus Kohlenwasserstoffen; die Destillationskurve läßt erkennen, das die Hälfte des Öles in den beiden ersten Fraktionen enthalten ist, dann folgt eine Lücke und die folgenden Fraktionen schließen sich bei ziemlich gleicher Ausbeute ohne auffallende Temperaturintervalle aneinander; die niedriger siedenden Anteile dürften aliphatische Kohlenwasserstoffe oder niedriger molekulare Terpene enthalten, die höchst siedenden Sesquiterpene. Aus den Analysenwerten wäre zu schließen, daß in der Mehrzahl der Fraktionen wasserstoffreiche Terpene der Formel $C_{10}H_{18}$ vorliegen; da nicht nur die über Natrium destillierten, sondern auch einige der anderen Fraktionen höhere Wasserstoff-, beziehungsweise niedrigere Kohlenstoffwerte ergaben als der Formel $C_{10}H_{16}$ entspricht, müßte man annehmen, daß die genuinen Bestandteile des Öles größtenteils nach der Formel $C_{10}H_{18}$ zusammengesetzt

sind; dies ist aber von vornherein nicht wahrscheinlich und steht auch nicht mit den Ergebnissen der Pauschalanalyse des Öles im Einklang. Da nun trotz aller darauf verwendeten Mühe die durchgeführten Mikroanalysen nicht unbedingt sicher sind, möchten wir aus ihnen vorläufig keine weitergehenden Schlüsse ziehen. Bemerkenswert wäre noch, daß der Nachweis des Pinens nicht gelang, obwohl nach unserer Meinung das Öl einen deutlichen Geruch nach diesem Körper aufwies.

Den Herren Dr. J. Pollak (Wien) und Dr. F. Riesenfeld (Wien) sagen wir für die Ausführung der Mikroanalysen besten Dank. Zugleich danken wir den Herren Domänendirektor Hofrat Leeder (in Gmunden) und Oberforstrat Fuxjäger (in Aussee) für die freundliche Beschaffung des Pflanzenmaterials.
