

Der Einbau von D-Glucose-1-¹⁴C in das Phenylpropangerüst des Fichtenlignins

(Kurze Mitteilung)

Von

K. Kratzl und H. Faigle

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 15. September 1959)

D-Glucose-1-¹⁴C wurde durch Infusion¹ zweijährigen Fichtenästchen zugeführt. Nach einer Versuchsdauer von 48 Stunden war in allen Pflanzenteilen Radioaktivität nachzuweisen; zur weiteren Verarbeitung wurden jedoch nur die von Rinde, Nadeln und Seitentrieben befreiten zweijährigen Astteile herangezogen. Nach Entfernung der löslichen Pflanzeninhaltsstoffe wurde die Radioaktivität des Holzes bestimmt. Es zeigte sich, daß nur 2% der eingesetzten Aktivitätsmenge fest in die zweijährigen Astteile eingebaut worden waren.

Um Aufschluß über den Einbau der Glucose in das Phenylpropan-skelett des Lignins zu erhalten, wurde das Holz einem oxydativen Abbau nach *Freudenberg*, *Lautsch* und *Engler*² unterworfen; das dabei anfallende Vanillin war radioaktiv. Die Verteilung der Aktivität über das Vanillinmolekül konnte mit Hilfe spezifischer Abbaureaktionen ermittelt werden: Das Carbonyl-C-Atom wurde mittels eines modifizierten *Dakinschen*³ Abbaus isoliert, das Methoxyl-C war nach einer Ätherspaltung zugänglich. Die Ring-C-Atome in den Positionen 2, 5 und 6 wurden durch Hypobromit-Abbau von 2- bzw. 5-Nitrovanillin und 6-Nitroveratrumaldehyd in Form von Tribromnitromethan erhalten⁴.

¹ K. Kratzl und H. Faigle, Mh. Chem., **89**, 708 (1958).

² K. Freudenberg, W. Lautsch, und K. Engler, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 167 (1940).

³ H. D. Dakin, Amer. Chem. J. **42**, 477 (1909); S. A. Brown, und A. C. Neish, Canad. J. Biochem. Physiol. **33**, 948 (1955).

⁴ G. Eberhardt und W. J. Schubert, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2835 (1956).

Die Tabelle umfaßt die Aktivitätswerte für Vanillin und für die einzelnen C-Atome von Vanillin. Die Summe der Werte für die Ring-C-Atome in den Positionen 1, 3 und 4 ist indirekt bestimmt und ist daher mit den Fehlern der übrigen Werte behaftet; der Meßfehler wurde jedoch durch Mehrfachbestimmungen und Auszählen jeder Meßprobe auf 10000 Impulse möglichst herabgedrückt.

	Molare Aktivität dpm/mMol
Vanillin	52,9 · 10 ³
Carbonyl-C	17,3 · 10 ³
Methoxyl-C	11,4 · 10 ³
C 2 des Ringes	9,7 · 10 ³
C 5 des Ringes	2,1 · 10 ³
C 6 des Ringes	8,0 · 10 ³
	Summe: 48,5 · 10 ³
C 1 + C 2 + C 3	4,4 · 10 ³

Es ergibt sich eine typische Aktivitätsverteilung: Das Carbonyl-C, welches das kernnahe C der Propanseitenkette repräsentiert, weist den größten Aktivitätsanteil auf, die Ring-C-Atome 2 und 6 zeigen je ungefähr die Hälfte dieses Aktivitätsbetrages bzw. in Summe den gleichen Betrag, während die restlichen Ring-C-Atome wesentlich schwächer aktiv sind. Dies steht in auffallender Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die *Gilvarg* und *Bloch*⁵ für die aus D-Glucose-1-¹⁴C in Hefekulturen gebildeten Aminosäuren Tyrosin und Phenylalanin gefunden haben. Das Phenylpropanskelett dieser Verbindungen hat ungefähr 40% seiner Aktivität im kernnahen C der Seitenkette und ungefähr je 20% in den Positionen 2 und 6 des Rings, der Rest verteilt sich auf die übrigen C-Atome. Das Methoxyl-C des Vanillins läßt sich in diese vergleichende Betrachtung nicht einbeziehen.

Obwohl über die zwei endständigen C-Atome der Phenylpropaneinheit im Lignin noch nichts ausgesagt werden kann, ist die gefundene Aktivitätsverteilung im Vanillin eine neue Bestätigung dafür, daß die Biogenese des Phenylpropangerüsts der Ligninbausteine nach demselben Schema verläuft, das *Davis*⁶ für die Bildung der aromatischen Aminosäuren in Mikroorganismen formuliert hat. Die Tatsache der Überführung von Glucose in Lignin schließt jedoch andere Zucker als mögliche Ligninprogenitoren nicht aus, und es bleibt daher zunächst ungeklärt, ob

⁵ C. *Gilvarg* und K. *Bloch*, J. Biol. Chem. **199**, 689 (1952).

⁶ B. D. *Davis*, in *McEtroy and Glass*, „Amino Acid Metabolism“, J. Hopkins Press, Baltimore, p. 799, (1955).

Glucose wirklich, wie Nord⁷ es annimmt, eine obligate Zwischenstufe in der Reaktionsfolge von den Assimilationsprodukten zum Lignin darstellt.*

Eine genaue Beschreibung der Versuche wird nächstens veröffentlicht.

Wir danken der Österreichischen Gesellschaft für Holzforschung für die Unterstützung, die sie dieser Arbeit angedeihen ließ.

⁷ F. F. Nord und W. J. Schubert, Exper. [Basel] **15**, 245 (1959).

* Anmerkung bei der Korrektur (29. September 1959): Eine inzwischen erschienene Arbeit von Weygand⁸ über die Biosynthese von Cumarin zeigt, daß Glucose-1-¹⁴C in völlig analoger Weise in das Phenylpropanskelett des Cumarins eingebaut wird. Die dort zitierten Schlußfolgerungen über die Aromatisierung in höheren Pflanzen konnten somit voll bestätigt werden.

⁸ F. Weygand und H. Wendt, Z. Naturf. **14** b, 421 (1959).

Erratum

In der Arbeit von A. Musil (Mh. Chem. **90**, 488 [1959] sind zwei Druckfehler im Abschnitt V stehen geblieben. Die beiden letzten Gleichungen der S. 492 sollen lauten:

$$\Delta S_i^E \equiv S_i - S_i^E = -R \ln f_i$$

$$\text{bzw. } \Delta H_i = -\frac{T^2 \partial (\Delta \mu_i^E/T)}{\partial T} = -RT^2 \frac{\partial \ln f_i}{\partial T}$$