

44. Eberhard Clotofski, Horst Weikert und Hans Nick: Zur Kenntnis der Buchenrinde (*Fagus silvatica*), I. Mitteilung.

[Aus d. Organ.-Chem. Institut d. Techn. Hochschule, Berlin-Charlottenburg.]

(Eingegangen am 14. Januar 1941.)

Die chemische Erforschung der Buchenrinde ist bisher stark vernachlässigt worden. Die ersten Literaturangaben stammen aus der Mitte des vorigen Jahrhunderts. Braconnot und Lepage¹⁾ isolierten eine nicht näher identifizierte pulvrige Substanz, die sie als Pectin bezeichneten. Hanausek und Ebermeyer²⁾ ermittelten den Gerbstoffgehalt der Rinde zu 3—4%. In neuerer Zeit berichtet Gärtner³⁾, daß die Rinde folgende Stoffe enthält: Cerylalkohol, der wahrscheinlich mit Arachinsäure verestert ist, ein Paraffin, ein Fett $C_{69}H_{88}O_2$, Schmp. 205°, Phytosterin, Schmp. 135°, Stearinsäure, wenig Harzsäure, einen Körper vom Schmp. 248°, Phlobaphene und Gerbstoffe. Ferner sind die Arbeiten von O. v. Lippmann⁴⁾ zu erwähnen, der unter gewissen Umständen Vanillin-Glykosid in der Buchenrinde fand und die Arbeiten von E. Schmidt, Yuan-Chi Tang und Jandebaur⁵⁾, die über die Darstellung der Skelettsubstanz inkrustierter Zellwände berichten.

Der bei der Untersuchung einzuschlagende Weg ist im wesentlichen vorgezeichnet: Erstens müssen die aus der lufttrocknen Rinde extrahierten Stoffe untersucht werden, und zweitens ist der nach Behandlung mit Lösungsmitteln zurückbleibende Anteil der Rinde auf Kohlenhydrate sowie auf Lignin zu untersuchen.

Die Rinde wurde, so wie sie aus dem Wald kam (Krampnitz bei Potsdam), staubfein gemahlen.

Um flüchtige Bestandteile abzutrennen, wurde mit gewöhnlichem, bei 365° überhitztem Wasserdampf und schließlich mit Wasserdampf unter vermindertem Druck destilliert. Bei Verwendung von gewöhnlichem Wasserdampf sowie von Wasserdampf unter vermindertem Druck konnten nach dem Ausäthern des Destillats keine ätherlöslichen Anteile erhalten werden, trotzdem ein Geruch nach ätherischen Ölen wahrgenommen wurde. Bei überhitztem Wasserdampf ging eine pechartige, gelbe Substanz über, die aber durch Zersetzung der durch die Wärme stark angegriffenen Rinde herühren dürfte.

Extraktionen mit organischen Lösungsmitteln ergaben, berechnet auf lufttrockne Rinde, für Alkohol (etwa 9.2%), Aceton (7.6%), Dioxan (12.8%) und Methanol (12.2%) die günstigsten Ausbeuten. Benzol, Benzin, Essigester, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ergaben bedeutend geringere Mengen an Extrakt.

Um eine weitere Aufteilung zu erzielen, wurde einmal nacheinander mit Wasser, Petroläther, Äther und Methanol extrahiert und das andere Mal der Methanolextrakt mit Petroläther und Äther ausgezogen. Zuletzt wurde schließlich die Rinde zunächst mit Petroläther, dann mit Äther, Methanol und Wasser behandelt.

Tafel.

Nr.	Wasser	Methanol	Petroläther	Äther	Methanol	Wasser
1	9.7 %	—	0.84 %	1.16 %	2.3 %	—
2	—	13.0 %	0.73 %	0.91 %	—	—
3	—	—	2.04 %	1.96 %	9.5 %	3.2 %

Aus der Tafel ist ersichtlich, daß keinerlei Analogien auftraten und daß eine Änderung in der Reihenfolge der Extraktionsmittel andere Ergebnisse zur Folge hat. Eine Trennung auf diese Weise schien daher nicht von Vorteil zu sein.

¹⁾ Ann. Chim. 50, 376 [1860]; Journ. Pharmac. Chim. 12, 1819 [1847].

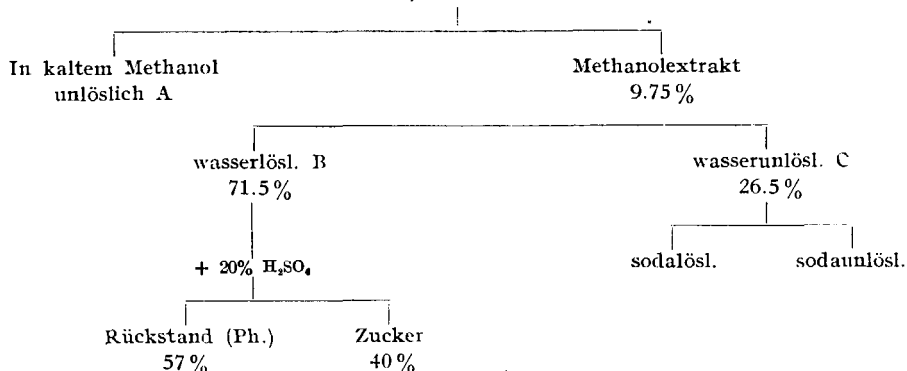
²⁾ Czapek, Biochemie, Bd. 3, S. 510 [1921]. ³⁾ Monatsh. Chem. 47, 151 [1926].

⁴⁾ B. 60, 161 [1927]. ⁵⁾ Cellulosechem. 12, 201 [1931].

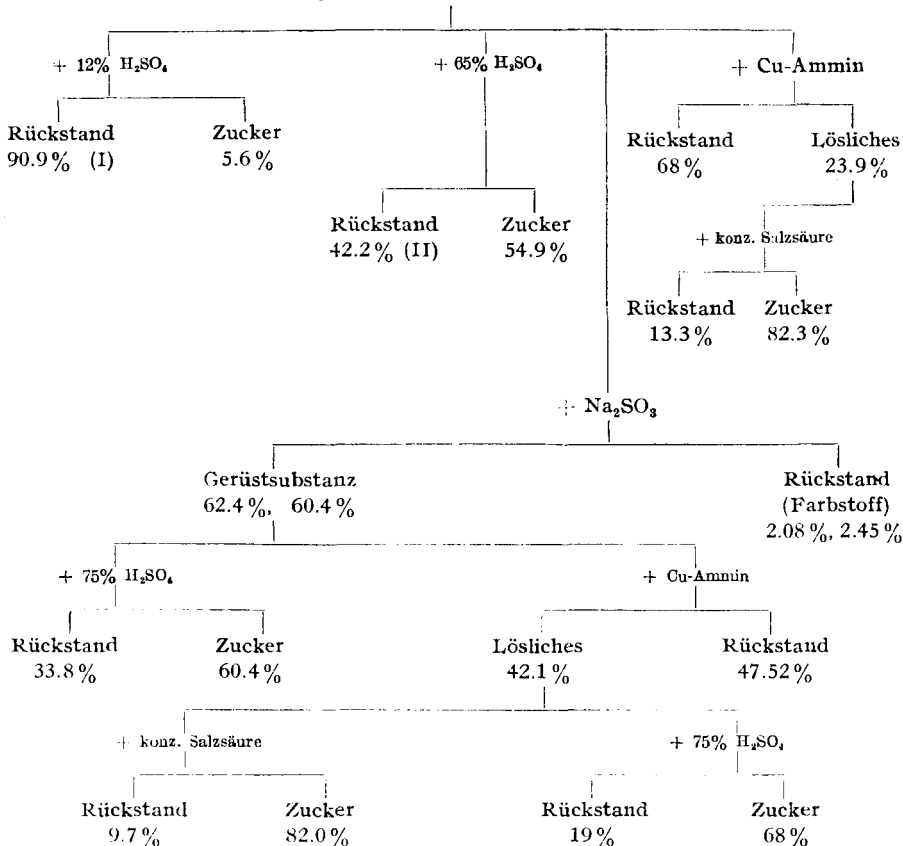
Der Arbeitsplan des in der vorliegenden Arbeit eingeschlagenen Weges sei der Übersicht wegen im folgenden skizziert.

Buchenrinde: a) Extrakt, b) Extrahierte Buchenrinde.

a) Extrakt



b) Extrahierte Buchenrinde.



Die Rinde wurde mit Methanol extrahiert und der Methanolextrakt nach dem Erkalten filtriert (Rückstand A), das Filtrat eingedunstet und der dann erhaltene Extrakt in einen wasserlöslichen Anteil B (71.5%) und einen wasserunlöslichen Anteil C (26.5%) aufgeteilt.

Der in kaltem Methanol unlösliche Anteil A bestand aus einem Paraffin vom Schmp. 63—65° und einem Wachs. Als Komponente des Wachses konnte nach dem Verseifen und Destillieren im Vak. ein Alkohol $C_{20}H_{42}O$ vom Schmp. 73° erhalten werden. Es dürfte sich hierbei um Arachin- bzw. Eikosylalkohol handeln. Die Säureanteile wurden über die Bleisalze gereinigt und ebenfalls im Vak. destilliert. Das Destillat hatte den Schmp. 56—57° und die Zusammensetzung $C_{20}H_{42}O_2$.

Der wasserlösliche Anteil B stellte ein stark hygroskopisches Produkt dar. Er war ebenfalls löslich in Methanol und reduzierte stark Fehlingsche Lösung. Bleiacetat wurde gefällt und Gelatine-Lösung getrübt, so daß anzunehmen ist, daß hier gerbstoffähnliche Substanzen vorlagen.

Nach Hydrolyse mit 20-proz. Schwefelsäure wurden 40% an Kohlenhydraten und 57% eines rötlichen Pulvers, vermutlich phlobaphenartiger Natur (Ph), erhalten.

Der Kohlenhydratanteil vergäerte stark, lieferte ein Phenylosazon vom Schmp. 205° und ergab Ketosereaktionen. In diesem Anteil waren weder Galaktose noch Pentosane vorhanden.

Der phlobaphenartige Körper ergab schwach saure Reaktion. Nach dem Acetylieren konnte eine Aufnahme von 32% Acetyl bestimmt werden. Oxydationen mit Ozon und Kaliumpermanganat sowie Alkalischmelzen lieferten bisher keine befriedigenden Ergebnisse. Die Selen-Dehydrierung ergab eine salbenartige, weiße Masse, die unter der UV-Lampe bläuliche Fluoreszenz zeigte. Wegen der geringen Ausbeute gelang es nicht, einen einwandfreien Schmelzpunkt zu nehmen. Es dürfte sich hier um einen mehrringigen aromatischen Kohlenwasserstoff handeln.

Der wasserunlösliche Anteil C ergab beim Zerlegen mit Soda im soda-löslichen Anteil ein Gemisch freier Fettsäuren mit hohem Kohlenstoffgehalt sowie Harzsäuren. Die Verseifung zeigte, daß geringe Mengen von Paraffin und Wachsalkoholen vorlagen. Aus Methanol konnte ein nicht einheitlicher Stoff von dem Schmp. 69—72° isoliert werden. Eine weitere Trennung war wegen der geringen Menge und der nahen Verwandtschaft der Stoffe bisher erfolglos.

Im sodaunlöslichen Anteil wurde durch Verseifung ein Alkohol vom Schmp. 72.5—73° (vermutlich Arachinalkohol), Hessches Phytosterin, Schmp. 132°, sowie ein Körper vom Schmp. 225—227°, der die Cholesterinreaktion gab, erhalten. Der saure Anteil lieferte nach Destillation im Vak. eine in weißen Blättchen kristallisierende Säure $C_{24}H_{48}O_2$ vom Schmp. 70—71° sowie Harzsäure. Durch Titration wurde das Molekulargewicht um 400 liegend gefunden. Vielleicht lag hier Carnaubasäure vor.

Die durch Lösungsmittel völlig erschöpfte Buchenrinde wurde einer Hydrolyse mit 12-proz. Schwefelsäure und dann mit 65-proz. Schwefelsäure unterworfen. Die weniger konzentrierte Schwefelsäure ergab einen Rückstand von 90.9% (I) und die konzentrierte von 42.2% (II). Der Methoxylgehalt des Rückstandes II stieg auf 12.32%. Nach dem Aufarbeiten der Säurelösungen

ergab die Untersuchung des ersten Zuckeranteils 16.58% Gesamtpentosan. Hexosen konnten nicht identifiziert werden. Die Zucker der zweiten Hydrolyse waren vergärbar. Es wurde ein Phenylsazon vom Schmp. 203° erhalten und so das Vorliegen von Glucose, Mannose bzw. Fructose wahrscheinlich gemacht und die Abwesenheit von Galaktose festgestellt. Gesamtpentosangehalt 28.7%.

Durch Behandeln mit Schweizers Reagens und Ausfällen mit verd. Schwefelsäure konnten 23.9% Kupferamminlösliches aus der extrahierten Buchenrinde erhalten werden. Ungelöst blieben 68%. Nach Auswaschen und Trennung stellte der kupferamminlösliche Anteil einen spröden, glasartigen Stoff dar. Dieser wurde mit konz. Salzsäure hydrolysiert. 82.3% gingen in Lösung. Gesamtpentosangehalt 25.8%. Vergärungsproben verliefen negativ. Es gelang nicht, einen bekannten Zucker zu identifizieren.

Es wurde nun ein Weg zur Aufschließung der Gerüstsubstanz eingeschlagen, den E. Lehmann und Mitarbeiter⁶⁾ bei ihren Untersuchungen über das Grundskelett der Kiefernborke beschrieben haben. Bei Kochung der extrahierten Buchenrinde mit Natriumsulfit-Lösung unter Druck wurde ein Rückstand von 60% erhalten. Etwa 40% waren bei dieser Behandlung wasserlöslich geworden. Es dürfte sich bei diesem Anteil um sulfitierte phlobaphenartige Körper handeln. Die Analyse des Rückstandes deutet wieder auf einen kohlenhydratähnlichen Stoff hin. Zur weiteren Aufarbeitung wurde er mit 75-proz. Schwefelsäure verzuckert und mit Schweizers Reagens behandelt. Die Hydrolyse mit Schwefelsäure ergab 60.4% Zucker und 33.8% Rückstand. Gesamtpentosangehalt 17.13%. Die Zucker waren nur schwach vergärbar und gaben nur ein Phenylsazon vom Schmp. 197°. Galaktose ließ sich nicht identifizieren.

Mit Schweizers Reagens wurden 42.1% Kupferamminlösliches erhalten (Rückstand 47.52%). Bei Hydrolyse mit konz. Salzsäure konnten 82%, bei Hydrolyse mit 75-proz. Schwefelsäure nur 68% aufgeschlossen werden. Glucose bzw. Mannose, Fructose, Galaktose und Xylose konnten nicht isoliert werden.

Auf Grund vorliegender Untersuchungen sind Aussagen über den Aufbau der Gerüstsubstanz verfrüht. Es kann nur angenommen werden, daß es sich um polysaccharidähnliche Substanzen handelt. Weitere Untersuchungen, die demnächst mitgeteilt werden, sind im Gange.

Beschreibung der Versuche.

Die Buchenrinde, die 9.6% Feuchtigkeit und 2.27% Aschengehalt besaß, wurde in einer Schlagmühle vorgemahlen und in einer Vibratormschwingmühle staubfein nachgemahlen.

4.928 mg Sbst.: 8.980 mg CO₂, 2.720 mg H₂O. — 0.2381 g Sbst.: 0.0915 g AgJ.
Gef. C 49.72, H 6.18, OCH₃ 5.53.

Die Methanol-Extraktionen wurden in einem Soxhlet-Apparat durchgeführt (Ansätze mit je 25 g Rinde), größere Ansätze (etwa 2—3 kg) wurden in einem elektrisch geheizten Soxhlet-Apparat extrahiert.

⁶⁾ B. 72, 1003 [1939].

Nach etwa 30—35 Stdn. wurde der erkaltete Methanolextrakt filtriert. Auf dem Filter verblieb ein grünlichbrauner Rückstand A. Die dunkelbraune Methanol-Lösung wurde zur Trockne eingedampft. Rückstand 245 g (aus 2.52 kg 9.75%); rotbraunes Pulver; SZ. 100.3; VZ. 202; EZ. 101.7. Unter mechanischem Rühren wurde dieses mit kaltem Wasser erschöpfend ausgezogen. Die rotbraune Wasseremulsion ergab nach dem Eindunsten und Trocknen 175 g = 71.5% Substanz. Rückstand 65 g = 26.5%.

Aufarbeitung des in kaltem Methanol unlöslichen Anteils A.

Der in der Kälte aus der Methanol-Lösung ausgefallene Niederschlag wurde im Soxhlet mit Methanol extrahiert, um ihn von der mitgerissenen Rinde oder anderen Verunreinigungen zu befreien. Mit 2-n. methylalkohol. Kalilauge wurde 6 Stdn. verseift, nach Abdestillieren des Alkohols mit Wasser aufgenommen und im Scheidetrichter erschöpfend ausgeäthert. An der Trennungsschicht bildete sich ein schwerlösliches Kalisalz als weißer, flockiger Niederschlag. Die alkalische Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert.

Der Ätherextrakt wurde in heißem Eisessig gelöst, ungelöstes Paraffin mit dem Spatel mechanisch entfernt und aus Eisessig, Petroläther und Essigester umkrystallisiert.

0.0045 g Sbst.: 14.083 mg CO₂, 6.093 mg H₂O.

Gef. C 85.35, H 15.15.

Der in Eisessig lösliche Anteil wurde im Vak. destilliert (Sdp.₂ 200—235°). Das Destillat hatte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aceton und Benzol den Schmp. 73°.

0.0046 g Sbst.: 13.585 mg CO₂, 5.790 mg H₂O.

C₂₀H₄₄O. Ber. C 80.45, H 14.16. Gef. C 80.54, H 14.08.

Der weiße flockige Niederschlag wurde in Eisessig gelöst und vom Paraffin befreit. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol lag der Schmp. bei 60°. Nach der Reinigung über die Bleisalze und Destillation (Sdp.₃ 125—130°) wurden ein Destillat und ein Sublimat erhalten, die beide in weißen Blättchen auskrystallisierten. Sublimat Schmp. 57—58°, Destillat Schmp. 56—57° (Sintern bei 55.5°).

0.05337 g Sbst.: 15.090 mg CO₂, 6.130 mg H₂O.

C₂₀H₄₂O₂. Ber. C 76.92, H 12.82. Gef. C 77.36, H 12.89.

Im sauren Anteil war nur wenig enthalten. Nach Destillation im Vak. konnten nur Spuren eines Destillats erhalten werden, welches selbst nach öfterem Umkrystallisieren aus Methanol keinen bestimmten Schmelzpunkt zeigte.

Aufarbeitung des Methanolextrakts.

Hydrolyse des wasserlöslichen Anteils B mit 20-proz. Schwefelsäure.

150 g wurden mit 3000 ccm 20-proz. Schwefelsäure mehrere Tage gerührt. Danach wurde vom Rückstand abgeschleudert und das Ungelöste mit Wasser schwefelsäurefrei gewaschen. Der Rückstand (Ph) stellte ein rotes Pulver

dar. Ausb. 86 g (57%). SZ. 32.6. In Methanol und Pyridin war er leicht löslich, schwach löslich in Aceton und Benzol, unlöslich in Wasser, Chloroform, Essigester und Äther. SZ. 32.6.

3.870 mg Sbst.: 8.320 mg CO₂, 1.715 mg H₂O. — 2.68 mg Sbst.: 0.63 ccm *n*₁₀-Thiosulfat.

Gef. C 58.63, H 4.95, OCH₃ 12.4.

Die vereinigten Filtrate wurden mit Bleicarbonat neutralisiert und filtriert. In das klare Filtrat wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, vom Bleisulfid abgetrennt und das Filtrat im Vak. eingengt. Rückstand 60.1 g (40%).

Bei der Pentosan-Bestimmung mit 12-proz. Salzsäure konnte mit Barbitursäure kein Niederschlag erhalten werden⁷⁾. Phenylsazon Schmp. 205°, *c*-Toluyhydrazon konnte nicht dargestellt werden. Ketosereaktion nach Selivanoff-Weehuizen. Starke Vergärung.

Acetylierung des Rückstandes Ph (roter Körper): 1 g Ph wurde mit 20 ccm Pyridin, 10 ccm Eisessig und 10 ccm Essigsäureanhydrid 6 Stdn. bei 140° am Rückflußkühler gerührt. Nach dieser Zeit wurde die heiße Lösung auf Eis gegossen und der hellgelbe Niederschlag nach 24 Stdn. mit der Zentrifuge abgeschleudert und mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen im Vak. 1.1 g.

0.2924 g Sbst. verbr. *n*₁₀-NaOH 20.7 ccm. — Acetylgeh. 32%.

Selen-Dehydrierung von Ph: 0.2 g Ph wurden mit 0.2 g Selen mehrere Stdn. im Bombenrohr auf 300—400° erwärmt. Nach dem Öffnen des Bombenrohrs trat ein starker Geruch nach Selenwasserstoff auf. Der Rückstand wurde mit heißem Äther ausgezogen. Nach dem Einengen blieben geringe Spuren (etwa 0.05 g) öligler Tropfen zurück, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren salbenartig erstarrten. Unter der UV-Lampe starke bläuliche Fluoreszenz.

4.240 mg Sbst.: 13.065 mg CO₂, 5.010 mg H₂O.

Gef. C 84.04, H 13.22.

Aufarbeitung des wasserunlöslichen Anteiles C.

Der wasserlösliche Anteil wurde fein gepulvert und bei Wasserbadtemperatur mit 10-proz. Soda-Lösung behandelt. Der sodalösliche Anteil wurde mit verd. H₂SO₄ angesäuert und der Niederschlag abgeschleudert. Mit Äther wurden aus diesem Anteil die ätherunlöslichen Harzsäuren abgetrennt. Der ätherlösliche Anteil stellte eine salbenartige dunkelgrüne Masse dar, die verseift und ausgeäthert wurde. Im neutralen Anteil waren Spuren von Paraffin und Wachsalkohol zugegen. Der alkalische Anteil wurde angesäuert, ausgeäthert und aus Methanol umkrystallisiert. Schmp. 69—72°. Eine weitere Aufarbeitung war wegen der geringen Substanzmengen bisher erfolglos.

Der sodaunlösliche Anteil wurde mit 2-n. methylalkoholischer Kalilauge verseift und ein alkalischer und ein saurer Anteil sowie ein brauner Niederschlag erhalten. Der letztgenannte war vermutlich eine Harzsäure. Der alkalische Anteil hatte einen charakteristischen Geruch und ergab ein Destillat

⁷⁾ Die Pentosan-Bestimmungen wurden nach der Angabe von Peter, Thaler u. Täufel, „Handbuch des Lebensmittelchemikers“ (1935) ausgeführt.

(Sdp.₁₋₂ 200—235°), das durch Behandeln mit Aceton drei weitere Fraktionen lieferte. Leicht löslich in Aceton war ein Wachsalkohol vom Schmp. 72.5—73°, der mit Arachinalkohol identisch war, Mischschmp. 73°. Der in Aceton schwerlösliche Stoff wurde durch Umkrystallisieren in Methanol in einen in Blättchen krystallisierenden Körper Schmp. 132° (Reaktion nach Hess-Salkowski), und einen in langen Nadeln krystallisierenden Stoff, Schmp. 225—227° aufgeteilt. Der letztgenannte ergab die Cholestolreaktion und dürfte mit dem von Gärtner³⁾ schon beschriebenen identisch sein.

Der saure Anteil stellte eine grüne dicksalbige Masse dar. Es wurde im Vak. destilliert (Sdp.₂₋₃ 190—198°) und das Destillat aus Eisessig und Methanol umkrystallisiert. Schmp. 70—71°. Es lag nahe, die vorliegende Verbindung als Stearinsäure anzusprechen, jedoch ergab ein Mischschmp. mit Stearinsäure (Kahlbaum) (60—65°) Erniedrigung. Durch Titration wurde das Mol.-Gew. um 400 liegend aufgefunden (Carnaubasäure?).

0.0056 mg Subst.: 16.395 mg CO₂, 6.407 mg H₂O.

C₂₄H₄₈O₂. Ber. C 80.0, H 13.05. Gef. C 79.85, H 12.80.

Aufarbeitung der extrahierten Buchenrinde.

Die Buchenrinde hatte nach der Extraktion eine gelblich-braune Färbung, Feuchtigkeit 9.2%, Asche 3.42%.

5.126 mg Subst.: 8.460 mg CO₂, 2.850 mg H₂O. — 3.063 mg Subst.: 0.040 ccm N (21°, 766 mm). — 0.02145 g Subst.: 2.54 ccm *n*₁₀-Thiosulfat.

Gef. C 46.08, H 6.37, N 1.528, OCH₃ 6.13.

Hydrolyse der extrahierten Buchenrinde mit 12-proz. Schwefelsäure: 250 g extrahierte Buchenrinde wurden mit 2500 ccm 12-proz. Schwefelsäure 14 Stdn. in einem Filtrierstutzen gerührt. Nach 34 Stdn. wurde vom Ungelösten abgeschleudert und mit destilliertem Wasser ausgewaschen, bis im Filtrat keine Schwefelsäure nachzuweisen war. Rückstand 208.3 g (90.9%). Schwefelfrei.

0.0129 g Subst.: 1.91 ccm *n*₁₀-Thiosulfat.

Gef. OCH₃ 6.78.

Die Filtrate wurden mit dem Waschwasser vereinigt und mit Bleicarbonat neutralisiert. Überschüssiges Blei wurde mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Filtrat im Vak. bei 65—66° eingedampft. Rückstand 15.57 g (5.6%). Starke Reduktion von Fehlingscher Lösung.

Pentosan-Bestimmung: 0.0549 g Subst.: Nd. 0.1059 g, L 285 ccm, Furfurol 0.059 g, Pentosane 16.58%.

Keine Vergärung. Phenylsazon sowie *o*-Toluyldiazon konnten nicht erhalten werden.

Hydrolyse mit 65-proz. Schwefelsäure: 250 g extrahierte Buchenrinde wurden mit 2500 ccm 65-proz. Schwefelsäure 15 Stdn. in einer Kugelmühle im Umlauf gehalten. Nach 240 Stdn. wurde vom Unlöslichen abgeschleudert und wie oben aufgearbeitet. Rückstand (II) 105.01 g = 42.2%. Aschengehalt 1.66%.

4.961 mg Subst.: 9.470 mg CO₂, 2.740 mg H₂O. — 4.197 mg Subst.: 0.040 ccm N (23.5°, 766 mm). — 0.3829 g Subst.: 0.0227 g BaSO₄. — 0.02388 g Subst.: 5.7 ccm *n*₁₀-Thiosulfat.

Gef. C 52.92, H 6.28, N 1.106, S 0.818, OCH₃ 12.32.

Die Aufarbeitung der Filtrate lieferte 126.8 g (54%) Zucker.

Pentosan-Bestimmung: 0.8459 g Sbst.: Nd 0.1780 g, L 299 ccm, Furfurol 0.846 g, Pentosane 28.7 %.

Die Zucker ließen sich vergären und gaben ein Phenylsazon, Schmp. 204—205°.

4.065 mg Sbst.: 8.94 mg CO₂, 2.345 mg H₂O. — 4.820 mg Sbst.: 0.6983 ccm N (25°, 717 mm).

C₁₈H₂₂O₄N₄. Ber. C 60.4, H 6.14, N 15.65. Gef. C 59.98, H 6.45, N 15.66.

Ketosereaktion nach Selivanoff-Weehuizen, Bertrandsche Reaktion auf Xylose und Rhamnose verliefen negativ. *o*-Toluyldiazon konnte nicht erhalten werden.

Aufschluß der extrahierten Rinde mit Schweizers Reagens.

100 g extrahierte Rinde wurden mit 800 ccm Kupferammin-Lösung 18 Stdn. in einer Pulverflasche geschüttelt. Nach dieser Zeit wurde abgeschleudert und der Rückstand nochmals mit 800 ccm Kupferammin-Lösung versetzt und weitere 13 Stdn. geschüttelt. Das Lösen in Kupferammin wurde solange fortgesetzt, bis nach Abschleudern und Ansäuern der Lösung kein Niederschlag mehr auftrat. Unlöslicher Rückstand nach dem Waschen mit Wasser 65.3 g (68%). Die abgeschleuderten Kupferammin-Lösungen, insgesamt 1200 ccm, wurden vereinigt und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert und mit Wasser schwefelsäurefrei ausgewaschen. Kupferamminlösliches: 23.53 g (23.9%). Der Rückstand stellte eine schwarzbraune, glasartige, sehr harte Masse dar. Aschengehalt 0.42%.

5.697 mg Sbst.: 8.754 mg CO₂, 3.80 mg H₂O, C 42.28, H 6.7.

Hydrolyse des kupferamminlöslichen Anteiles mit konz. Salzsäure: 8.7 g wurden mit 200 ccm konz. Salzsäure versetzt und in das Gemisch 45 Stdn. ein Strom von trockenem Chlorwasserstoff unter Eiskühlung eingeleitet. Der Rückstand wurde abgeschleudert und salzsäurefrei gewaschen. 1.1 g (13.3%) schwarzer, sehr harter Stoff. Aschengehalt 0.01%. Die abgeschleuderte klare Lösung wurde im Vak. bei 45—60° eingedampft: 6.5 g (82.3%) Rückstand von graugrüner Farbe; starke Reduktion von Fehlingscher Lösung.

Pentosan-Bestimmung: 0.208 g Sbst.: Nd 0.0809, L 260 ccm, Furfurol 0.0391 g, Pentosane 25.8%.

Ein Phenylhydrazon und *o*-Toluyldiazon wurden nicht erhalten. Keine Vergärung.

Aufschluß der extrahierten Rinde mit 10-proz. Natriumsulfitlösung.

200 g extrahierte Rinde wurden mit 1000 ccm 10-proz. Natriumsulfitlösung in einem Schüttelautoklaven auf 140° erhitzt. Anheizdauer etwa 1½ Stdn., Heizdauer auf etwa 140° 5 Stunden. Nach dem Erkalten wurde die Lösung abgeschleudert, der Rückstand in 4 l Wasser aufgeschlämmt und durch

ein Filtertuch abfiltriert. Nach mehrmaligem Auswaschen mit Wasser wurde er \pm a Vak. bei 45° über P_2O_5 getrocknet. Erhalten 116 g Gerüstsubstanz (62.4%). Aschengehalt 5.97%.

5.260 mg Sbst.: 8.55 mg CO_2 , 2.910 mg H_2O . — 0.0219 g Sbst.: 2.4 ccm n_{10} -Thio-sulfat.

Gef. C 47.06, H 6.57, OCH_3 5.665.

Die abgeschleuderte Lösung wurde mit den Waschwässern vereinigt, mit Salzsäure angesäuert und der Niederschlag abfiltriert. Nach Trocknen im Vak. 3.65 g (2.08%).

Hydrolyse der Gerüstsubstanz mit 75-proz. Schwefelsäure: 50 g Gerüstsubstanz wurden mit 500 ccm 75-proz. Schwefelsäure in einer Kugelmühle 5 Stdn. in Umlauf gehalten und hierauf 48 Stdn. stehengelassen. Danach wurde wie oben aufgearbeitet. Rückstand 17.4 g (33.8%). Sehr harte schwarz aussehende Masse. Aschengehalt 3.61%.

0.0171 g Sbst.: 4.1 ccm n_{10} -Thiosulfat.

Gef. OCH_3 12.4.

Zucker: 29.6 g (60.4%). Fehlingsche Lösung wurde stark reduziert. Die Zucker zeigten nur eine sehr geringe Kohlendioxyd-Entwicklung bei Vergärproben. Durch Behandeln mit Phenylhydrazin wurde ein Phenylsazon vom Schmp. 197° erhalten.

Pentosan-Bestimmung: 0.194 g Sbst.: Nd 0.0571 g, I, 265 ccm, Furfurol 0.0281 g, Pentosane 17.13%.

Ketosereaktion und die Bertrandsche Reaktion auf Xylose und Rhamnose verliefen negativ. Ein o-Toluyldiazon wurde nicht erhalten.

Aufschluß der Gerüstsubstanz mit Kupferammin-Lösung: 50 g Gerüstsubstanz wurden mit 400 ccm Kupferammin-Lösung in einer Kugelmühle 37 Stdn. in Umlauf gehalten. Nach dieser Behandlung wurde vom Rückstand abgeschleudert und noch einmal mit 400 ccm Schweizers Reagens behandelt. Die wie oben aufgearbeitete Lösung ergab einen Rückstand von 23 g (47.52%) und einen durch Ausfällen mit Schwefelsäure erhaltenen kupferamminunlöslichen Teil von 22.3 g (42.1%).

5.323 mg Sbst.: 7.855 mg CO_2 , 3.160 mg H_2O .

Gef. C 40.53, H 6.69.

8.7 g Kupferamminunlösliches wurden mit konz. Salzsäure wie oben hydrolysiert. Rückstand 0.8 g (9.7%), Zucker 6.5 g (82%). Die Hydrolyse mit 75-proz. Schwefelsäure ergab für 10 g einen Rückstand von 1.9 g (19%) und an Zucker 6.8 g (68%).

Pentosan-Bestimmung: 0.1480 g Sbst.: Nd 0.0456 g, I, 260 ccm, Furfurol 0.2215 g, Pentosane 14.92%.

Die erhaltenen Zucker ließen sich nicht vergären und lieferten weder ein Phenylsazon oder ein o-Toluyldiazon, noch ließen sich Xylose und Rhamnose nach Bertrand nachweisen.