

übrigen Größen sind Lösungsmittelkonstanten, können also durch einmalige präzise Messungen an den *vorhandenen* Lösungsmitteln bestimmt werden (vgl. auch²).

Über den Ligningehalt von Hölzern.

(Kurze Mitteilung.)

Von

A. Wacek und D. Schroth.

Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie und dem Institut für Holzchemie der Technischen Hochschule Graz.

(Eingelangt am 14. Okt. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Okt. 1950.)

Bei Aufstellung einer genauen Methoxybilanz eines Tropenholzes (*Entandrophragma utile*) ergab sich, daß von den in 100 g atro Holz (entharzt) vorhandenen 6,5 g Methoxyl in den aus den verschiedenen Fraktionen gewonnenen Säureligninen nur zirka 5,5 g wiedergefunden wurden, rund 1 g Methoxyl also in den verschiedenen Mutterlaugen in Lösung blieb.

Daß nicht das gesamte Holzmethoxyl im Säurelignin erfaßt wird, ist schon wiederholt und von vielen Autoren bei verschiedenen Hölzern beobachtet worden. Das fehlende Methoxyl wurde bisher ligninfremden Substanzen (Pektin, methoxylierte Kohlehydrate) zugeschrieben.

Ein Methoxylanteil, der ebenfalls nicht im Säurelignin fällbar ist und der Größe nach dem obenerwähnten Fehlbetrag entspricht, verbleibt nun auch in der mittels der Natriumchloritmethode gewonnenen Holocellulose, bei der das Lignin quantitativ oder nahezu quantitativ entfernt sein soll. Es gelang uns, diesen Anteil zu isolieren¹. Er ist eine Säure, eine allem Anschein nach einheitliche Substanz von offenbar verhältnismäßig niedrigem Molekulargewicht und ist nach den Ergebnissen der Oxydation (Guajacyl- bzw. Syringylderivate) und nach dem Ultraviolettabsorptionsspektrum zweifellos den Ligninkörpern zuzurechnen. Er ähnelt in seinen Eigenschaften sehr dem von *E. Beckmann*, *O. Liesche* und *F. Lehmann*² aus Winterroggenstroh gewonnenen Alkalilignin, das auch von *R. O. Herzog* und *A. Hillmer*³ beschrieben und untersucht wurde. Ein analoger Körper konnte auch aus Fichtenholz isoliert werden. Auch in den Hydrolysaten der Säureligninbestimmungen konnte seine Anwesenheit teils durch das Ultraviolettabsorptionsspektrum festgestellt werden, teils konnte er daraus, allerdings noch nicht rein, isoliert werden.

¹ A. Wacek und D. Schroth, „Das Papier“, 1950 (im Druck).

² Biochem. Z. **139**, 491 (1923).

³ Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1602 (1929); **64**, 1288 (1931).

Aus diesen experimentellen Befunden ergeben sich für die Holz- bzw. Ligninchemie bedeutsame Folgerungen:

1. Es sind zwei sich verschieden verhaltende Anteile des nativen Lignins zu unterscheiden: Ein unter den üblichen Bedingungen *nicht* als Säurelignin fällbarer Anteil, den wir in Anlehnung an eine von *G. Jayme*⁴ vorgeschlagene Bezeichnung „Protolignin I“ und ein als Säurelignin fällbarer Anteil, den wir „Protolignin II“ nennen.

2. Der Begriff „Ligningehalt“ eines Holzes ist nicht mit dem Begriff, „Gehalt an Säurelignin“ zu identifizieren, auch unabhängig davon, daß das Säurelignin nicht mit dem nativen Lignin identisch ist. Als Kriterium für die Zugehörigkeit eines Holzbestandteiles zum Lignin muß vielmehr die maßgebliche Beteiligung von Guajacyl- bzw. Syringylkomponenten an seinem Aufbau betrachtet werden⁵. In diesem Sinne ist der Ligningehalt der Hölzer wesentlich höher als bisher angenommen, bei Fichtenholz z. B. rund 34⁰/₀.

3. Der gesamte Methoxylgehalt des Holzes wurde praktisch in den dem Lignin zuzuzählenden Substanzen wieder gefunden. Methoxylierte Kohlehydrate oder pektinartige Substanzen können, wenn sie überhaupt vorhanden sind, im Holz nur in ganz untergeordnetem Maße vorkommen.

Die große Ähnlichkeit des in Hölzern aufgefundenen Ligninkörpers in seinen Eigenschaften (Löslichkeit, Ultraviolettpektrum, anscheinend niederes Molekulargewicht) mit dem aus Winterroggenstroh, also einer Einjahrespflanze, gewonnenen Lignin ist möglicherweise auch vom Standpunkt der Biogenese interessant. Vielleicht ist das Protolignin I die Vorstufe des höher kondensierten Protolignins II und stammt aus jüngeren Vegetationsperioden⁶. Nach unseren Befunden ist das Protolignin I derjenige Anteil des Lignins, bei dem eine chemische Bindung an Kohlehydrate am wahrscheinlichsten ist, da er gegen oxydativen Angriff von Natriumchlorit am widerstandsfähigsten ist und sich, obwohl das isolierte Protolignin I in Alkohol leicht löslich ist, nicht mit Alkohol aus der Holocellulose eluieren läßt, wohl aber nach längerer Behandlung mit Alkali in Lösung geht, wobei vielleicht eine Verseifung mitspielen könnte.

Ausführlichere Mitteilungen finden sich in der Dissertation *D. Schroth*, Universität Graz 1950, sind teilweise im Druck¹ und werden in Kürze vervollständigt werden.

⁴ *G. Jayme* und *G. Hanke*, *Cellulosechemie* **21**, 127 (1943).

⁵ *A. Wacek*, *Exper.* **2**, 180 (1946).

⁶ Vgl. dazu: *A. Wacek*, *Schriftenreihe der Österr. Ges. f. Holzforschung* Nr. 2, 160 (1950).