

Die Mischprobe mit dem oben beschriebenen Azofarbstoff (Schmp. 147°) schmolz bei 142—144°.

Einwirkung von *p*-Nitro-phenyl-diazoniumchlorid auf 6-Oxy-2-methyl-5.7-diallyl-benzthiazol.

0.031 g des Phenols wurden in 10-proz. Natronlauge gelöst und mit einer Diazoniumsalz-Lösung aus 0.018 g *p*-Nitr anilin und 0.009 g Natriumnitrit versetzt, wobei sich die Reaktionsmischung bräunlich färbte. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde die Lösung mit Essigsäure angesäuert, die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und getrocknet. Schmp. 113—122°. Ausb. 0.028 g. Beim Umkrystallisieren aus Aceton-Benzol wurden farblose Nadeln vom Schmp. 138—141° erhalten, welche bei der Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial (Schmp. 148°) bei 142—145° schmolzen.

183. Eberhard Clotofski und Werner Junge: Zur Kenntnis der Buchenrinde (*Fagus Silvatica*), II. Mitteilung.*)

[Aus d. Organ.-Chem. Institut d. Techn. Hochschule, Berlin-Charlottenburg.]
(Eingegangen am 10. Juli 1941.)

Bei der Hydrolyse der Buchenrinde mit Säuren hatte es sich gezeigt, daß ein großer Anteil unlöslich zurückbleibt. Die Anreicherung des Methoxygehaltes im nichthydrolysierbaren Rückstand läßt auf das Vorliegen einer Lignin-bzw. ligninähnlichen Fraktion schließen.

Die Arbeiten von W. I. Scharkow¹⁾ und A. von Wacek und A. Schön²⁾, die verschiedene Rinden auf Lignin untersucht haben, beweisen die Anwesenheit von nativem Lignin in Baumrinden. Jedoch nehmen die genannten Verfasser an, daß der geringe Methoxygehalt des Rindenlignins auf die Anwesenheit von noch anderen Bestandteilen im nichthydrolysierbaren Anteil hindeutet bzw. sich durch weniger hoch methoxylierte Bausteine im Rindenlignin erklären läßt.

Zur Bestimmung des Ligningehaltes der Buchenrinde wurden die bei der Holzsubstanz gebräuchlichen Verfahren auf die Rinde übertragen und nachstehende Werte (S. 1416 oben) erhalten:

Während die erstgenannten Verfahren im Mittel 30—35% an Lignin-Fractionen ergeben, ist der Wert des Cuproxam-Lignins bedeutend niedriger. Aus dem hohen Methoxygehalt, 15.45%, folgt jedoch, daß bei diesem Aufschlußverfahren eine stark angereicherte ligninhaltige Komponente vorliegt.

Um über die Natur des Lignins der Buchenrinde einen Anhaltspunkt zu gewinnen, wurde die mit Alkohol völlig extrahierte Rinde einer Oxydation mit Nitrobenzol in Gegenwart von Alkali unter Druck nach Freudenberg³⁾ unterworfen. Bei einer Einwaage von 56 g extrahierter Rinde konnten 3 g Rohvanillin erhalten werden. Die Vanillinausbeute betrug, bezogen auf ge-

*) I. Mitteil.: B. 74, 299 [1941].

¹⁾ W. I. Scharkow u. Mitarbb., C. 1940 I, 399, 1049; C. 1940 II, 643.

²⁾ Holz als Roh- u. Werkstoff 4, 18 [1941].

³⁾ B. 78, 167 [1940].

Aufschluß-Verfahren	Rinde	Rückstand	Lignin- Frakt.	Methoxyl- Gehalt
	g	g	%	%
72-proz. Schwefelsäure	5	1.5	30	} 13.0
	10	3.25	32.5	
72-proz. Schwefelsäure nach Hägglund	2	0.56	28	} 13.2
	2	0.6	30	
Nach Noll	3	0.97	32.2	} 12.05
	3	1.02	34	
HCl-Lignin nach Willstätter	100	36.15	36.15	} 10.7
	100	37.1	37.1	
Cuproxam-Lignin nach Freu- denberg	100	17.7	17.7	} 15.45
	100	18.0	18.0	

trocknete extrahierte Buchenrinde, 6%. Nun wurde Salzsäure-Lignin der Rinde nach Willstätter und Zechmeister ebenfalls der Oxydation unter obigen Bedingungen unterworfen. Aus 15 g wurden 1.5 g Rohvanillin erhalten, d. h. also 10%. Die Vanillinausbeute zeigte im Vergleich zu der Rinde eine Erhöhung von 4%. Da 15 g Salzsäure-Lignin einer Einwaage von etwa 42 g Buchenrinde entsprechen, sind etwa 2.8% Vanillin als Spaltprodukte des Lignins anzusehen. Die Oxydation des Cuproxam-Lignins ergab für 15 g 2.5 g Rohvanillin bzw. 16.7%. Die Erhöhung der Vanillinausbeute erklärt sich durch den höheren Methoxylwert des Cuproxam-Lignins. Da nun 15 g Cuproxam-Lignin 100 g Buchenrinde entsprechen, ist die Ausbeute an 2.5% Vanillin als Spaltprodukt des Lignins anzusehen.

Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob das Vanillin nicht aus Stoffen herrühren könnte, die dem Lignin vergesellschaftet sind und den Gerbstoffen ähnlich aufgebaut sein könnten. Eine Gerbstoff-Bestimmung nach der internationalen Methode ergab in guter Übereinstimmung mit den schon von Hanausek und Ebermeyer⁴⁾ ermittelten Werten (2—4%) 3.16% bzw. 3.19%. Da die Gerbstoffe durch Wasser aus der Rinde herausgelöst werden, wurde die Rinde mit Wasser erschöpfend extrahiert und ein Extrakt von 9.14% ($\text{OCH}_3 = 6.65\%$) gewonnen. 37 g Wasserextrakt ergaben bei Oxydation mit Nitrobenzol nur 2 g Rohvanillin. Da der Wasserextrakt nur 9% beträgt, berechnet sich für Rindensubstanz eine Ausbeute von 0.5% Vanillin. Die weitere Aufarbeitung des Wasserausguges ergab bei der Hydrolyse 58.3% Phlobaphene ($\text{OCH}_3 = 10.42\%$) und 33.3% Kohlehydrate. Die Oxydation der Phlobaphene nach Freudenberg ergab aus 6 g 0.05 g Rohvanillin, also berechnet auf Rindensubstanz prozentual eine sehr geringe Ausbeute an Vanillin.

Vorliegende Versuche haben gezeigt, daß durch Oxydation der Buchenrinde das charakteristische Spaltprodukt des Lignins, nämlich Vanillin, entsteht. Die Oxydation der Ligninfraktionen zeigte in Übereinstimmung hierzu eine Erhöhung der Vanillinausbeuten.

Der Wasserextrakt ergibt bei Oxydation nur 0.5% (bezogen auf Rindensubstanz) und in gleicher Weise ergeben die hieraus darstellbaren Phlobaphene ebenfalls nur geringe Mengen an Vanillin.

⁴⁾ Czapek, *Biochemie der Pflanzen*, 2. Aufl., Jena 1921, Bd. 3.

Der nichthydrolysierbare Anteil der Buchenrinde muß daher Lignin enthalten bzw. aus einer sehr ähnlich aufgebauten Komponente bestehen.

Vorliegende Arbeiten wurden mit Unterstützung des Reichsforstmeisters durchgeführt. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle ganz besonders Hrn. Oberlandesforstmeister Ortegell für die Förderung unserer Arbeiten meinen Dank auszusprechen.

Beschreibung der Versuche.

Aufschluß der Rinde mit 72-proz. Schwefelsäure.

5 g extrahierte Buchenrinde wurden in 100 ccm 72-proz. Schwefelsäure (d 1.64) eingetragen und verrührt. Danach wurden 2.3 l Wasser zugegeben und das nun etwa 3 % Säure enthaltende Gemisch 4 Stdn. gekocht. Der Rückstand wurde abfiltriert und bei 90° im Trockenschrank getrocknet. Rückstand: 1.5 g (30 %).

2. Ansatz: 10 g Buchenrinde. Rückstand: 3.25 g (32.5 %).

0.02115 g Sbst.: 5.29 ccm n_{10} -Thiosulfat.

Gef. OCH_3 13.0 %.

Aufschluß mit 72-proz. Schwefelsäure nach Hägglund.

2 g extrahierte Buchenrinde wurden mit 20 ccm 72-proz. Schwefelsäure (d 1.64) gut verrührt. Im Vakuumexsiccator wurde 4 Stdn. stehengelassen und danach 50 ccm Wasser zugegeben. Das Gemisch wurde weitere 4 Stdn. stehengelassen, nochmals mit 320 ccm Wasser versetzt und nach 15 Stdn. 6 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Vom Ungelösten wurde abfiltriert und der Rückstand bei 90° im Trockenschrank getrocknet. Rückstand: 0.56 g (28 %).

2. Ansatz: 2 g extrahierte Buchenrinde. Rückstand: 0.6 g (30 %).

0.0180 g Sbst.: 4.62 ccm n_{10} -Thiosulfat.

Gef. OCH_3 13.2 %.

Aufschluß der extrahierten Buchenrinde nach Noll.

Zu 3 g extrahierter Buchenrinde wurden 5 ccm frisch dest. Dimethylanilin gegeben. Das Gemisch wurde mit 30 ccm 78-proz. Schwefelsäure übergossen und verrührt. Nach etwa 5 Min. wurde in 200 ccm heißes Wasser eingetragen und 5 Min. gekocht. Vom Rückstand wurde abfiltriert und das Ungelöste bei 90° im Trockenschrank getrocknet. Rückstand: 0.97 g (32.2 %).

2. Ansatz: 3 g extrahierte Buchenrinde. Rückstand: 1.02 g (34 %).

0.0377 g Sbst.: 8.77 ccm n_{10} -Thiosulfat.

Gef. OCH_3 12.05 %.

Aufschluß der extrahierten Buchenrinde nach Willstätter-Zechmeister.

100 g extrahierte Buchenrinde wurden mit 2 l 43-proz. Salzsäure (d 1.21) mechanisch verrührt. Nach $3\frac{1}{2}$ Stdn. wurden unter Rühren 750 g Eis langsam zugegeben. Nach weiterem 18-stdg. Stehenlassen wurde nochmals mit 750 ccm Wasser versetzt. Vom Rückstand wurde durch ein Baumwolltuch abfiltriert und mit verd. Salzsäure (1:1) nachgewaschen. Danach wurde mit 4 l Wasser aufgekocht und vorsichtig mit Soda neutralisiert. Nach dem Abfiltrieren wurde mit Wasser mehrere Male aufgekocht bis im Filtrat kein Chlor mehr nachzuweisen war. Rückstand: 36.15 g (36.15 %).

2. Ansatz: 100 g extrahierte Buchenrinde. Rückstand: 37.1 g (37.1 %).

4.815 mg Sbst.: 9.770 mg CO_2 , 2.640 mg H_2O . — 0.0115 g Sbst.: 2.37 ccm n_{10} -Thiosulfat.

Gef. C 57.02, H 6.32, OCH_3 10.7.

Darstellung von Cuproxam-Lignin nach Freudenberg.

100 g extrahierte Buchenrinde wurden in 100 ccm Wasser aufgeschlämmt und 24 Stdn. in einer Kugelmühle gemahlen. Danach wurde vom Wasser abzentrifugiert, der Rückstand in 5 l 4-proz. Natronlauge eingetragen und nach 24 Stdn. vom Rückstand abgeschleudert. Die Behandlung mit 4-proz. Natronlauge wurde noch 3-mal wiederholt. Der Rückstand wurde sodann mit verd. Schwefelsäure neutralisiert, mit 1-proz. Schwefelsäure ausgewaschen und in 1.6 l dieser Säure 4 Stdn. mit Wasserdampf gekocht. Die ausgewaschene und abgepreßte Masse wurde in 0.8 l Schweizers Lösung eingetragen und bei einer Temperatur unter +5° während eines Tages gerührt. Wiederum wurde abgeschleudert, der Rückstand nochmals mit Schweizers Lösung aufgerührt, abgeschleudert und noch 2-mal mit 25-proz. Ammoniaklösung behandelt. Schließlich wurde mit Wasser behandelt, abgeschleudert und mit verd. Schwefelsäure neutralisiert. Die angesäuerte Masse wurde 4 Stdn. in 1-proz. Schwefelsäure gekocht, abgesaugt und noch 3-mal wie oben beschrieben mit Schweizers Lösung behandelt. Der gut mit Wasser ausgewaschene Rückstand wurde im Trockenschrank bei 90° getrocknet. Rückstand 17.7 g (17.7 %).

2. Ansatz 100 g extrahierte Buchenrinde. Rückstand 18 g (18 %).

5.568 mg Sbst.: 11.27 mg CO₂, 2.890 mg H₂O. — 0.0124 g Sbst.: 3.71 ccm n/10-Thiosulfat.

Gef. C 55.21, H 5.81, OCH₃ 15.45.

Oxydation der mit Alkohol extrahierten Buchenrinde mit Nitrobenzol (nach Freudenberg).

56 g extrahierte Buchenrinde wurden mit 600 ccm 2-n. Lauge aufgeschlämmt und mit 35 ccm Nitrobenzol versetzt. Nach einer Anheizzeit von 45 Min. wurde 3 Stdn. bei 160° im Autoklaven intensiv geschüttelt. Nach dieser Zeit wurden Nitrobenzol und Anilin mit Wasserdampf abgeblasen, die so erhaltene Lösung filtriert und der Rückstand mit Lauge ausgewaschen. Das Filtrat wurde gegen Lackmus genau neutralisiert, mit wenig Natriumbicarbonat versetzt und mit Benzol bei 200—300 mm 24 Stdn. extrahiert. Die Benzol-Lösung wurde im Vak. eingengt. Rückstand: 7.5 g. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und die äther. Lösung 10—20 Min. mit 200 ccm eines Gemisches gleicher Teile Wasser und gesättigter Natriumbisulfatlösung geschüttelt. Die Bisulfatlösung wurde abgegossen und die äther. Lösung nochmals mit 50 ccm Wasser und 50 ccm Bisulfatlösung behandelt. Die vereinigten Bisulfatlösungen wurden mit etwa 200 ccm reinem Äther geschüttelt und durch Erwärmen mit 150 ccm verd. Schwefelsäure (bestehend aus 3 Volumen konz. Schwefelsäure und 5 Volumen Wasser) auf 100 ccm Bisulfatlösung zerlegt. Nun wurde 4-mal mit je 500 ccm Äther ausgeschüttelt und der Äther bei höchstens 50—60° Badtemperatur, zuletzt bei Zimmertemperatur verdunstet. Der Rückstand betrug nach dem Trocknen über Schwefelsäure 3.0 g. Zur Reinigung wurde er bei 75° sublimiert. Schmp. 81°. *p*-Nitrophenylhydrazon 227°; Mischschmelzpunkt mit Vanillin-*p*-nitrophenylhydrazon, das aus käuflichem Vanillin hergestellt war, zeigte keine Erniedrigung.

4.490 mg Sbst.: 10.455 mg CO₂, 2.250 mg H₂O.

C₉H₈O₅. Ber. C 63.2, H 5.26. Gef. C 63.45, H 5.60.

15 g Willstätter-Lignin ergaben nach Oxydation mit Nitrobenzol 1.5 g und 15 g Cuproxam-Lignin 2.5 g Rohvanillin.

Gerbstoffanalyse nach der internationalen Methode⁵⁾.

Gemäß den Vorschriften, die nach den Beschlüssen der Baseler Konferenz vom September 1931 ausgearbeitet sind, wurde bei der quantitativen Untersuchung der Gerbstoffe vorgegangen und aus 35.29 g Rinde 2 l Gerbstofflösung hergestellt. Zur Bestimmung der Nichtgerbstoffe wurden 100 ccm der Analysenlösung zu etwa 6.25 g chromiertem Hautpulver zugegeben und 10 Min. in einem Schüttelapparat mit einer Umdrehungszahl von 50—65 pro Minute geschüttelt.

1. Ansatz: Gesamttrockensubstanz aus 100 ccm Analysenflüssigkeit: 228.0 mg, Nichtgerbstoffe in 100 ccm Analysenflüssigkeit: 220.8 mg, Gerbstoffe: 7.2 mg (3.16%).

2. Ansatz: Gesamttrockensubstanz aus 100 ccm Analysenflüssigkeit: 226.5 mg, Nichtgerbstoffe in 100 ccm Analysenflüssigkeit: 219.5 mg, Gerbstoffe: 7.0 mg (3.19%).

Extraktion der Buchenrinde mit Wasser.

1000 g Buchenrinde wurden, so wie sie aus dem Walde kamen, zerkleinert, in einer Mühle fein gemahlen, gesiebt und mehrere Tage unter Rühren mit Wasser extrahiert. Vom Unlöslichen wurde abfiltriert und das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft. Rückstand: 91.4 g (9.14%).

7.3 mg Sbst.: 0.95 ccm n_{10} -Thiosulfat.

Gef. OCH, 6.65.

37 g Wasserextrakt ergaben nach Oxydation mit Nitrobenzol 2 g Rohvanillin.

Hydrolyse des Wasserauszuges.

12 g Wasserextrakt der Rinde wurden mit 200 ccm 20-proz. Schwefelsäure mehrere Tage gerührt und nach dieser Zeit vom Rückstand abfiltriert und mehrmals mit Wasser ausgewaschen. Der unlösliche rote Rückstand (Gerbstoffrote) betrug 7 g (58.3%). Asche: 0.82%.

0.0466 g Sbst.: 9.4 ccm n_{10} -Thiosulfat.

Gef. OCH, 10.42.

Die vereinigten Filtrate und Waschwässer wurden mit Bleicarbonat neutralisiert, filtriert und in das klare Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach dem Filtrieren wurden die Filtrate im Vak. bei 45° eingedampft. Rückstand: 4 g (33.3%).

6 g Gerbstoffrote wurden wie oben mit Nitrobenzol oxydiert und 0.05 g Rohvanillin erhalten.

⁵⁾ Gerbereichemisches Taschenbuch, 3. Aufl., Dresden-Leipzig 1932.