

9 Lignin und Extraktstoffe

9.1 Lignin

Das Lignin ist eine spröde, bräunliche makromolekulare Substanz, die, soweit dies bekannt ist, nur im Holz vorkommt. Der Name kommt von „lignum“ (lateinisch Holz).

9.1.1 Rolle des Lignins in der Pflanze

Das Lignin erfüllt als Komponente des verholzten Stützmaterials eine Reihe wichtiger Aufgaben in der Pflanze als:

- Kittmaterial für den Zellverbund (als Mittellamelle verbindet es zwei benachbarte Holzzellen))
- Druckfeste Komponente im verholzten Gewebe
- Schutz gegen Eindringen von Wasser in das Zellwandmaterial (Wasser dringt zunächst nur in Gefäße und das Zell-Lumen ein)
- Schutz gegen UV-Licht
- Schutz vor mechanischer Beschädigung und Eindringen von Schädlingen (dadurch wird auch die Zerfaserung erschwert)

Sein chemischer Aufbau ermöglicht es ihm, diese Aufgaben in hervorragender Weise zu erfüllen, wobei wir aber nicht außer Acht lassen dürfen, dass der Stoff in der Natur auch wieder abgebaut werden muss. Er darf also nicht zu stabil und chemisch völlig unangreifbar sein.

Die hervorragenden des biologischen Baumaterials Holz können von der Natur nur durch die Kombination verschiedener Grundpolymerer erreicht werden. Im Verbundstoff Holz wirken Cellulose, Polyosen und Lignin einander ergänzend zusammen. Dies wird im Schema der Abbildung 1 deutlich gemacht.

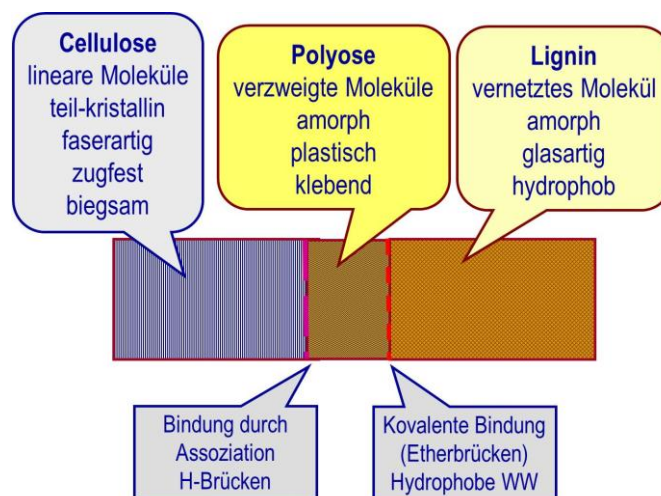


Abbildung 1: Polymere Komponenten des Holzes, deren spezifische Eigenschaften und ihre Verbindung

9.1.2 Besonderheiten des molekularen Aufbaus des Lignins

Lignin ist ein stark vernetztes, aus **aromatischen** Molekülbestandteilen aufgebautes Polymer. Es hat zusätzlich zu den aromatischen Bindungen noch weitere Doppelbindungen und enthält viele phenolische Gruppen.

Dadurch ist es überwiegend hydrophob und biologisch und chemisch schwer abbaubar, und normalerweise unlöslich (aber in starken Alkalien unter Phenolatbildung z.T. löslich). Es ist fest bis spröde und hell- bis dunkelbraun gefärbt (es absorbiert UV-Licht praktisch vollständig, sichtbares Licht zum Teil).

Lignin ist, wie die Polyosen, ebenfalls keine definierte einheitliche Substanz und man müsste eigentlich von Ligninen sprechen, deren Struktur und Zusammensetzung von Pflanze zu Pflanze variiert. In jedem Lignin sind aber ähnliche Grundmoleküle enthalten, die eine dicht vernetzte, amorphe (nicht kristalline) Masse aufbauen.

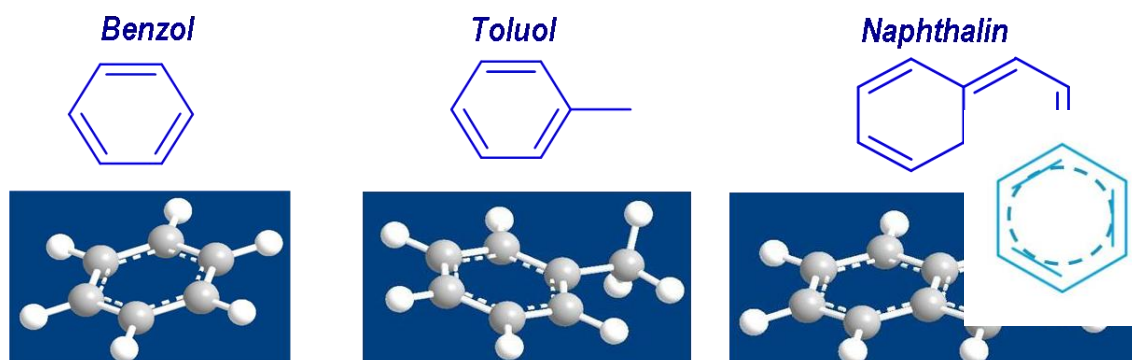
9.1.2.1 Grundeigenschaften aromatischer Verbindungen

Die aromatischen Verbindungen werden so bezeichnet, weil sie typisch aromatische Molekül-Strukturen aufweisen (nicht etwa wegen ihres Geruchs!)

Aromatische Molekülstrukturen und Eigenschaften:

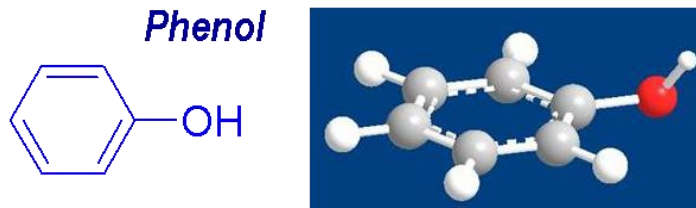
- ringförmige Moleküle
- voll konjugierte Doppelbindungen („verschmierte“ π -Bindungen)
- besonders stabil, trotzdem reaktiv gegenüber elektropositiven Reagenzien (z.B. Halogene)
- eben gebaut
- hydrophob
- niedermolekulare Aromaten sind mehr oder weniger toxisch

Beispiele einfacher aromatischer Grundkörper:

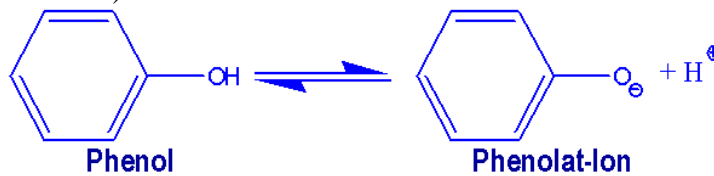


Im Lignin spielen die phenolischen Funktionen eine wichtige Rolle. diese zeichnen sich durch folgende Besonderheiten aus:

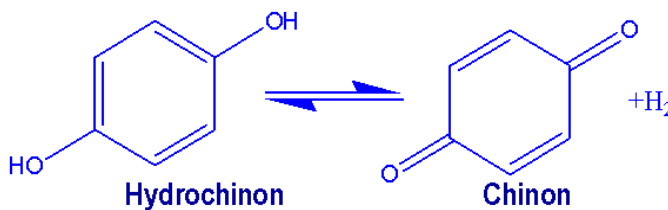
- Sie leiten sich von dem Grundkörper Hydroxybenzol = Phenol ab:



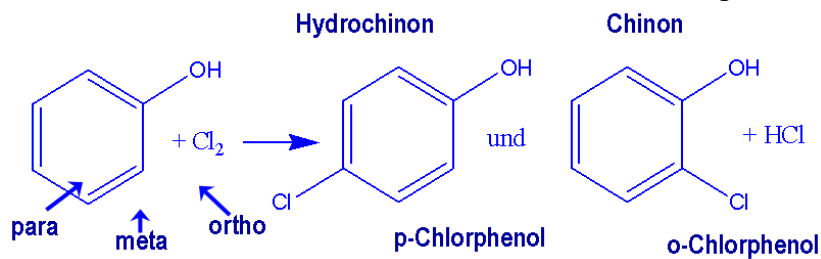
- Das direkt an einen aromatischen Ring gebundene -OH hat keinen typisch alkoholischen Charakter
- Das H-Atom kann leichter abgespalten bzw. an einen Akzeptor abgegeben werden (Phenol ist daher schwach sauer, worauf sein alter Name „Carbolsäure“ hinweist)



- Das phenolische OH kann leichter unter Bildung eines konjugierten π -Bindungssystems oxidiert werden (chinoide Strukturen)



- Durch das OH wird die Substitution in ortho- und para-Stellung erleichtert



9.1.3 Molekularer Aufbau des Lignins

Durch Thermolyse und intensive Hydrolyse kann Lignin in kleine Moleküle gespalten werden. Man findet überwiegend Fragmente, die eine Propenphenolstruktur zeigen. Im Einzelnen liefert saure Hydrolyse folgende Alkohole (Abbildung 2):

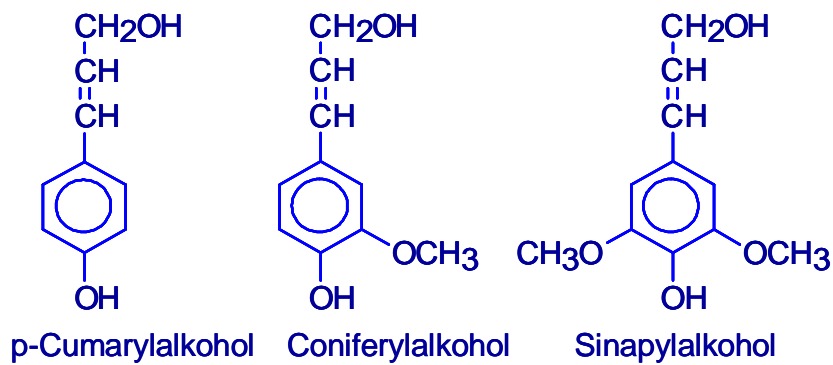
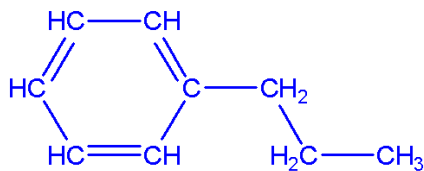


Abbildung 2: Grundbestandteile des Lignins

Das konstituierende molekulare Strukturelement ist somit die Phenylpropaneinheit:



In einem Makromolekül sind solche Einheiten in unterschiedlichster Weise verknüpft. Eine Auswahl solcher Verknüpfungen wird in Abbildung 3 gezeigt.

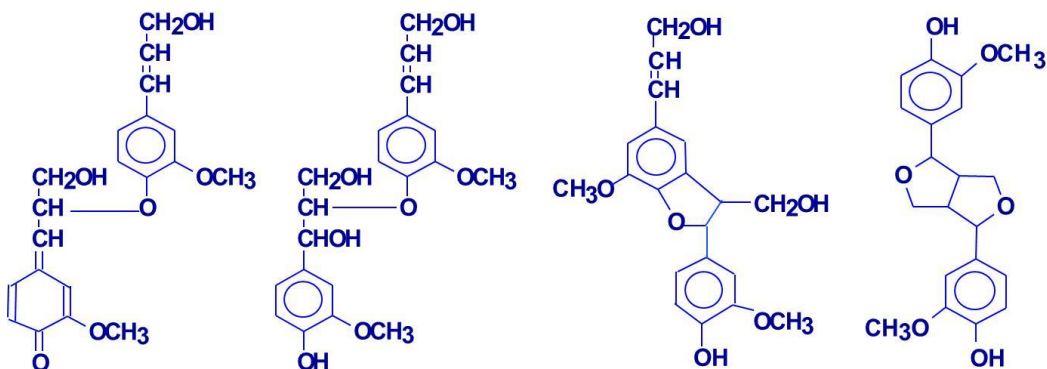


Abbildung 3: Verknüpfungen zum Aufbau der räumlich vernetzten Struktur des Lignins

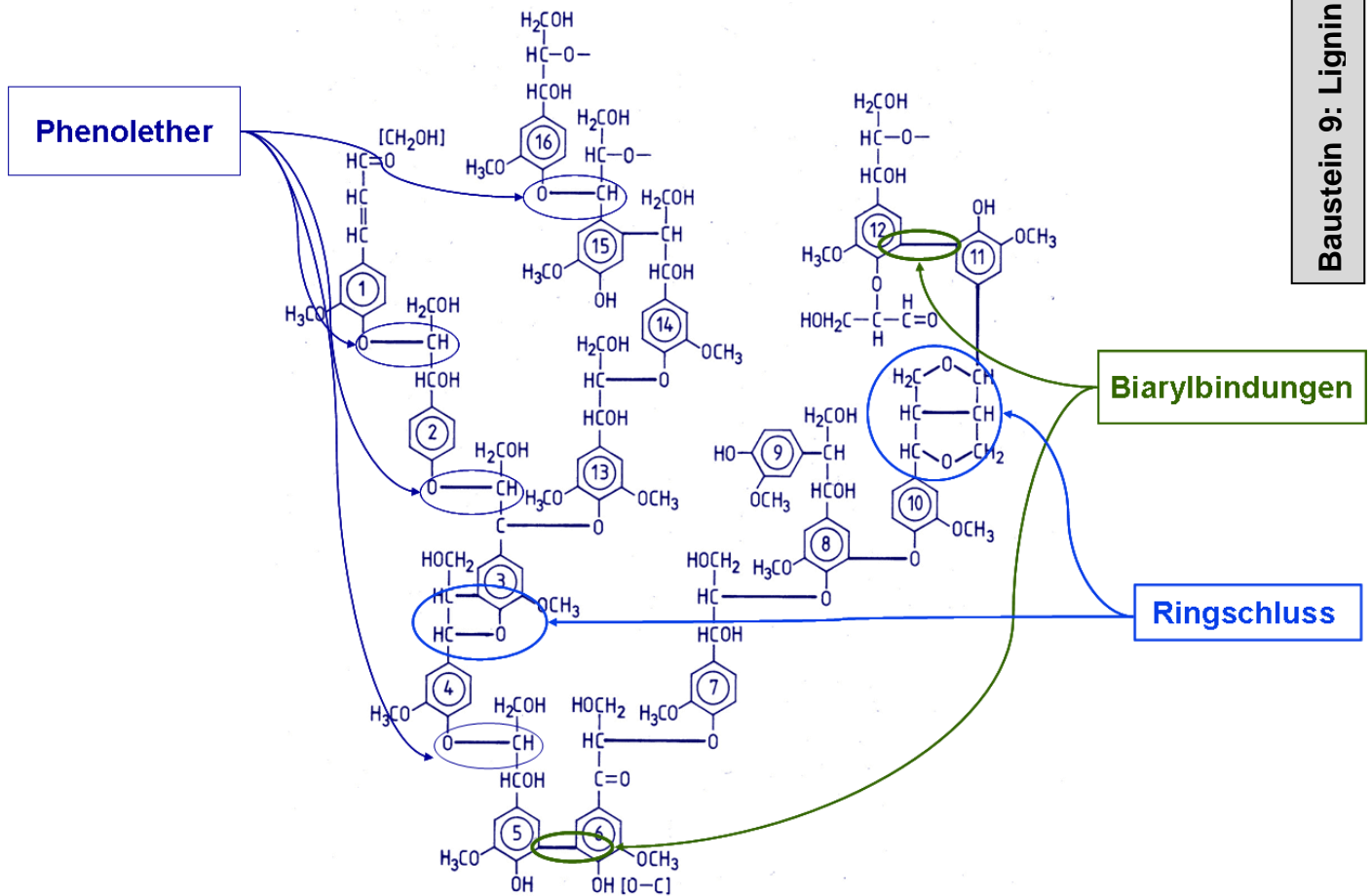
Die Zusammensetzung und Struktur des Lignins variiert von Spezies zu Spezies. Nadelholz enthält überwiegend Coniferin-Einheiten, Laubholz mehr Sinapyl-Elemente. Das Lignin der teilweise verholzten Gräser zeichnet sich durch einen hohen Cumarin-Anteil aus.

Lignin hat wesentlich weniger polare Gruppen als die Polysaccharide und ist daher hydrophob und nicht wasserlöslich. Es enthält aber viele aromatische Verbindungen, die relativ leicht chemisch modifiziert werden können. Die Holzaufschluss - Verfahren machen sich diese Besonderheit des Lignins zunutze. Durch ausgewählte chemische Reaktionen wird das Lignin abgebaut und es werden stark polare Gruppen eingebaut, die die Bruchstücke gut wasserlöslich machen.

☛ **Lignin wirkt als starre hydrophobe Kitt- und Panzersubstanz, die große Druckkräfte aufnehmen kann und das Gewebe gegen hydrolytischen und biologischen Abbau schützt.**

In Abbildung 4 wird schematisch gezeigt, aus welchen Einheiten sich Lignin zusammensetzt und in welcher Weise diese verknüpft sein können.

Dieses Modell beschreibt nur die Art der Verknüpfungen, nicht die eigentliche Struktur.



Baustein 9: Lignin und Extraktstoffe

Abbildung 4: Ligninmodell

Überraschenderweise enthält das sehr reaktionsresistente Lignin-Makromolekül eine Reihe funktioneller Gruppen, wie Alkohole und Aldehyde. Diese sind aber im vernetzten Makromolekül für Reagenzien schwer erreichbar. Am häufigsten finden sich Methoxylgruppen (-O-CH₃). Heute geht man davon aus, dass in der Pflanze Lignin über Etherbrücken auch mit den Polysacchariden, insbesondere mit den Polyosen chemisch verknüpft ist (Abbildung 5).

Dies erschwert den Aufschluss, bei dem das Lignin selektiv möglichst vollständig aus dem Holzmaterial herausgelöst werden soll, ohne dass die anderen Bestandteile angegriffen werden.

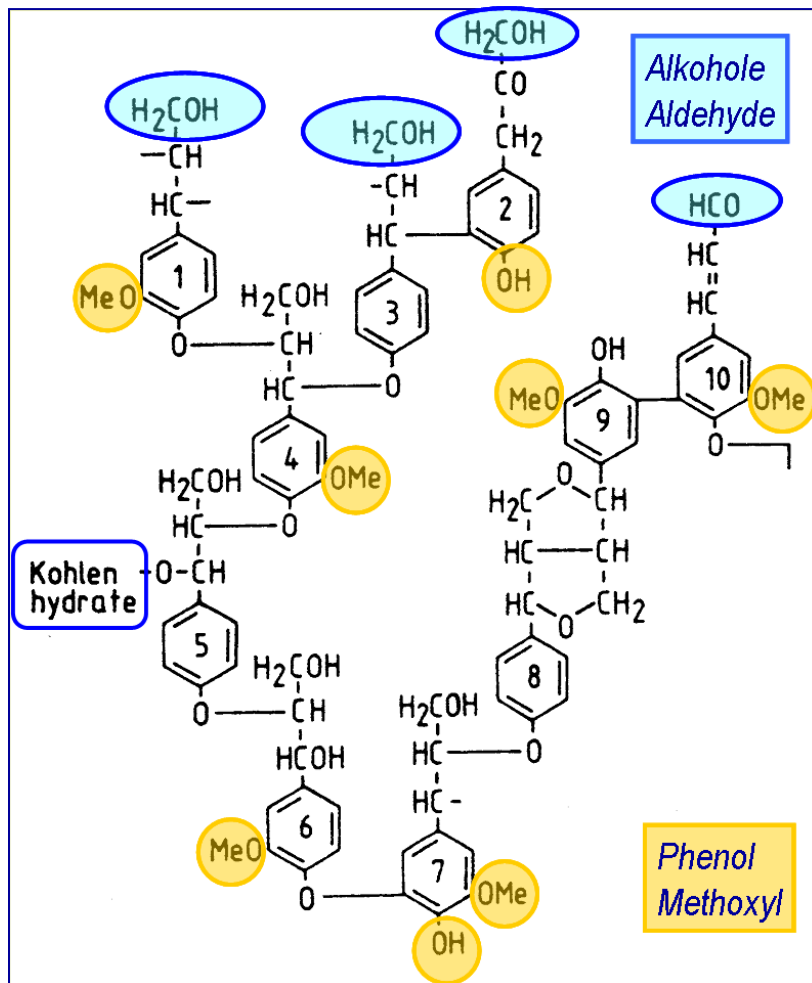


Abbildung 5: Funktionelle Gruppen im Lignin

9.2 Extraktstoffe

Extraktstoffe im weiteren Sinn, sind alle Stoffe, die aus dem Holz durch Behandeln mit einem Lösemittel herausgelöst (extrahiert) werden können. Dies können wasserlösliche oder organo-lösliche niedermolekulare Verbindungen sein. Im engeren Sinn bezeichnet man aber nur die nicht in Wasser, sondern in organischen Lösemitteln löslichen Stoffe im Holz in dieser Weise.

☞ **Unter Extraktstoffen versteht man diejenigen (weitgehend hydrophoben) Anteile der Faserstoffe, die mit organischen Lösemitteln (Dichlormethan oder Aceton) extrahiert werden können.**

Zu den Extraktstoffen gehören alle niedermolekularen hydrophoben Verbindungen des Holzes. Im Wesentlichen sind dies Fette, Wachse, Harze und Gerbstoffe. Daneben gibt

es noch eine Reihe anderer in geringeren Mengen vorkommender Substanzklassen. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Gruppen von Extraktstoffen.

Tabelle 1: Extraktstoffe

Gruppe	Aufbau
Terpene	zyklische Diisoprenoide
Terpenoide und Harze	Diterpene
Fette	Glyceride
Wachse	langkettige Ester
Lignane	Ligninabbauprodukte
Flavenoide	Flavane, Flavone
Tannine (Laubhölzer)	Polyphenole
Stilbene (Nadelhölzer)	Diphenylethen

9.2.4 Fette und Wachse

Fette sind Ester langkettiger Fettsäuren mit Glycerin. Wachse bestehen aus langkettigen Fettalkoholen und einer ebenfalls langkettigen Fettsäure. Die Kettenlänge dieser Verbindungen liegt vorwiegend zwischen 16 und 18 C-Atomen, es können aber auch kürzere und längere Ketten vorkommen. Die Struktur dieser Verbindungen geht aus Abbildung 6 zeigt, aus welchen Komponenten sie sich aufbauen.

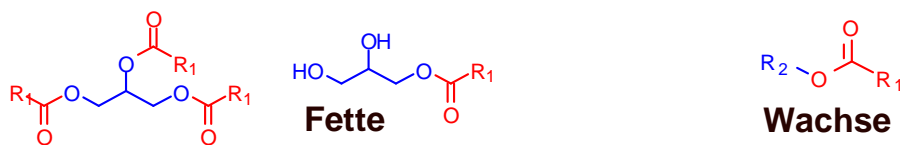


Abbildung 6: Struktur von Fetten und Wachsen

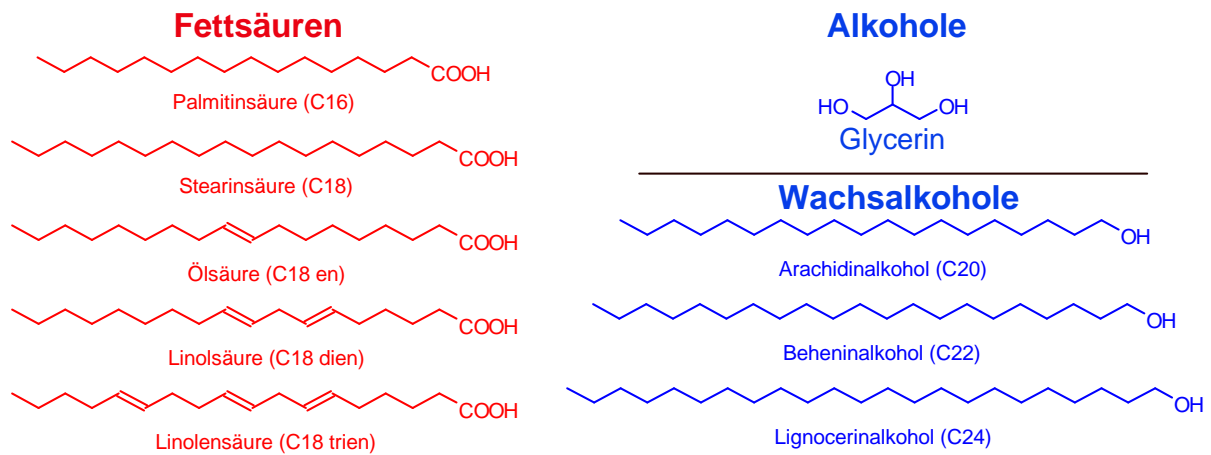


Abbildung 7: Säure- und Alkoholkomponenten von Fetten und Wachsen

Die Funktion von Fetten und Wachsen ist der Schutz der Gewebe gegen das Eindringen von Wasser von außen.

☛ **Fette und Wachse sind hydrophob und dienen dem Schutz weicher Gewebe gegen die Einwirkung von Wasser.**

9.2.5 Naturharze

Chemisch gesehen sind die natürlichen Harze Gemenge aus sehr unterschiedlichen Substanzen wie Harzsäuren (Resinolsäuren), Harzalkoholen (Resinole), Estern von Harzsäuren und -alkoholen, Phenolen mit Gerbstoffcharakter (Resinotannole) und ungesättigten, z. T. Sauerstoff-haltigen Verbindungen (Resene) [Tabelle 2]

Tabelle 2: Bestandteile von Naturharzen

<i>Harzbestandteil</i>	<i>enthaltene Substanzgruppen</i>
<i>Harzsäuren (Resinolsäuren)</i>	(Neo)Abietin-, (Laevo) Pimar-, Palustrinsäuren
<i>Harzalkohole (Resinole)</i>	Diterpen - Alkohole
<i>Phenole (Resitannole)</i>	Mehrwertige Phenole, Gallusester
<i>Ester (Resine)</i>	Ester aus Harzsäuren mit -Harzalkoholen
<i>Ungesättigte Verbindungen (Resene)</i>	Mono- Sesqui- und Diterpene
<i>Terpentin</i>	α - und β -Pinen, 3-Caren, Campher
<i>Etherische Öle</i>	Alkohole, Aldehyde, ketone, Ester von Mono- Sesqui- und Diterpenen

Die Moleküle der Harzsäuren und -alkohole bestehen aus kondensierten Ringstrukturen. Diese entstehen durch Kondensation des Kohlenwasserstoffs Isopren, der fünf C-Atome und zwei Doppelbindungen enthält. Durch unterschiedliche Verbindung mehrerer Isopreneinheiten können sehr unterschiedlich Molekülstrukturen entstehen. Abbildung 8 zeigt eine Reihe von Harzsäuren und wie diese aus den Isopreneinheiten entstehen. Sie enthalten jeweils vier Isoprene.

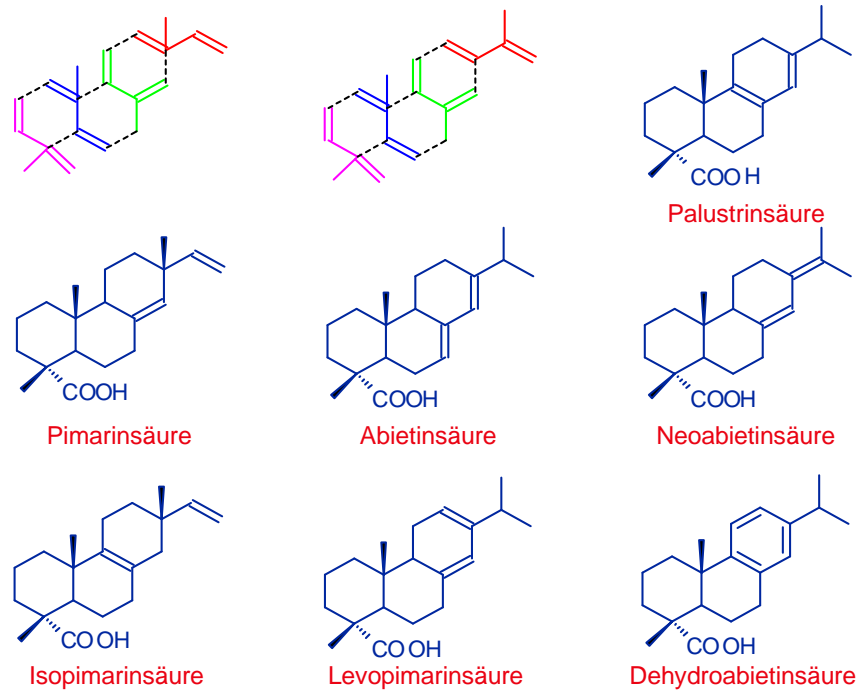


Abbildung 8: Harzsäuren

☞ Harze dienen vorwiegend dem Wundverschluss von Pflanzengewebe. Sie können an der Luft härten (vernetzen), sind biocid und hydrophob.

Harze sind recht hydrophob. Bei der Behandlung mit Alkali („Verseifung“) bilden sich Salze, die pro Harzmolekül eine hydrophile Carboxylgruppe tragen und damit tensidische Wirkung entfalten (siehe Abbildung 9). Naturharze werden für die klassische Papierleimung verwendet.

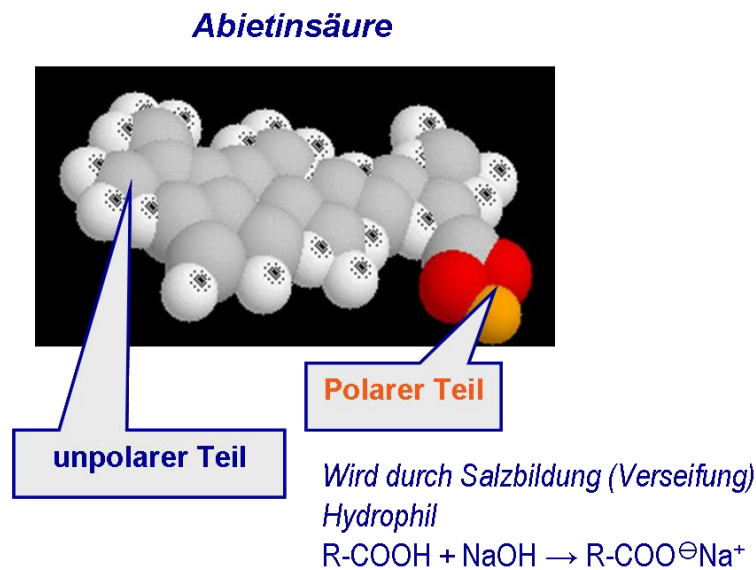


Abbildung 9: Struktur der Abietinsäure und deren Salze

9.2.6 Terpene

Terpene sind ebenfalls Verbindungen, die sich vom Isopren herleiten, aber weniger solche C-5-Einheiten enthalten. Terpene im engeren Sinn bauen sich aus zwei Isopreneinheiten auf. Sie zeichnen sich durch mikrozide Wirkung aus und sind daher ausgesprochene Pflanzenschutzstoffe. Durch ihre niedrige Molmasse, ihren hydrophoben Charakter und sehr kompakte Molekülstruktur (siehe Abbildung 10) sind sie flüchtig und riechen stark aromatisch bis stechend. Tabelle 3 fasst die wichtigsten Grundgerüste von Terpenen zusammen, von denen sich eine große Anzahl verwandter Verbindungen ableitet, unter denen Campher die bekannteste ist.

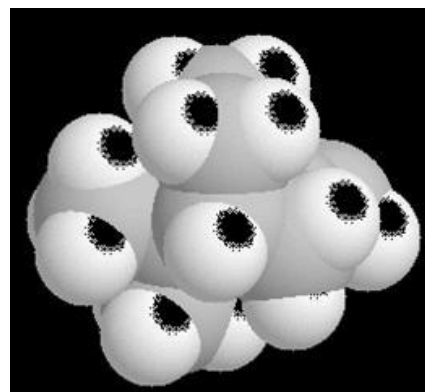
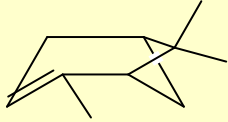
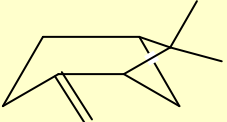
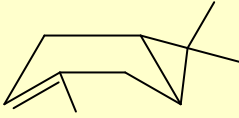
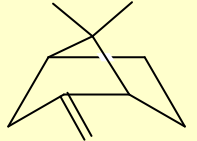
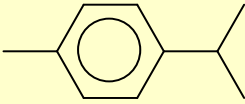
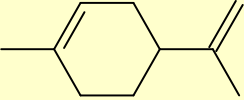


Abbildung 10: Räumliche Struktur des Camphens

Tabelle 3: Terpene

Verbindung	Formel	Verbindung	Formel
2-Pinen		2 (10) Pinen	
3-Caren		Camphen	
p-Cymol		Dipenten (Limonen)	

Gemeinsam ist diesen Diterpenen, dass sie alle eine Ringstruktur besitzen. Die gesättigten Verbindungen bauen sich häufig aus überbrückten Ringen auf und haben daher eine sehr kompakte Molekülstruktur. Dadurch sind sie auch relativ flüchtig und haben einen aromatischen Geruch. Sie zeichnen sich alle durch eine milde Toxizität oder mikrobiocid Wirkung aus. Dies gilt auch im Wesentlichen für die Harze.

☞ Terpene sind flüchtige aromatisch riechende, leicht biocid wirkende Pflanzenschutzstoffe.

9.2.7 Gerbstoffe und Wachse

Die Rinde der Bäume dient vor allem dem mechanischen, thermischen und chemischen Schutz des lebenden Gewebes. Sie enthält daher auch Verbindungen, die die schädigende Wirkung der Atmosphäre mildern. So entgiften Antioxidantien Sauerstoff und Ozon, hydrophobe Wachse schützen gegen das Eindringen von Wasser, Terpene und Phenole haben mikrozide Wirkung und schützen daher gegen den Angriff von Bakterien und Pilzen.

Aus den Rinden oder Rindenwucherungen (Gallen) der meisten Bäume können durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln Flavone und Flavonoide (z.B. Quercetin) und Gerbstoffe (Tannine, mehrwertige Phenole) gewonnen werden, die als Konservierungsmittel und technische Antioxidantien verwendet werden können. Die chemischen Grundkörper dieser Stoffklassen werden in Tabelle 4 dargestellt. In gleicher Weise gewinnt man auch Wachse.

Tabelle 4: Grundkörper der Flavenoide und Gerbstoffe

