

Über die papierchromatographische Trennung der monomeren Äthanolyseprodukte des Lignins.

I. Mitteilung.

Von

K. Kratzl und W. Schweers.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 25. Mai 1954.)

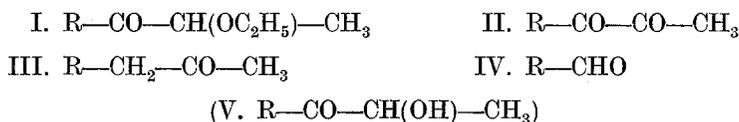
Um aus kleinen Mengen (3 bis 8 mg) Fichtenholz und aus anderem verholzten biologischen Material bzw. verschiedenen Ligninen (Nativlignin, Perjodatlignin, Salzsäurelignin, Ligninsulfosäure, Alkalilignin usw.) definierte Phenylpropankörper nachweisen zu können, wurde eine papierchromatographische Trennungsmethode der monomeren Äthanolysenprodukte („Hibbertsche Bausteine“) ausgearbeitet. Alle untersuchten Lignine ergaben bei der Äthanolyse die drei bekannten Phenylpropankörper und Vanillin. Im Äthanolysat des Holzes wurde das Vorhandensein von α -Oxypropiovanillon wahrscheinlich gemacht. Eine Diskussion der Ergebnisse schließt sich an.

Bei der Konstitutionsaufklärung des Lignins spielte die von *H. Hibbert*¹ und Mitarb. verwendete Äthanolyse eine wichtige Rolle. Es wurde dabei aus Holz durch milde chemische Einwirkung (Kochen mit 2- bis 3%iger absol. alkohol. Salzsäure) eine Reihe definierter monomolekularer Phenylpropankörper erhalten. Die Konstitution dieser Körper steht in engem Zusammenhang mit der Ansicht von *P. Klason* und *K. Freudenberg*, daß Lignin ein Polymeres sei, das sich vom Coniferylalkokol bzw. dessen höheren Oxydationsstufen ableitet. Bei der Äthanolyse von dicotylen Angiospermen wurden von *H. Hibbert*^{1, 2} neben den Äthanolyseprodukten

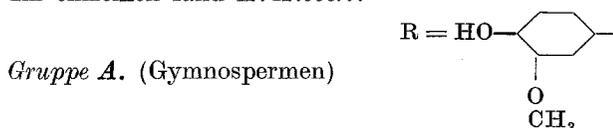
¹ *A. B. Cramer, M. J. Hunter und H. Hibbert, J. Amer. Chem. Soc. 61, 509 (1939).* — *L. Brickman, W. L. Hawkins und H. Hibbert, ibid. 62, 2149*

mit Guajacylgruppierung (Gruppe A) auch die analogen Syringylderivate (Gruppe B) gefunden. Die hauptsächlich in den Monocotyledonen vorkommende p-Oxygruppierung wurde in Form der entsprechenden analogen Derivate, deren Kern nur durch die p-Oxygruppe substituiert ist, bisher nicht aufgefunden (Gruppe C).

Bei den von *H. Hibbert* isolierten Substanzen handelt es sich um Phenylpropankomponenten von folgendem Typus:



Im einzelnen fand *H. Hibbert*:



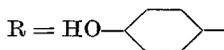
I. α -Äthoxypropiovanillon. II. Vanilloylacetyl. III. 1-(4-Oxy-3-methoxyphenyl)-2-propanon und IV. Vanillin*.



I. α -Äthoxypropiosyringon. II. Syringoylacetyl, III. 1-(4-Oxy-3,5-dimethoxyphenyl)-2-propanon und IV. Syringaaldehyd.

Außerdem wurden die Bausteine der Gruppe A aufgefunden.

Gruppe C. (Monocotyle Angiospermen) (bisher nicht aufgefunden).



I. α -Äthoxy-p-oxypropiofenon, II. p-Oxybenzoylacetyl, III. 1-(4-oxyphenyl)-2-propanon, IV. p-Oxybenzaldehyd.

(1940). — *L. Brickman, I. J. Pyle, J. L. McCarthy* und *H. Hibbert*, *ibid.* **61**, 868 (1939). — Siehe auch *F. E. Brauns*, *The Chemistry of Lignin*, S. 465 bis 479. New York: Academic Press. 1952.

² *M. Kulka, H. E. Fisher, S. B. Baker* und *H. Hibbert*, *J. Amer. Chem. Soc.* **66**, 39 (1944). — *A. S. MacInnes, E. West, J. L. McCarthy* und *H. Hibbert*, *ibid.* **62**, 2803 (1940).

* Da die Bezeichnung dieser Phenylpropankörper verschiedenartig erfolgen kann, wurde auch hier, wie von *F. E. Brauns*³ vorgeschlagen, die von *H. Hibbert* eingeführte Bezeichnung belassen.

³ *F. E. Brauns*, *The Chemistry of Lignin*, S. 467. New York: Academic Press. 1952.

In neuerer Zeit wurde auch aus Ligninen von Gymnospermen, wie von dicotylen Angiospermen durch Oxydation⁴ neben Vanillin und Syringaaldehyd auch sehr kleine Mengen von p-Oxybenzaldehyd isoliert. Diese Lignine könnten daher auch in kleinen Mengen Bausteine der Gruppe C enthalten.

Die Körper vom Typ V der Gruppe A und B, α -Oxypropiovanillon und α -Oxypropiosyringon, wurden als solche bisher nicht isoliert, doch konnte *H. Hibbert*⁵ diese durch Äthanolyse in I (A) bzw. I (B) überführen, und da die Äthoxygruppe im Lignin nicht vorhanden ist, kann I (A) bzw. I (B) bei der Äthanolyse aus V (A) bzw. V (B) entstanden sein. *H. Hibbert*¹ hat auch sehr plausible Vorstellungen entwickelt, wie diese Körper durch Umlagerung aus einem Vorläufer, der bisher noch nicht aufgefunden werden konnte (β -Oxyconiferylalkohol), entstanden sein dürften. Dieser Progenitor kann nach *E. Adler*⁶ auch das schon lange vorher von *K. Freudenberg* diskutierte Guajacylglycerin bzw. dessen β -Guajacyläther sein. *E. Adler*⁶ konnte die interessante Tatsache beobachten, daß dieses bei Äthanolyse die drei Phenylpropanderivate der Gruppe A (I, II, III) liefert. Die Körper I, II, III und V (A) stellen somit die wahrscheinlichen Umlagerungsprodukte eines bis jetzt noch hypothetischen Vorläufers (β -Oxyconiferylalkohol oder β -Guajacylglycerinäther) dar.

Sie werden aus Holz in Ausbeuten von etwa 10%, bezogen auf *Klason*-Lignin, isoliert. Da aber die Aufarbeitung und Trennung mühsam und zeitraubend ist¹ und große Substanzmengen (250 bis 1000 g) Holz notwendig sind, haben wir eine einfache, schnelle Methode ausgearbeitet, um Äthanolyseprodukte aus Holz und verschiedenen Ligninpräparaten sowie Modellsubstanzen zu isolieren und zunächst qualitativ zu bestimmen.

Obwohl die Produkte Artefakte darstellen und nur etwa 10% des Lignins ausmachen, sind sie doch für Lignin charakteristisch, denn erstens werden sie durch eine milde chemische Behandlung aus Holz isoliert, zweitens hat sie *H. Hibbert*^{2, 7} in den verschiedensten verholzten Pflanzen aufgefunden und drittens stehen sie in engem Zusammenhang mit der biogenetischen Vorstufe des Lignins, dem Coniferylalkohol. Die Äthanolysierbarkeit des nativen Lignins (im Holzverband) ist somit eine charakteristische Reaktion. Da der Progenitor wahrscheinlich sehr empfindlich ist und kaum unverändert isolierbar sein dürfte, sollen,

⁴ *R. H. J. Creighton, R. D. Gibbs* und *H. Hibbert*, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 32 (1944). — *F. F. Nord* und *G. de Stevens*, Naturwiss. **39**, 479 (1952). — *B. Leopold* und Mitarb., Acta Chem. Scand. **6**, 38, 39, 311 (1952).

⁵ *A. B. Cramer* und *H. Hibbert*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 2205 (1939).

⁶ *E. Adler* und *S. Yllner*, Svensk Papperstidn. **57**, 78 (1954).

⁷ *E. West, A. S. MacInnes, J. L. McCarthy* und *H. Hibbert*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 2556 (1939).

um einen Stoff als natives Lignin bzw. als diesem Lignin nahestehender Körper bezeichnen zu können, neben den üblichen Abbaureaktionen auch diese Äthanolyseprodukte zur Charakterisierung herangezogen werden⁸.

Veränderungen, die an nativen Ligninen des Holzes durchgeführt werden, und die Seitenkettengruppierungen, die für die Gewinnung der Äthanolyseprodukte notwendig sind, grundlegend ändern, müssen sich in der Äthanolysierbarkeit der Lignine auswirken.

Unseres Wissens wurden aus isolierten Ligninen bisher nur aus Salzsäurelignin monomere Produkte von *E. Högglund* und *H. Richtzenhain*⁹ erhalten und von *H. Richtzenhain*⁸ daraus I (A) isoliert. Insbesondere erscheint das bei technischen Ligninen (Säureligninen, Ligninsulfosäuren, Alkalilignin usw.), aber auch bei Kunstligninen (z. B. *K. Freudenberg's* DHP, radioaktive Implantationslignine usw.) wichtig.

Auch aus diesen Gründen haben wir eine papierchromatographische Trennungsmethode zunächst für Äthanolyseprodukte des Weichholzlignins (Fichte) ausgearbeitet und dehnen unsere Versuche auf Hartholzlignine und Lignine einjähriger Pflanzen aus. Da wir bei unseren weiteren Versuchen, die namentlich die Aufarbeitung biologischen Materials (radioaktive „Lignine“ aus pflanzlichem Material) beinhalten, nur sehr kleine Mengen zur Verfügung haben, sind die Ausgangsmengen des Holzes bis auf 10 mg reduziert worden, wobei auch eine Menge von 3 bis 5 mg erreichbar ist. Wir haben auch einige Ligninpräparate, die bisher noch nicht untersucht wurden, äthanolysiert. Die Resultate sind in Abb. 1 und Tabelle I wiedergegeben.

Nachdem die Trennung der synthetischen Körper und des „distillable oil“ gelang, wurden bei allen Ligninpräparaten die *Hibbert's* Bausteine und das Vanillin nachgewiesen. Somit wurde für Salzsäurelignin (*Willstätter*) die Auffindung des α -Äthoxypropiovanillons durch *H. Richtzenhain*⁸ bestätigt. Daneben konnten aber auch die zwei anderen „Bausteine“ [II (A), III (A)] sowie Vanillin IV (A) nachgewiesen werden.

Die durch milde chemische Einwirkung gewonnenen Lignine nach *F. E. Brauns*¹⁰ und *C. B. Purves*¹¹ gaben alle Äthanolyseprodukte, wobei in Übereinstimmung mit *H. Hibbert*¹, wie bei Holz, das Hauptprodukt I (A) war.

Die drei Lignine haben also durch die Isolierungsmethoden in der für die Äthanolyse verantwortlichen Seitenkettengruppierung gegenüber den nativen Ligninen keine so wesentliche Veränderung erfahren, daß

⁸ *K. Kratzl*, Holz als Roh- u. Werkstoff 11, 270 (1953).

⁹ *E. Högglund* und *H. Richtzenhain*, Tappi 35, 281 (1952).

¹⁰ *F. E. Brauns*, J. Amer. Chem. Soc. 61, 2130 (1939).

¹¹ *P. F. Ritchie* und *C. B. Purves*, Pulp Paper Mag. Can. 48, 74 (1947). — *W. J. Wald*, *P. F. Ritchie* und *C. B. Purves*, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1371 (1947).

nicht alle bekannten Äthanolyseprodukte nachgewiesen werden konnten. Die Mengen sind größenordnungsmäßig den aus Holz erhältlichen ähnlich. (Über die quantitative Seite der Auftrennung sind Arbeiten im Gange.) Damit scheinen auch diese Präparate dem nativen Lignin recht nahe zu stehen, wie schon *F. E. Brauns* und *C. B. Purves* aus an diesen Ligninen unternommenen Versuchen feststellten.

Am bemerkenswertesten ist die Tatsache, daß auch aus technischen Ligninen, wie aus *Ligninsulfosäuren*, die durch Chinolinfallung und

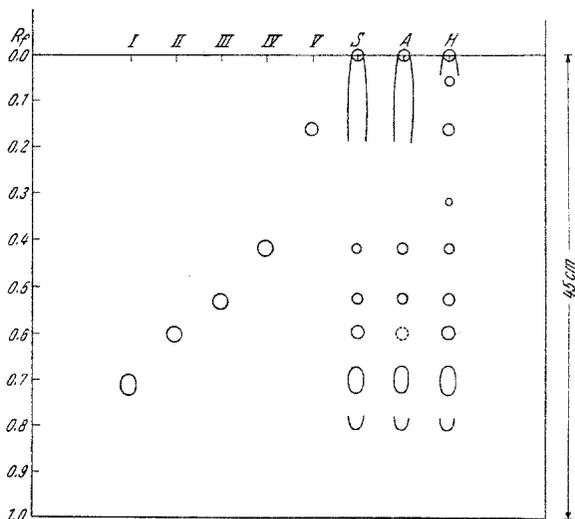


Abb. 1. Papierchromatogramm von *S* = Chinolingefällte Ligninsulfosäure, *A* = Alkallilignin, *H* = Fichtenholz.

Dialyse aus einer technischen Sulfitablaugung gewonnen wurden, Äthanolysate erhalten wurden, in denen alle drei Abbauprodukte und Vanillin nachgewiesen werden konnten. Entweder stammen diese aus nicht sulfitierten Seitenketten, die durch die Äthanolyse erfaßt werden, oder die Sulfittierung der Seitenketten des Lignins ändert kaum etwas an der nachfolgenden Äthanolysierbarkeit. Durch den Nachweis von I (A) kann für den Eintritt von neuen Methoxylgruppen in methanolysierte Ligninsulfosäuren, die *H. Hibbert* und Mitarbeiter¹² sowie *C. Kullgren*¹³ beobachteten, eine bessere Erklärung gefunden werden; in ähnlicher Weise konnte der Eintritt von Methoxyl, zumindest teilweise, bei Nativilignin¹³ und bei Salzsäurelignin¹⁴ erklärt werden.

¹² *E. G. King, F. E. Brauns* und *H. Hibbert*, *Canad. J. Res.* **13 B**, 88 (1935).

¹³ *C. Kullgren*, *Svensk. Kem. Tidskr.* **44**, 15 (1932); **49**, 65 (1937).

¹⁴ *E. Hägglund* und *H. Urban*, *Cellulosechem.* **9**, 49 (1928).

Tabelle I.

Material	Menge (mg)	mm ³ alkoh. Lösung am Start	Ergebnisse der Trennungen					Unbekannte Körper bei R _f					
			I (A)	II (A)	III (A)	IV (A)	0,80	0,32	0,16	0,04			
Äthanolyseöl	0,09 mg am Start	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Fichtenholz	100	30	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Fichtenholz (H)*	10	300	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nativlignin**	30	30	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Perjodatlignin**	30	30	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Salzsäurelignin	30	30	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ligninsulfosäure (S)*	100	30	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Alkalilignin (A)*	30	30	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Faserplatte	100	30	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Coniferin	30	30	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Propiovanillon- α -sulfosaur. Na	100	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Bemerkungen:

Zu Spalte 2: Hier sind die zur Äthanolyse angesetzten Mengen angegeben.

Zu Spalte 3: Zur Untersuchung wurde jeweils die Lösung der gesamten wasserlöslichen Äthanolyseanteile in 1 ml Alkohol verwendet, wovon der in dieser Spalte angegebene Teil am Start aufgetragen wurde.

* (H), (S), (A) siehe auch auf Abb. 1.

** Herrn Prof. F. E. Brauns und Herrn Prof. C. B. Purves danken wir für die Überlassung der Präparate.

Versuche über die Äthanolysierbarkeit von Phenylpropansulfosäuren als Modellsubstanzen wurden von *A. v. Wacek* und Mitarbeiter¹⁵ durchgeführt. In dieser Arbeit wurde die Propioguajacon- α -sulfosäure untersucht (Tabelle I). Dabei ergab sich, daß die Sulfogruppe nicht durch den Alkoxy- oder Hydroxylrest ersetzt wurde. Eine solche Gruppierung ist auch nach Versuchen mit *H. Däubner*¹⁶ in der Ligninsulfosäure nicht anzunehmen, da sich das α -Oxypropiovanillon nicht sulfatieren läßt. Alkalische Vorbehandlung des Holzes, wie es bei der Herstellung einer Faserplatte nach dem *Novak*-Verfahren¹⁷ geschieht, ändert an der Äthanolysierbarkeit nur wenig.

Weiters erhielten wir auch aus rohen Alkaliligninen die Abbauprodukte; somit hat auch die robuste Alkalikochung des Holzes dessen Äthanolysierbarkeit nicht verhindert.

Die Seitenkettengruppierung des Coniferylalkohols ergab, wie zu erwarten, keines der Äthanolyseprodukte. Ist doch die Zimtalkoholgruppierung eine niedrigere Oxydationsstufe, und die Äthanolyse erfolgt unter anaeroben Bedingungen. Eine Entglucosidierung des Coniferins bei der Äthanolyse konnte nachgewiesen werden.

Bei Holz sowie beim Nativlignin wurden auch einige Flecken mit niedrigen R_f -Werten erhalten, während diese bei den Ligninpräparaten wegen Schwanzbildung unsicher sind.

Außerdem wurde bei Holz und allen Ligninpräparaten ein Fleck mit hohem R_f -Wert (0,8) festgestellt (siehe exper. Teil). Die Substanz mit dem R_f -Wert 0,16 stimmt im R_f -Wert mit dem α -Oxypropiovanillon [V (A)] überein, doch werden zur Identifizierung weitere Versuche unternommen.

Für analoge Körper der Gruppe C wurden vereinfachte Synthesen und Trennungen ausgearbeitet, die in den folgenden Mitteilungen dieser Reihe beschrieben werden.

Experimenteller Teil.

Als Vergleich wurden I (A) bis III (A) und V (A) nach den Vorschriften von *H. Hibbert*¹ hergestellt und jede Substanz bis zur papierchromatographischen Reinheit gebracht¹⁸, was bei α -Athoxypropiovanillon schwierig war, da es bei längerer Aufbewahrung Zersetzung erleidet und einen zweiten Fleck mit einem höheren R_f -Wert (0,8) liefert, der auch später aus den Hölzern und Ligninen erhalten wurde (siehe Tabelle I).

Als wandernde Phase für die Trennung eignet sich am besten die organische Schicht einer Mischung aus Wasser-Benzin (Sdp. 100 bis 110°)-Chloroform-

¹⁵ *A. v. Wacek* und *K. Kratzl*, Cellulosechem. **20**, 110 (1942).

¹⁶ *K. Kratzl* und *H. Däubner*, Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 519 (1944).

¹⁷ *A. Novak* und *M. Drach*, Intern. Holzmarkt, Mitt. d. Österr. Ges. f. Holzforschung **4**, 12 (1949).

¹⁸ Einzelheiten in der Dissertation *W. Schweers*, Universität Wien (1955).

Methanol im Verhältnis 5 : 7 : 2 : 1. Andere Mischungen, wie Butanol-Eisessig-Wasser, Benzin-Wasser und Benzin-Benzol-Wasser waren weniger geeignet.

Es wurde sowohl aufsteigend wie absteigend, was sich besser bewährte, gearbeitet. Als Anfärbemethoden wurden versucht: Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure¹⁹, mit bis-diazotiertem Benzidin²⁰ und mit diazotiertem p-Nitranilin²¹. Für Phenole der Gruppe A sind diese Methoden mit Ausnahme von II (A), welches nur einen sehr schwachen Fleck gab, verwendbar, doch versagten diese Methoden bei Gruppe B.

Für beide Gruppen allein und im Gemisch, wie für Phenole allgemein, erwies sich die Anfärbung mit *Denis*-Reagens²² sehr brauchbar.

Es entstehen beim Besprühen mit diesem Reagens und nachfolgender Behandlung mit Ammoniak graublau Flecken auf schwach grau gefärbtem Hintergrund. Die Diketone II (A) und (B) zeigen einen gelblichen Fleck, der nach einiger Zeit ebenfalls blau wird. Die Anfärbung ist nicht sehr beständig; nach einigen Stunden am Tageslicht wird auch der Hintergrund blau.

Nach dem absteigenden Verfahren arbeitend, erhielten wir bei $20 \pm 1^\circ \text{C}$ und Verwendung von Papier S. & S. 2043 b die Tabelle 2 wiedergegebenen R_f -Werte.

Tabelle 2.

Substanz	R_f -Wert	Farbe beim Entwickeln
I (A) α -Äthoxypropiovanillon	0,71	graublau
II (A) Vanilloylacetyl	0,60	gelb, wird blau
III (A) 1-(4-Oxy-3-methoxyphenyl)-2-propanon	0,53	blau
IV (A) Vanillin	0,42	graublau
V (A) α -Oxypropiovanillon	0,16	graublau

Nachdem die Auftrennung der fünf Substanzen gelang, wurde zunächst nach dem Verfahren von *H. Hibbert*¹ die „distillable oils“, sowohl der wasserlöslichen als auch der wasserunlöslichen Äthanolyseprodukte aus 250 g Fichtenholz gewonnen, im Hochvak. destilliert und wie bei den Reinsubstanzen beschrieben chromatographiert. Es fand eine gute Auftrennung statt (vgl. Zeile I der Tabelle 1).

Für die Äthanolyse und Papierchromatographie kleiner Substanzmengen hat sich folgende Vorschrift bewährt:

A. Äthanolyse kleiner Lignin- und Holzmenngen.

In einem Einschlußrohr von zirka 4 ml Volum. wurde das zu äthanolysierende Material in den in Tabelle I (siehe vorne) angegebenen Mengen jeweils mit 1 ml 3%iger (gew.) absol. alkohol. Salzsäure auf einer Temp. von 90 bis 100° 48 Stdn. gehalten. Nach Erkalten wurde vom Bodenkörper

¹⁹ *F. Cramer*, Papierchromatographie, 2. Aufl., S. 89. Verlag Chemie. 1953.

²⁰ *G. Lindstedt*, Acta Chem. Scand. 4, 448 (1950).

²¹ *R. Giller* und *S. Hilpert*, Angew. Chem. 46, 362 (1933).

²² Herrn Dipl.-Chem. *St. Hölzel* (Österr. Stickstoffwerke A. G.) danken wir für den Hinweis.

dekantiert, dieser mit 1 ml Alkohol aufgeschlämmt und nochmals dekantiert. Zu den vereinigten alkoholischen Phasen wurden 7 ml dest. Wasser gegeben; dann wurde vom ausgefallenen Äthanollignin filtriert, mit 2 ml dest. Wasser nachgewaschen und die vereinigten wäßr. Phasen 12 Stdn. mit Äther extrahiert. Es wurde über Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgedampft, der verbleibende ölige Rückstand mit Alkohol zu einem Volum von 1 ml aufgenommen und die so erhaltene Lösung nach Filtrieren für die papierchromatographischen Untersuchungen verwendet.

B. Papierchromatographie.

1. *Papierchromatographie der „Hibbertschen Bausteine“ und des Vanillins.* Auf Papier S. & S. 2043 b wurden am Start je 3,7 mm³ einer 0,5%igen alkohol. Lösung der Substanzen aufgetragen, was einer Menge von 18,5 γ entspricht. Es wurde bei $20 \pm 1^\circ$ nach dem absteigenden Verfahren chromatographiert. Als wandernde Phase diente das oben angegebene Lösungsmittelgemisch. Nach Durchlaufen einer Wanderungsstrecke von 45 cm in zirka 12 Stdn. wurde das Chromatogramm an der Luft bei Zimmertemp. getrocknet, mit *Denis*-Reagens besprüht und dann einer Ammoniakatmosphäre ausgesetzt. R_f -Werte und Entwicklungsfarben der Substanzen sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

3. *Papierchromatographie der Äthanolyseprodukte (Holz und Lignine).*

Zur Auftrennung des *Hibbertschen* wasserlöslichen „distillable oil“ aus Fichtenholz wurde eine 2,5%ige alkohol. Lösung, sowohl des destillierten, wie auch des undestillierten Öles hergestellt. Von jeder dieser Lösungen wurden am Start auf Papier S. & S. 2043 b 3,7 mm³ aufgetragen, was einer Menge von zirka 93 γ entspricht. Es wurde wie bei den Modellsubstanzen beschrieben chromatographiert und entwickelt.

Beide Lösungen zeigten gleichartige Chromatogramme.

Bei der Papierchromatographie der Äthanolyseprodukte kleiner Holz- und Ligninmengen wurden am Start jeweils die in Tabelle 1 wiedergegebenen Mengen der alkohol. Lösung aufgetragen. Das entspricht unter der Voraussetzung, daß aus den untersuchten Ligninen 10% und aus der Ligninsulfosäure, wie aus dem Holz und aus der Faserplatte 3% an wasserlöslichen Äthanolyseprodukten erhalten werden, jeweils einer Menge von zirka 100 γ .

Die verwendeten Ligninpräparate zeigten folgende Methoxylwerte: Äthanolyseöl 21,3%²³, Nativlignin 14,8%, Perjodatlignin 11,5%, Salzsäurelignin 15,5%, Ligninsulfosäure 11,8% (Schwefel 5%, Asche 10,5%) und Alkalilignin 9,5% (Asche 7%).

Die Österreichische Gesellschaft für Holzforschung stellte für diese Arbeit Mittel zur Verfügung, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei.

²³ Gesamtalkoxyl berechnet als Methoxyl.