

# Über Lignin\*)

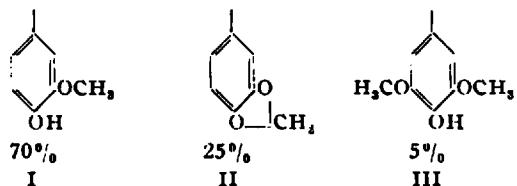
Von Prof. Dr. K. FREUDENBERG, Heidelberg

Institut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide und Chemisches Institut der Universität

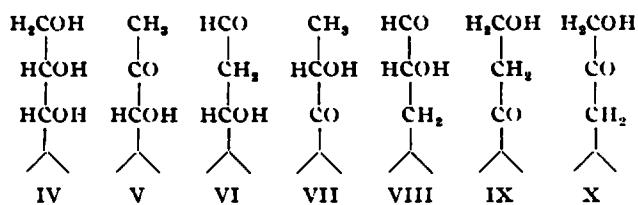
Eingeg. 25. April 1939

Der Versuch, ein Gesamtbild des Lignins zu entwerfen, ist nur möglich auf Grund der Annahme, daß es ein Derivat des Phenylpropans ist. Sie stützt sich auf die Elementaranalyse, die physikalischen Eigenschaften und sämtliche Reaktionen<sup>1)</sup>. Mit dieser Ansicht stehen wir heute nicht mehr allein, seit gewisse Einwände widerlegt sind und H. Hibbert sich, wie unten ausgeführt wird, dieser Auffassung zugewandt hat.

Im Fichtenlignin entsprechen von 100 Phenylpropanresten etwa 70 dem Guajacyltypus I, 25 dem Piperonyltypus II, 5 dem Syringyltypus III.



Die Seitenketten sind mit 3 Sauerstoffäquivalenten besetzt, so daß die folgenden 7 Möglichkeiten zur Verfügung stehen:

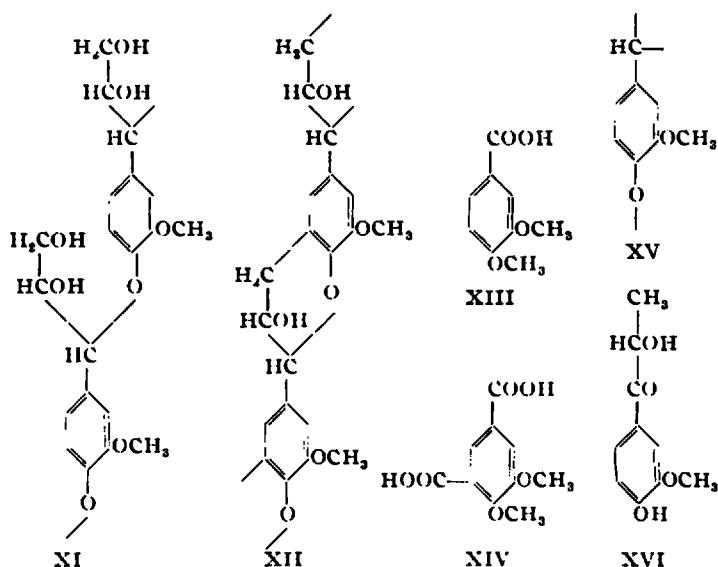


Wenn in der Seitenkette Wasser abgespalten wird, können noch einige ungesättigte Typen hinzukommen. Über die Verteilung dieser Typen von Seitenketten läßt sich nur aussagen, daß V und VII, die bei der Oxydation Essigsäure bilden, zusammen höchstens 18% der Einheiten des Fichtenlignins ausmachen können (dieses Lignin liefert 6% Essigsäure).

Die Phenylpropaneinheiten sind, wenn überhaupt, im Fichtenlignin nur zu einem geringen Teil in monomolekularer Form, etwa als Glucoside, vorhanden. Weitauß die meisten Einheiten sind unter sich verbunden. Um die Art der Bindung zu erläutern, muß man sich auf einzelne Typen beschränken. Wir haben hierfür vorzugsweise die Typen IV bis VI gewählt, weil sie als  $\alpha$ -Phenylcarbinole eine einheitliche Darstellung der Konstitution des Lignins erlauben und die meisten Ligninreaktionen am besten erklärt werden können, wenn man annimmt, daß sie sich an einem Sauerstoffatom in Nachbarschaft zum Benzolkern abspielen. Ich beschränke die Erläuterung auf das Beispiel (I + IV).

Die Tatsache, von der alle Betrachtungen ausgehen müssen, ist der Umstand, daß das p-ständige phenolische Hydroxyl besetzt ist, und zwar sowohl im Holz selbst als auch in den isolierten Ligninpräparaten. Da die letzteren frei von Zucker sind, ist anzunehmen, daß auch die im Holz vorhandenen Glucosidbindungen nicht an dieser Stelle teilnehmen. Wir sind im Laufe unserer Arbeiten zu

der Ansicht gelangt, daß das Fichtenlignin Ätherbindungen enthält, zu denen außerdem Kondensationen hinzutreten, so daß beispielsweise Typen wie XI und XII vorliegen:



Alle charakteristischen Reaktionen des Lignins (mit schwefliger Säure, mit Alkalien, Thioglykolsäure, Alkoholen und Mineralsäure, Hydrazin, Alkalimetall) lassen sich einheitlich als Ätherspaltungen deuten. Die wichtigste Stütze für Formeln von der Art von XI und XII ist die Tatsache, daß nach der Methylierung und Oxydation der Produkte der genannten Reaktionen Veratrumsäure XIII (aus Verbindungen vom Typus XI) und Isohemipinsäure XIV (aus XII) entstehen.

Diese Vorstellungen sind neuerdings durch zwei Tatsachen bestätigt worden. Wenn man Lignin oder Holz vorsichtig derart oxydiert, daß einerseits das Gerüst abgebaut wird, andererseits das Reaktionsprodukt erhalten bleibt, so erhält man Vanillin<sup>2)</sup>. Aus selbst hergestelltem, allerdings kostspieligem Cuproxamllignin konnte W. Lautsch 22% Vanillin gewinnen. Die besten Ausbeuten betragen 25%. Dazu kommen 2% Vanillinsäure. Damit sind 33% der im Lignin vorhandenen Methoxyle erfaßt. Da es sich um einen Oxydationsvorgang handelt, ist für  $\frac{1}{4}$  des Lignins die Gruppierung XV erwiesen.

Eine zweite neuere Beobachtung stammt von H. Hibbert<sup>3)</sup>. Aus dem Umsetzungsprodukt des Fichtenholzes mit Alkohol-Salzsäure hat er in einer Ausbeute von 5% des Ligninanteils das Oxyketon XVI (also I + VII) als Äthyläther gefaßt. Es ist möglich, daß dieser Äther der Anordnung I + V durch Umlagerung entstanden ist. Diese Beobachtung hat den Erfolg gehabt, daß sich auch H. Hibbert der Auffassung angeschlossen hat, daß die Lignine Derivate des Phenylpropans sind.

Von den Vorschlägen, die H. Hibbert für die Verknüpfung der Lignineinheiten neuerdings macht<sup>4)</sup>, kann nur der folgende in Betracht gezogen werden, weil er der

<sup>1)</sup> Vorgetragen am 29. April 1939 auf der Tagung der Südwestdeutschen Chemiedozenten in Frankfurt a. M.

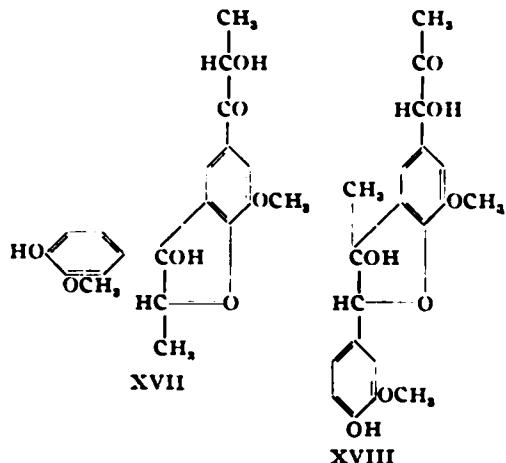
<sup>2)</sup> Zusammenfassende Darstellungen: K. Freudenberg in: Fortschritte der Chemie organ. Naturstoffe, Band II; Annual Review of Biochemistry for 1938. Beide Veröffentlichungen erscheinen demnächst.

<sup>3)</sup> K. Freudenberg u. W. Lautsch, Naturwiss. 27, 227 [1939].

<sup>4)</sup> A. B. Cramer, M. J. Hunter u. H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. 61, 509, 516 [1939]; H. Hibbert, ebenda 725.

<sup>4)</sup> H. Hibbert, ebenda 61, 725 [1939].

einige ist, bei dem das p-ständige Phenolhydroxyl abgedeckt ist. Ausgehend von der von ihm nachgewiesenen



Einheit XVI formuliert er die erste Kondensationsstufe (das Zweierstück) entsprechend Formel XVII.

Es ist außerordentlich ähnlich dem von uns als Beispiel gleichfalls erörterten Zweierstück XVIII und würde wie dieses (oder XII) die Entstehung der Isohemipinsäure erklären. Es ist jedoch oben bereits angeführt worden, daß Einheiten wie XVI, die eine C-Methylgruppe besitzen, nur einen Bruchteil des Fichtenlignins aufbauen können; außerdem ist es wahrscheinlich, daß die Sauerstoffbrücke in Nachbarschaft zum Benzolring liegt. Auch kann XVII bei der Oxydation kein Vanillin liefern.

Da Buchenlignin mit Chromsäure bedeutend mehr Essigsäure liefert, kommen darin mehr endständige Methylgruppen vor als im Fichtenlignin. Die geringere Widerstandsfähigkeit gegen abbauende Mittel wie Alkohol-Chlorwasserstoff verdanken die Laubholzlignine der Syringylkomponente, die zwar der Ätherbindung, aber nicht weiterer Kondensation fähig ist wie die Guajacylkompontente<sup>4)</sup>. Daher ist es erklärlich, daß aus Laubholzlignin niedermolekulare Abbauprodukte in besserer Ausbeute als aus Fichtenlignin entstehen.

[A. 37.]

<sup>4)</sup> K. Freudenberg, M. Meister, E. Flickinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 511 [1937].

## Neue Synthesen in der Sterinreihe<sup>1)</sup>

Von Dr. G. EHRHART, Dr. H. RUSCHIG und Dr. W. AUMÜLLER

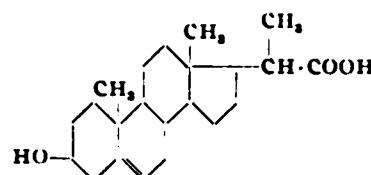
Aus dem Pharmazeut.-wissenschaftl. Laboratorium der I.G. Farbenindustrie A.-G., Werk Frankfurt a.M.-Höchst

Eingeg. 18. April 1939

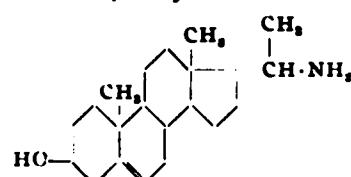
Die Hormone werden heute in zwei Klassen eingeteilt, von denen sich die eine Klasse, wie Insulin, verschiedene Hypophysenhormone usw., von den Eiweißstoffen ableitet, während die andere Klasse, die Sexualhormone und die Hormone der Nebennierenrinde, zu den Sterinen gehört. Bis vor wenigen Jahren waren die Sexualhormone und bis vor kurzem das Nebennierenrindenhormon nur auf biologischem Wege zugänglich und infolge ihres äußerst geringen Vorkommens in der Drüse nur sehr kostspielig darzustellen. Die Chemie der Sexualhormone hat in den letzten 10 Jahren außerordentliche Fortschritte gemacht, in einer großen Anzahl von Arbeiten wurde ihre Isolierung, Konstitution und auch teilweise die Synthese beschrieben, wobei in erster Linie die Arbeitskreise von Butenandt, Ruzicka, Slotta, Lagueur, Allen u. Doisy zu erwähnen sind, ohne daß damit der Kreis vollständig wäre. In mühevollen Untersuchungen wurde z. B. das Hormon des Corpus luteum, das sog. schwangerschaftserhaltende Hormon aus Drüsennmaterial kristallisiert und die wahrscheinliche Konstitution von Slotta u. Ruschig<sup>2)</sup> angegeben. Die Synthese wurde von Butenandt durchgeführt, ausgehend von der 3-Oxy-bisnorcholensäure<sup>3)</sup>. 3-Oxy-bisnorcholensäure wird mit Hilfe von Grignard-Reagens nach der von Wieland, Jacobi u. Schlichting<sup>4)</sup> für den Abbau der Gallensäure angegebenen Methode in den tertiären Alkohol übergeführt, daraus durch Abspaltung von Wasser die ungesättigte Verbindung dargestellt und durch Ozonisation dieser ungesättigten Verbindung das Pregnenolon gewonnen, das dann weiterhin durch Oxydation in Progesteron übergeführt wird.

Wir haben uns zu unserer Synthese ebenfalls der aus dem Phytosterin der Sojabohne uns leicht zugänglichen

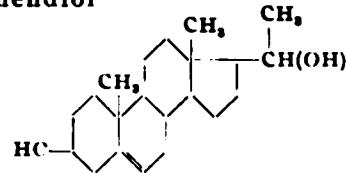
3-Oxy-bisnorcholensäure bedient:



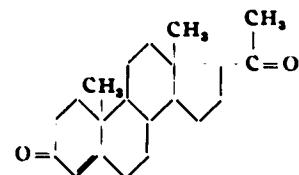
Der Abbau dieser Säure nach Curtius, für den allerdings in der Gallensäurerie nur wenig ermutigende Versuche vorlagen, wie Untersuchungen von Wieland u. Böhner<sup>5)</sup> und Müller u. Bondi<sup>6)</sup> zeigen, liefert hier unter bestimmten Bedingungen, die sich übrigens auch bei den Gallensäuren sehr gut bewährt haben, in überraschend glatter Reaktion das 3-Oxy-ternorcholenylamin:



das nach üblichen Methoden mit Hilfe von salpetriger Säure unter Umwandlung der Aminogruppe in eine OH-Gruppe in das Pregnenolol



und durch nachfolgende Oxydation in das Progesteron übergeführt werden konnte:



<sup>1)</sup> Die Arbeiten liegen teilweise bereits einige Jahre zurück, und es ist aus besonderen Gründen erst jetzt möglich, darüber zu berichten.

Der Bericht enthält im wesentlichen das Referat eines Vortrages von G. Ehrhart bei der Südwestdeutschen Chemiedozenten-Tagung am 28.—29. April 1939 in Frankfurt a. M.

<sup>2)</sup> Klin. Wschr. 18, 1207 [1934].

<sup>3)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1611, 2085 [1934].

<sup>4)</sup> Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 161, 80 [1926].

<sup>5)</sup> Ebenda 161, 80 [1926]; Gullbrand Lunde, Diss. Freiburg 1925.

<sup>6)</sup> Ebenda 47, 502 [1906]; G. Böhner, Diss. München 1923.