

„Zur Desodorierung von technischen Ligninen und deren Anwendung in der Phenoplastherstellung“

von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften

der Bergischen Universität Wuppertal

genehmigte Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde

- Doktor der Naturwissenschaften -

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Christian Lübke

Wuppertal, den 27.06.2017

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20171115-085857-5

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20171115-085857-5>]

„Seht mich an. Ein Hirn von der Größe eines Planeten,... und ich soll Lignin analysieren. Nennt man das vielleicht berufliche Erfüllung? Also ich nicht.“

frei nach D. ADAMS, „Per Anhalter durch die Galaxis“, HEYNE, München **2009**.

Danksagung

Zur aller erst möchte ich meiner Familie danken, ohne deren Unterstützung so vieles nicht möglich gewesen wäre. Danke MAMA, PAPA, THOMAS und EDEL.

Für die Möglichkeit dieses Themengebiet frei bearbeiten zu können möchte ich mich bei PROF. DR. HANS-WILLI KLING bedanken.

Weiterer Dank geht an die anderen Mitglieder des Arbeitskreises KOMMUNIKATION UND MANAGEMENT CHEMISCHER PROZESSE IN DER INDUSTRIE UND ANALYTISCHE CHEMIE, speziell DR. MARC CONSTAPEL, DR. SABRINA LAUN, DR. ILKA KÖNIG, SVENJA LUDWIG, PATRICK SCHLENGER, und TILL GÖTZ.

Im Bereich der Arbeit als Qualitätsbeauftragter für Studium und Lehre möchte ich mich bei PROF. DR. ANDREAS FROMMER, PROF. DR. WOLFGANG WAGNER, PROF. DR. BIRGIT JACOB, PROF. DR. MICHAEL GÜNTHER, PROF. DR. STEFAN F. KIRSCH, PROF. DR. REINHARD HENTSCHKE, DR. BJÖRN AUGNER und DR. MARKUS VOM SCHEIDT und all den anderen für eine Menge Verständnis bedanken.

Ebenfalls gilt mein Dank MARTIN MEYER und LUKAS NATTMANN, deren wissenschaftliche Abschlussarbeit bzw. Bachelorarbeit ich betreuen durfte.

Ein ganz spezieller Dank geht an mein BEEEBI. Ohne Dich hätte ich das alles nicht geschafft.

Abstract

At this moment in time the chemical and pharmaceutical industry relies heavily on fossil fuels. About 90 % of all produced goods are made out of or with fossil fuels. Also 97 % of the used fossil fuels get burned to generate energy for the established technical processes. This state of the industry can't be preserved in the long run, since the fossil fuels will ultimately run out. But before that their price has to rise to compensate for the increasing difficulty in extracting fossil fuels from the environment. This will lead to increasing prices for the produced goods by the chemical and pharmaceutical industry which will result in dropping sales figures. To avoid this substitutes for fossil fuels need to be found. An attractive alternative for fossil fuels are renewable resources. Some even have the potential to substitute fossil fuels completely. One of those renewable resources is lignin. It is a component of wood and the only biopolymer which includes aromatic structures, just like crude oil.

Modified lignins are byproducts of the paper industry and the biorefinery. The dominant process to produce paper is called kraft pulping in which kraft lignin is generated as a by-product. At this time it is only getting burned to produce energy. The organosolv lignin needs to find applications to add value and furthermore increase the ecologically and economically potential of biorefineries.

To capitalize on the natural lignin synthesis and the added modification of the aforementioned processes an application in the production of phenolic resins offers an interesting and promising approach to generate a multitude of valuable products. To achieve this, the technical lignins need to fit certain requirements. They need to have little to no odor and must be free of components which could inhibit the polymerization process or the performance of the produced polymers. To accomplish this oxidation processes have shown to be very promising, as seen for example in the bleaching of paper made from kraft pulping.

To get a detailed view of the impacts of the used oxidation on the technical lignins the oxidations of monomeric and dimeric aromatic model substrates have been screened using analogue reaction parameters. Characteristic products of dearomatization and oxidation fragments of the propyl group have been found. While succinic acid and its derivatives are products of dearomatization, lactic acid derives from the propyl group. It was also found that glyceric and threonic acid are oxidation products of sugars. Taking these results into account, a method to deodorize technical lignins has been found. Using this method it is possible to generate 3,6 kg of short chained carboxylic acids

from kraft lignin and 9,4 kg of the same from organosolv lignin per ton of used lignin solution. With the remaining deodorized lignins it is possible to manufacture 41 kg of phenolic resins from kraft lignin and 42,5 kg of the same from organosolv lignin which contain a mass percentage of up to 82 % of the deodorized technical lignins. The phenolic resins exhibit excellent chemical and mechanical attributes and could be used for a wide variety of different applications.

Abkürzungsverzeichnis

AOP	Advanced Oxidation Process
CBP	Fraunhofer Institut für chemisch-biotechnologische Prozesse
DTMPA	Diethyltriaminpentakis(methylphosphorsäure)
DMSO	Dimethylsulfoxid
E_B	Bindungsdissoziationsenergie
ECF	Elementary chlorine free
EEG	Erneuerbare-Energien-Gesetz
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope
HV	Hochvakuum
IEA	International Energy Agency
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
k. A.	Keine Angaben
LSM	Lösungsmittel
MSTFA	<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -(trimethylsilyl)trifluoroacetamid
NV	Niedervakuum
phr	Parts per hundred rubber
ppm	parts per million
rpm	Revolutions per minute
SET	Single electron transfer
TCP	Totally chlorine free
TMP	Natriumtrimethylsilylpropionat
ZPR	Zellstoff- und Papierfabrik ROSENTHAL GmbH & Co.KG

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	3
2.1. Holz	3
2.1.1. Cellulose	4
2.1.2. Hemicellulose	4
2.1.3. Lignin	5
2.2. Papierherstellung	10
2.2.1. Kraft-Aufschluss	10
2.2.2. Reaktionen des Kraft-Aufschlusses	11
2.2.3. Nutzung des Kraft-Lignins	16
2.3. Bioraffinerie	19
2.3.1. Organosolv-Verfahren und Lignocellulose-Bioraffinerie	19
2.3.2. Reaktionen des Organosolv-Verfahrens	21
2.3.3. Nutzung des Organosolv-Lignins	22
2.4. Oxidative Umsetzung von Ligninen	23
2.4.1. Reaktionen der oxidativen Umsetzung	24
2.4.1.1. Reaktionen mit FENTONS-Reagenz	24
2.4.1.2. Reaktionen mit basischem Wasserstoffperoxid	28
2.4.1.3. Mechanistische Untersuchungen der Reaktionen mit basischem Wasserstoffperoxid	28
2.4.2. Anwendungen der oxidativen Umsetzung	36
2.5. Phenoplaste	39
2.5.1. Reaktionen der Phenoplastherstellung	40
2.5.1.1. Novolake	40
2.5.1.2. Resole	41

3. Ergebnisse und Diskussion	42
3.1. Synthese des Enolether-Modellsubstrates	42
3.2. Synthese des Stilben-Modellsubstrates	43
3.3. Qualifizierungen der Modellsubstrate, der technischen Lignine und der Oxidationsprodukte	44
3.4. Oxidationen von monomeren Aromaten.....	60
3.4.1. Oxidation des Phenols.....	61
3.4.2. Oxidation des Guajacols.....	63
3.4.3. Oxidation des Syringols.....	66
3.4.4. Oxidation des Vanillins	69
3.4.5. Oxidation des Syringaldehyds	73
3.4.6. Betrachtung der Oxidationen der monomeren Aromaten	77
3.5. Oxidationen von dimeren Aromaten.....	79
3.5.1. Oxidation des Enolether-Modellsubstrates	79
3.5.2. Oxidation des Stilben-Modellsubstrates	81
3.5.3. Oxidation des Dehydrodivanillins.....	83
3.5.4. Oxidation des Dehydrodikresols	83
3.5.5. Betrachtung der Oxidationen der dimeren Aromaten	84
3.6. Oxidation der technischen Lignine	84
3.6.1. Oxidation des Kraft-Lignins	84
3.6.1.1. Kernresonanzspektroskopie des Kraft-Lignins.....	86
3.6.1.2. Infrarotspektroskopie des Kraft-Lignins.....	88
3.6.1.3. GC-FID und GC-TOF/MS des Kraft-Lignins.....	90
3.6.2. Oxidation des Organosolv-Lignins.....	93
3.6.2.1. Kernresonanzspektroskopie des Organosolv-Lignins	95
3.6.2.2. GC-FID und GF-TOF/MS des Organosolv-Lignins	96
3.6.3. Betrachtung der Oxidationen der technischen Lignine	100
3.7. Phenoplaste auf Basis technischer Lignine.....	102

3.7.1.	Festphasenpolymerisation des Kraft-Lignins	102
3.7.2.	Festphasenpolymerisation des Organosolv-Lignins	106
4.	Zusammenfassung und Ausblick	110
5.	Experimenteller Teil	112
5.1.	Versuchsdurchführungen	112
5.1.1.	Dehydrodivanillin	112
5.1.2.	Dehydrodikresol.....	112
5.1.3.	Enolether-Modellsubstrat.....	113
5.1.3.1.	Acetylierung des Vanillins	113
5.1.3.2.	WILLIAMSON-Ethersynthese des Guajacols.....	114
5.1.3.3.	KNOEVENAGEL-Reaktion zum acetylierten Enolether	114
5.1.3.4.	Reduktion zur Herstellung des Enolether-Modellsubstrates.....	115
5.1.4.	Stilben-Modellsubstrat.....	116
5.1.4.1.	Benzoylierung des Vanillins	116
5.1.4.2.	Acetylierung der Homovanillinsäure.....	117
5.1.4.3.	KNOEVENAGEL-Kondensation zum geschützten Stilben	117
5.1.4.4.	Reduktion zur Generierung des Stilben-Modellsubstrates	118
5.1.5.	Oxidationen der Modellsubstrate	119
5.1.5.1.	Nach FENTON	119
5.1.5.2.	Basisch	119
5.1.6.	Oxidationen des Organosolv-Lignins.....	119
5.1.7.	Oxidationen des Kraft-Lignins	120
5.1.8.	Herstellung der Rohstoffe für die Polymerisation.....	120
5.1.8.1.	Organosolv-Lignin.....	120
5.1.8.2.	Kraft-Lignin.....	120
5.1.9.	Festphasenpolymerisation.....	120
5.1.10.	Probenvorbereitungen.....	121

5.1.10.1.	Zur gaschromatographischen Analyse via Flammenionisationsdetektor und Flugzeitmassenspektrometer	121
5.1.10.2.	Zur Kernresonanzspektroskopie	121
5.1.10.3.	Zur Massenspektrometrie	121
5.1.10.4.	Zur Infrarotspektroskopie	121
5.1.10.5.	Zur Rasterelektronenmikroskopie	122
5.2.	Analysegeräte und -parameter	122
5.2.1.	Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor.....	122
5.2.1.1.	GC-FID-System	122
5.2.1.2.	GC-FID-Bedingungen	122
5.2.2.	Gaschromatographie mit Flugzeitmassenspektrometer	123
5.2.2.1.	GCxGC-TOF/MS-System.....	123
5.2.2.2.	GCxGC-TOF/MS-Bedingungen	123
5.2.3.	Kernresonanzspektroskopie	124
5.2.4.	Massenspektrometrie	124
5.2.4.1.	MS-System	124
5.2.5.	Infrarotspektroskopie	124
5.2.5.1.	IR-System	124
5.2.6.	Rasterelektronenmikroskopie	125
5.2.6.1.	ESEM-System.....	125
5.3.	Verwendete Chemikalien	126
6.	Literatur	128
7.	Appendizes	139
7.1.	Abbildungsverzeichnis.....	139
7.2.	Tabellenverzeichnis.....	146
7.3.	Spektren und Chromatogramme	147

1. Einleitung

Als nachwachsende Rohstoffe bezeichnet man Rohstoffe, die aus der Agrarwirtschaft stammen und als Alternative zu fossilen Rohstoffen für weiterführende Anwendungszwecke genutzt werden können. Man unterscheidet bei den nachwachsenden Rohstoffen in solche, die ebenfalls als Nahrungsmittel genutzt werden können und solche, die nicht als Nahrungsmittel genutzt werden. Die Geschichte der nachwachsenden Rohstoffe in der chemischen und pharmazeutischen Industrie beginnt nicht in der Neuzeit. Schon vor der Erschließung der fossilen Rohstoffe dienten nachwachsende Rohstoffe als Energieträger und als Basis diverser Naturprodukte. Bereits vor Jahrtausenden nutzte der Homo Sapiens tierische Felle als Kälteschutz und mit Holz als Brennstoff wurde Energie erzeugt. Über viele Jahrtausende waren nachwachsende Rohstoffe also unabdingbar für die Menschheit. Dies änderte sich ab der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts. Die industrielle Revolution und die damit verbundene vereinfachte Gewinnung der fossilen Rohstoffe Kohle, Erdgas und Erdöl bedingten einen tiefgreifenden Einschnitt in die Lebens- und Produktionsweise des Menschen. Der Fokus lag auf der Innovation und der Verbesserung der industriellen Produktionsweisen, während die Gewinnung landwirtschaftlicher Produkte in den Hintergrund trat und zum Teil komplett vernachlässigt wurde. In der Folgezeit waren die fossilen Rohstoffe, insbesondere Erdöl, die dominierende und stetig wachsende Rohstoffbasis und Hauptenergielieferant der chemischen Industrie. Über 90 % des Rohstoffverbrauchs der chemischen Industrie wird derzeit durch fossile Rohstoffe gedeckt. Aufgrund der stetig wachsenden Weltbevölkerung und des Bedürfnisses der Erhaltung und der Verbesserung des Lebensstandards in der ersten Welt, sowie der Angleichung des Lebensstandards der Schwellenländer in Richtung der Bedürfnisse der ersten Welt, ist es notwendig die Umweltverschmutzung zu vermindern, um die Befriedigung der Bedürfnisse der jetzigen Generation nicht auf Kosten der Folgegenerationen zu tätigen. Ebenfalls ist es unabdingbar, eine Abkehr von der exzessiven Nutzung der fossilen Rohstoffe zu induzieren, da diese Güter, also Erdöl, Erdgas und Kohle, nur begrenzt verfügbar sind. So ist ein Umdenken weg von den konventionellen chemischen Wertegenerierungen hin zu alternativen Verfahren, basierend auf nachwachsenden Rohstoffen, unumgänglich. Dieses Umdenken wird als Rohstoff- und Energiewende bezeichnet. Eine Möglichkeit der Nutzung der nachwachsenden Rohstoffe ist die Raffi-

nation von derzeit ungenutzten technischen Kuppelprodukten. Als attraktive Rohstoffbasis für die chemische Industrie bietet sich das Lignin an. Es ist das einzige natürlich vorkommende Aromaten tragende Biopolymer. Zudem fallen technische Lignine bei der Papierherstellung und in der Bioraffinerie als Kuppelprodukte an. Diese sind komplexe Gemische aus Ligninzersetzungsprodukten, Zuckern, Harzsäuren und anorganischen Bestandteilen, beinhalten aber immer noch die aromatischen Strukturen des originären Lignins. Während im Kraft-Verfahren das Lignin zur Energieerzeugung hauptsächlich verbrannt wird, ist es für die Bioraffinerie aus ökonomischen Gesichtspunkten von besonderem Interesse Wertprodukte aus allen gewonnenen Chemikalien (inklusive des Lignins) zu generieren. Sofern man die Syntheseverleistung der Natur möglichst effizient ausnutzen möchte, bietet sich eine Anwendung der technischen Lignine in der Phenoplastherstellung an. Um eine großflächige Nutzung der hergestellten Wertprodukte gewährleisten zu können, müssen störende Komponenten der technischen Lignine entfernt werden. Hierbei handelt es sich um geruchsgebende Chemikalien und solche, die nicht an der Polymerisation teilnehmen oder sie sogar verhindern. Eine Möglichkeit dies zu erreichen ist die oxidative Umsetzung der technischen Lignine bevor diese als Rohstoff zur Phenoplastherstellung dienen. So ist das Wertschöpfungspotential, welches sich aus diversen Faktoren zusammensetzt, enorm hoch. Faktoren wie die enorm hohe biologische Verfügbarkeit des Lignins und die große Verfügbarkeit speziell des Kraft-Lignins können darüber entscheiden, ob die genannte Anwendung der Phenoplastherstellung in Zukunft an Bedeutung gewinnen. Dies wird auch durch die steigenden Preise der fossilen Rohstoffe, aufgrund ihrer begrenzten Verfügbarkeit und kostenintensiveren Gewinnungsverfahren, bedingt. Die Ausnutzung dieses Wertschöpfungspotentials ist aus ökologischer und ökonomischer Sicht erstrebenswert. Bedeutende Vorteile sind die Erweiterung der Nutzbarmachung der nachwachsenden Rohstoffe und die Verbesserung der Nachhaltigkeit in der chemischen Industrie.

2. Theoretische Grundlagen

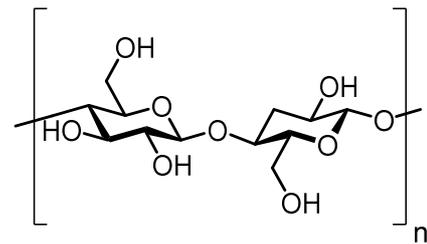
Nachfolgend wird ausgehend von der Struktur des Holzes (2.1) die Struktur des Kraft-Lignins (2.2) und des Organosolv-Lignins (2.3) anhand von literaturbekannten Erkenntnissen aufgeklärt. Aufgrund der olfaktorischen Eigenschaften und der Verunreinigungen der technischen Lignine z.B. durch Zucker ist in 2.4 die oxidative Modifikation von Ligninen dargestellt. Diese ist notwendig, um eine technische Wertegenerierung überhaupt erst möglich zu machen. Anschließend wird in 2.5 die Herstellung von Phenoplasten beschrieben.

2.1. Holz

Gemeinhin wird Holz als Energielieferant und als Werkstoff für die Herstellung unterschiedlichster Werkstücke aufgefasst. Aus botanischer Sicht ist Holz das feste Gewebe der Sprossachsen von Bäumen und Sträuchern. Die Sprossachse verbindet die der Ernährung dienenden Grundorgane der Pflanze, sprich Wurzel und Blätter.^[1,2] Die Sprossachsen sind aus den Hauptbestandteilen Cellulose, Hemicellulose und Lignin aufgebaut.^[3-5] Das Holz dient zum einen der mechanischen Stützung der Pflanze und bedingt zum anderen den Wasser- und Nährstofftransport.^[2] Die jährliche Biosyntheseleistung wird auf $1,7 - 2 \cdot 10^{11} \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ geschätzt.^[6,7] Die Zusammensetzung der Hauptkomponenten des Holzes variiert zwischen Laub- und Nadelhölzern. So liegt der Gehalt an Cellulose bei Nadelhölzern zwischen 42 % und 49 %, wobei Laubhölzer einen Gehalt von 42 % bis zu 51 % an Cellulose aufweisen. Die Hemicellulose ist in Nadelhölzern mit Gehalten von 24 % bis zu 30 % vertreten, während Laubhölzer einen höheren Gehalt von 27 % bis zu 40 % beinhalten können. Lignin ist in Nadelhölzern von 24 % bis zu 30 % und in Laubhölzern von 18 % bis zu 24 % zu finden. Diese Angaben beziehen sich auf getrocknetes, extraktfreies Holz. Es kann zu Varianzen der Gehalte der Hauptbestandteile des Holzes zwischen unterschiedlichen Holzarten, zwischen Hölzern der gleichen Art und sogar innerhalb eines Baumes kommen.^[2] Dies begründet sich auf der Modifikation der Pflanzen durch Umweltfaktoren, wie beispielsweise anhaltendem Wind. So wird die Verholzung begünstigt und damit der Ligningehalt in der Sprossachse erhöht, da Lignin die Stabilität der Sprossachsen bedingt.^[2]

2.1.1. Cellulose

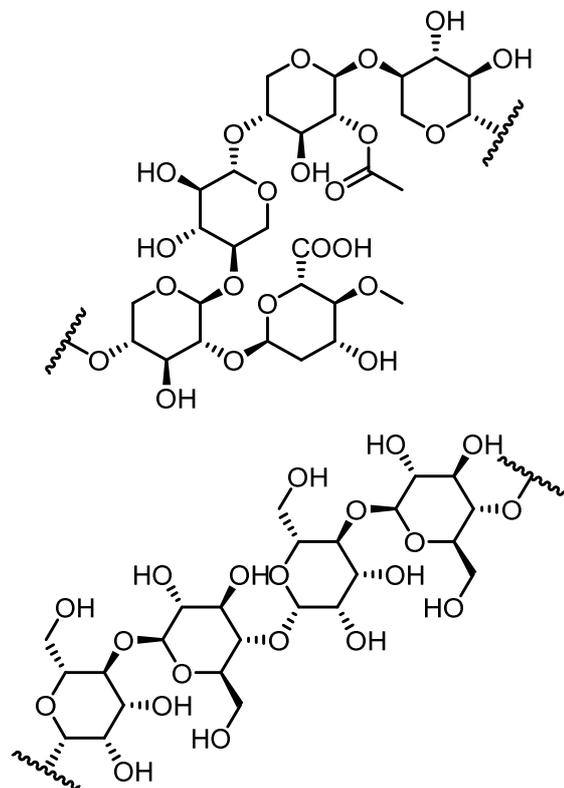
Cellulose ist das in der Natur meist gebildete Biopolymer mit einer jährlichen Biosyntheseleistung von ca. 10^{11} t a^{-1} .^[6] Sie ist linear aus 1,4-verknüpften β -D-Glucosen aufgebaut.^[8] Durch Dehydratisierung wird aus einzelnen Glucosen die Polymereinheit der Cellulose, die Cellobiose, gebildet (Abbildung 1).^[5,8] Der durchschnittliche Polymerisationsgrad liegt bei $n = 10^5$.^[9] Cellulose dient unter anderem als Rohstoff für die Papierherstellung, wobei jährlich über $400 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$ Papier, Karton und Pappe weltweit produziert werden.^[10]

Abbildung 1: Cellulose-Polymer^[8]

2.1.2. Hemicellulose

Hemicellulosen sind aus Pentosen, Hexosen, Hexuronsäuren und Desoxyzuckern aufgebaute, größtenteils lineare, heterogene Polymere. Die Pentosen sind D-Xylose und L-Arabinose; die Hexosen sind D-Mannose, D-Galactose und D-Glucose. Bei den Hexuronsäuren handelt es sich um D-Glucuronsäure, D-4-O-Methylglucuronsäure und D-Galacturonsäure. Die Desoxyzucker sind L-Rhamnose und L-Fucose.^[4]

Die Hemicellulosen des Laubholzes unterscheiden sich von denen des Nadelholzes. So sind in Laubhölzern fast ausschließlich O-Acetyl-4-O-methylglucuronoxylan (Abbildung 2, oben) und Glucomanan (Abbildung 2, unten) aufzufinden.^[4] Das O-Acetyl-4-O-methylglucuronoxylan macht mit 95 % den Hauptbestandteil der Hemicellulosen der Laubhölzer aus und hat einen Polymerisationsgrad von

Abbildung 2: Hemicellulosen der Laubhölzer^[4]

$n = 100 - 200$.^[11] Die Hemicellulosen der Nadelhölzer sind Arabino-4-O-methylglucuronoxylan (Abbildung 3, oben) mit bis zu 80 % und O-Acetyl-galactoglucomannan (Abbildung 3, unten).^[4] Der Polymerisationsgrad des Arabino-4-O-methylglucuronoxylans liegt bei $n = 70 - 130$.^[5]

2.1.3. Lignin

Lignin ist das einzige Aromaten tragende Biopolymer mit einer jährlichen Biosyntheseleistung von ca. $2 \cdot 10^{10} \text{ t a}^{-1}$. Die weltweit gesamte Menge an Lignin wird auf $3 \cdot 10^{11} \text{ t a}^{-1}$ geschätzt.^[12] Damit begründet die International Energy Agency (IEA) ihre Aussage, dass bei einem Erdölbedarf von $5,4 \cdot 10^9 \text{ t a}^{-1}$ Lignin das Potential zur Erdölsubstitution besitzt. Lignin ist aus drei Monolignolen aufgebaut. Diese sind *p*-Cumarylalkohol (Abbildung 4, oben), *p*-Coniferylalkohol (Abbildung 4, Mitte) und *p*-Sinapylalkohol (Abbildung 4, rechts).^[13] Diese bestehen aus einem konjugiert aromatischen C9-Gerüst, das sich nur im Methoxylierungsgrad in *ortho*-Position zur Hydroxy-Funktion unterscheidet. Die Kohlenstoffe der Propyl-Kette werden in der Literatur meist mit α , β und γ bezeichnet.

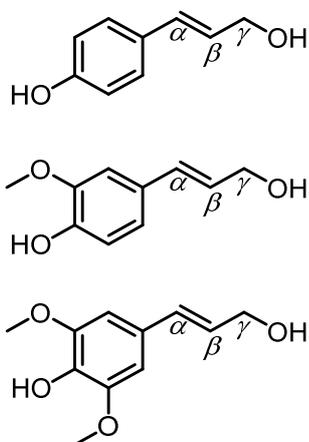


Abbildung 4: *p*-Cumarylalkohol, *p*-Coniferylalkohol und *p*-Sinapylalkohol^[13]

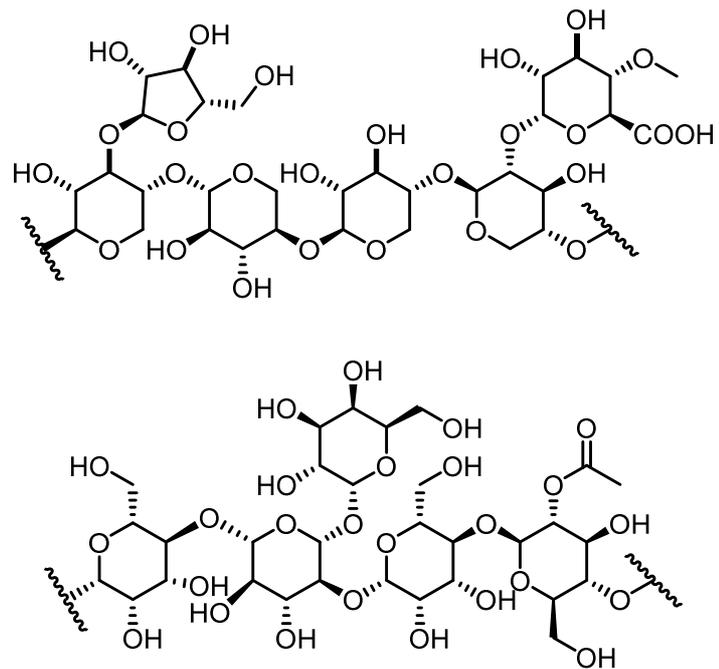


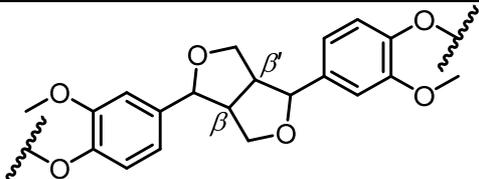
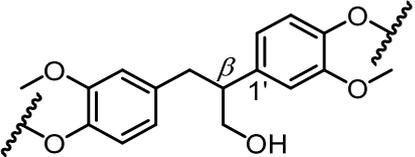
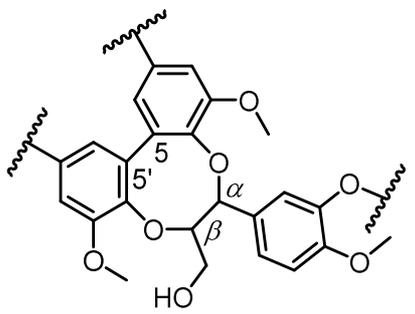
Abbildung 3: Hemicellulosen der Nadelhölzer^[4]

Der prozentuale Anteil der Monolignole im Lignin variiert von Laub- zu Nadelholz. So besteht Nadelholz aus über 95 % *p*-Coniferyl-Einheiten, wobei die *p*-Sinapyl-Einheiten nur in Spuren auffindbar sind. Der Rest entfällt auf *p*-Cumaryl-Einheiten.^[14] Laubhölzer hingegen zeigen eine breitere Verteilung der Monolignole. Sie bestehen aus bis zu 75 % *p*-Sinapyl-Einheiten, bis zu 50 % *p*-Coniferyl-Einheiten und bis zu 8 % *p*-Cumaryl-Einheiten.^[14]

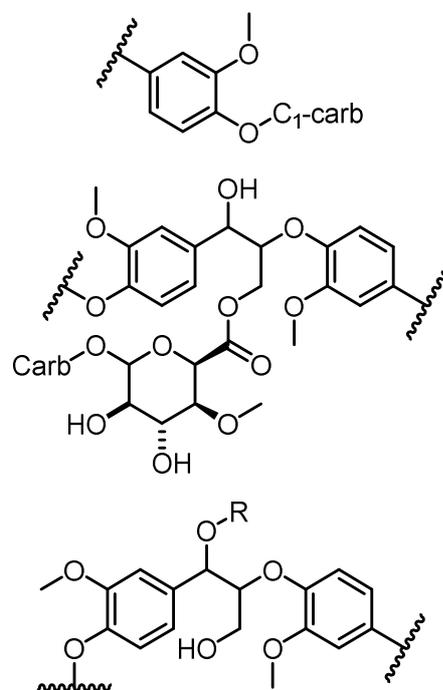
Die Molmassenverteilung des nativen Lignins liegt zwischen 5000 – 10000 g·mol⁻¹.^[15] Die Verknüpfungen der Monolignole zum Makromolekül verlaufen radikalisch über eine enzyminduzierte hydrogenierende Polymerisation.^[13,16] Die radikalische Natur der Polymerisation, auch Verholzung genannt, führt zu einigen möglichen Bindungsbildungen zwischen den Monolignolen. Diese sind in Tabelle 1 aufgeführt und exemplarisch aus *p*-Coniferyl-Einheiten aufgebaut.

Tabelle 1: Bindungstypen und deren Häufigkeit des Lignins^[17,18,19]

Struktur	Bezeichnung	Häufigkeit Nadelholzlignin [%]	Häufigkeit Laubholzlignin [%]
	β -O-4'	35 - 60	60 - 65
	β -5'	9 - 12	4 - 9
	5-5'	9,5 - 11	2 - 5
	α -O-4'	6 - 8	6 - 8
	4-O-5'	3,5 - 4	1,5

Struktur	Bezeichnung	Häufigkeit Nadelholzlignin [%]	Häufigkeit Laubholzlignin [%]
	β - β'	2 - 3	7 - 7,5
	β -1'	1 - 2	7 - 15
	DBDO (Dibenzodioxin)	k. A.	3,5

Die Struktur des Lignins ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Zunächst wurde Lignin als dreidimensional vernetztes Polymer betrachtet. Diese Annahmen beruhen auf den Überlegungen von ADLER, der sich mit Fichtenholzlignin beschäftigte und NIMZ, der Buchenholzlignin untersuchte.^[18,20] Neuere Untersuchungen lassen aber darauf schließen, dass Lignin ein lineares Polymer sei.^[21] Gesichert scheint aber, dass das Ligninpolymer mit den Polysacchariden der Zellwand (Cellulose und Hemicellulose) Bindungen ausbildet, den sogenannten Lignin-Kohlenhydrat-Komplexen.^[16,22] Diese verlaufen vorwiegend über Phenylglycoside (Abbildung 5, oben), Carbonsäureester-Verknüpfungen in γ -Position

Abbildung 5: Lignin-Kohlenhydrat-Komplexe^[23]

von β -O-4'-Bindungen (Abbildung 5, Mitte) und Ether-Verknüpfungen in α -Position von β -O-4'-Bindungen (Abbildung 5, unten; mit R = C₆ in Glucose, Galactose und Mannose, C₅ in Arabinose, C₂/C₃ in Glucose, Galactose, Mannose, Arabinose und Xylose). Aufgrund dieser Lignin-Kohlenhydrat-Komplexe erweist es sich als nahezu unmöglich natives Lignin aus Holz zu gewinnen.^[22]

In Abbildung 6 ist eine schematische Darstellung des Lignins zu finden mit einer Molekülmasse von 4508,71 Da (C₂₃₈H₂₇₂O₈₆). Hier sind 25 *p*-

Cumaryl-Einheiten über zwölf β -O-4'-Bindungen, vier β -1'-Bindungen, je zwei β -5'- und α -O-4'-Bindungen sowie jeweils eine 5-5'-, 4-O-5'- und eine DBDO-Bindung verknüpft.

In Tabelle 2 sind die von HUANG berechneten durchschnittlichen Bindungsdissoziationsenergien (E_B) einiger Ligninbindungstypen aufgeführt.^[23] Die direkte Verknüpfung zweier Aromaten (5-5') zeigt die höchste E_B . Zudem lässt sich der Trend erkennen, dass Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen der Propyl-Ketten (C _{β} -O in β -O-4' und C _{α} -O in α -O-4') des Lignins geringere E_B aufweisen, als Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen zwischen Aromaten (C₄-O und O-C₅ in 4-O-5' sowie C₄-O in α -O-4'). Die E_B der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen (C _{α} -C _{β} in β -O-4' und C _{α} -C _{β} in β -1') liegen zwischen den genannten Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen. Im Falle der β -O-4'-Bindung ist ebenfalls erkennbar, dass die C _{β} -O-Bindung mit $E_B = 209,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ deutlich unterhalb der durchschnittlichen Bindungsdissoziationsenergie der C _{α} -C _{β} -Bindung mit $266 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ liegt.

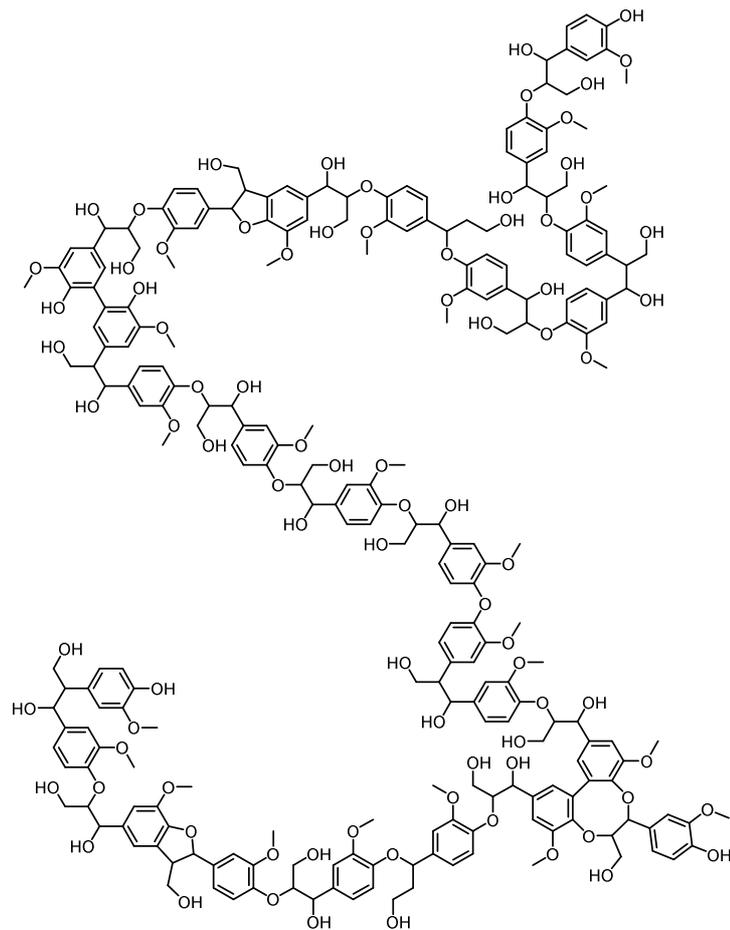


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Lignins^[21,22]

Tabelle 2: Durchschnittliche Bindungsdissoziationsenergien des Lignins^[23]

Bindung	Durchschn. E_B [kJ·mol ⁻¹]
β -O-4' C $_{\beta}$ -O	209,4
β -O-4' C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$	266,0
α -O-4' C $_{\alpha}$ -O	182,7
4-O-5' C $_4$ -O	283,7
4-O-5' O-C $_5$	311,6
β -1' C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$	234,9
5-5' C $_5$ -C $_5'$	483,4

Als wertvolle Analysemethode zur Strukturaufklärung des Lignins hat sich die zweidimensionale Kernresonanzspektroskopie entwickelt. Agglomerierte Untersuchungsergebnisse, die aus ¹H¹³C-HSQC-Analysen von Modellsubstraten und Realproben stammen, sind in Tabelle 3 aufgeführt. Mit diesen Ergebnissen lassen sich direkt Aussagen über einzelne Strukturelemente des Lignins treffen.

Tabelle 3: Chemische Verschiebungen des Lignins^[24]

Zuordnung	δ_H [ppm]	δ_C [ppm]
O-CH ₃	3,73	55,6
β -O-4' C $_{\gamma}$ -H $_{\gamma}$	3,40	59,4
β -O-4' C $_{\alpha}$ -H $_{\alpha}$ (a)	4,74	71,0
β -O-4' C $_{\alpha}$ -H $_{\alpha}$ (b)	4,86	71,7
β -O-4' C $_{\beta}$ -H $_{\beta}$ (a)	4,28	83,5
β -O-4' C $_{\beta}$ -H $_{\beta}$ (b)	4,11	85,8
α -O-4' C $_{\alpha}$ -H $_{\alpha}$	5,50	79,5
β - β' C $_{\beta}$ -H $_{\beta}$	3,06	53,5
β - β' C $_{\gamma}$ -H $_{\gamma}$	3,83	71,0
β - β' C $_{\alpha}$ -H $_{\alpha}$	4,67	84,8

Zuordnung	δ_H [ppm]	δ_C [ppm]
β -5' C $_{\beta}$ -H $_{\beta}$	3,46	53,5
β -5' C $_{\gamma}$ -H $_{\gamma}$	3,67	62,6
β -5' C $_{\alpha}$ -H $_{\alpha}$	5,46	86,8
β -1' C $_{\beta}$ -H $_{\beta}$	3,35	50,4
β -1' C $_{\gamma}$ -H $_{\gamma}$	4,14	63,4
β -1' C $_{\alpha}$ -H $_{\alpha}$	6,03	74,7
DBDO C $_{\alpha}$ -H $_{\alpha}$	4,81	83,3
DBDO C $_{\beta}$ -H $_{\beta}$	3,85	85,3

(a): gebunden an *p*-Coniferyl-Einheit; (b): gebunden an *p*-Sinapyl-Einheit

2.2. Papierherstellung

Das dominierende Verfahren zur Zellstoffgewinnung und damit zur Papierherstellung ist mit 89 % der weltweiten Produktionsmenge der sogenannte Kraft-Aufschluss (auch Sulfatverfahren genannt) mit einer Gesamtzellstoffproduktionsmenge im Jahr 2010 von $356 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$.^[8,10,25] Ebenso fallen ca. $50 - 70 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$ an Kraft-Lignin an.^[26,27] Diese starke Marktstellung ist allerdings nicht immer der Fall gewesen. So ist der unbehandelte Zellstoff aus dem Kraft-Aufschluss wegen Verunreinigung mit Ligninzeretzungsprodukten nicht sonderlich hell und es bedarf eines Bleichschrittes (siehe 2.4.1), um das Kraft-Papier aufzuhellen.^[8,28]

2.2.1. Kraft-Aufschluss

Der Kraft-Aufschluss basiert auf den Arbeiten von POOLE (1853), HENRI (1861), EATON (1871) und DAHL, der das Verfahren zur technischen Anwendung im Jahr 1879 führte.^[29] Der Begriff Kraft-Aufschluss begründet sich in der hohen Festigkeit des gewonnenen Zellstoffes. Der schematische Ablauf des Kraft-Aufschlusses ist in Abbildung 7 gegeben. Das Holz wird zunächst zu Holzhackschnitzeln zerkleinert und dann dem eigentlichen Kraft-Aufschluss zugeführt. Hierbei werden die Holzhackschnitzel mit Natriumhydroxid, Natriumsulfid und Natriumsulfat bei bis zu 200 °C und bis zu 10 bar für mehrere Stunden im Satzreaktor umgesetzt.^[8] Eine explizite mechanistische

Aufklärung der ablaufenden Reaktionen ist in 2.2.2 zu finden. Die Kapazitäten eines Reaktors liegen bei über $1000 \text{ t}\cdot\text{d}^{-1}$.^[30] Die Umsetzung liefert nach der Waschung zum einen den Rohzellstoff, welcher nach dem Bleichen

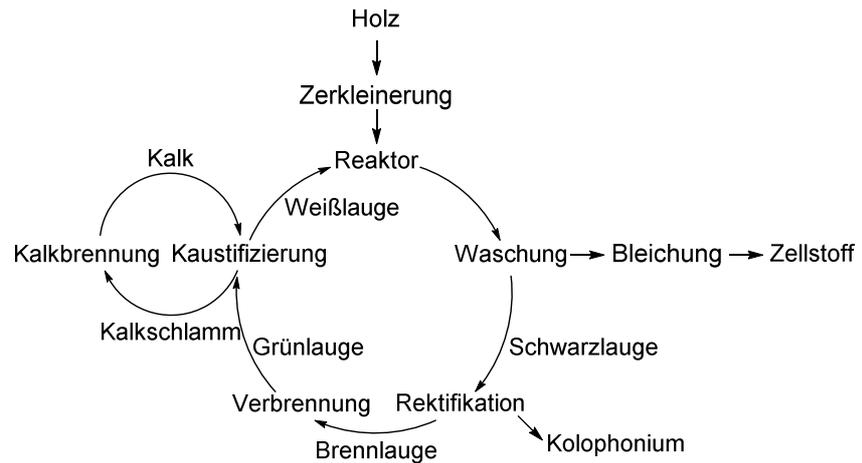


Abbildung 7: Schematischer Ablauf des Kraft-Aufschlusses

direkt zur Papierherstellung weiterverwendet werden kann und zum anderen die Ligninzersetzungsprodukte in Lösung mit den restlichen Prozesschemikalien. Dieses Gemisch wird als Schwarzlauge bezeichnet und beinhaltet ca. 85 % des weltweit anfallenden technisch hergestellten Lignins.^[31] Die Schwarzlauge wird zunächst rektifiziert. Bei einem Trockengehalt von ca. 25 % setzen sich die Tallöle als Kolophonium ab und können abgeschöpft werden.^[32] Pro Tonne Zellstoff können bis zu 40 kg Kolophonium erhalten werden.^[7] Das Tallöl besteht zum Großteil aus Fett- und Harzsäuren, wie z.B. Ölsäure, Stearinsäure, Abietinsäure und Dehydroabietinsäure. Bei weiterer Rektifikation des ligninhaltigen Prozesswassers bis zu einem Trockengehalt von 75 % wird die Brennblauge erhalten. Diese hat einen genügend hohen Trockengehalt, um verbrannt zu werden. Dadurch generiert die Papierherstellungsfabrik genügend Strom, um energieautark arbeiten zu können. Die zurückbleibende Grünblauge besteht zum Großteil aus Natriumcarbonat. Es folgt die Kaustifizierung mit Calciumhydroxid zu Calciumcarbonat und Natriumhydroxid. Das so gewonnene Natriumhydroxid kann als Weißblauge erneut dem Kraft-Aufschluss zugeführt werden. Das erhaltene Calciumcarbonat wird in Kalkbrennern zu Calciumoxid gebrannt, mit Wasser zu Calciumhydroxid gelöst und kann so erneut der Kaustifizierung zugeführt werden. So befindet sich im Papierherstellungsprozess ein klassischer technischer Kalkkreislauf.^[25,33,34]

2.2.2. Reaktionen des Kraft-Aufschlusses

Der Kraft-Aufschluss verläuft in drei Phasen. In der ersten Phase werden C_{α} -O-Bindungen aus α -O-4'-Strukturen und C_{β} -O-Bindungen aus β -O-4'-Strukturen gebrochen, sofern ein phenolischer Rest an die jeweilige Struktur gebunden ist. Die zweite Phase, bis zu einem Delignifizierungsgrad von ca. 70 %, wird durch die Bindungsbrüche von

den oben genannten Bindungen mit nicht phenolischen aromatischen Substituenten bestimmt. In dieser Phase finden bereits Kondensationsreaktionen der Ligninzeretzungsprodukte statt. In der dritten Phase (bei einem Delignifizierungsgrad von etwa 90 %) steigt das Verhältnis vom Kohlenhydratabbau zur Delignifizierung und die Kondensatbildung findet vermehrt statt. In dieser Phase wird der Aufschluss abgebrochen. Der Bindungsbruch der C_{α} -O-Bindungen aus α -O-4'-Strukturen und die C_{β} -O-Bindungen aus β -O-4'-Strukturen sind also das primäre Ziel des Kraft-Aufschlusses, neben dem Bindungsbruch der Lignin-Kohlenhydrat-Komplexe.^[34] Diese experimentell bestimmten Abläufe der Bindungsbrüche korrespondiert mit den berechneten durchschnittlichen Bindungsdissoziationsenergien aus Tabelle 2.

Mechanistisch verläuft der Kraft-Aufschluss über Chinonmethide. Deren Bildung ist unter Abbildung 8 zu finden. Durch Deprotonierung und Abspaltung eines Phenolates durch den Bruch der C_{α} -O-Bindung entsteht das Chinonmethid.^[34] Dieses kann nun diversen weiteren Reaktionen unterliegen. Es können nucleophile Additionen, Eliminierungen und Elektronentransferreaktionen stattfinden.

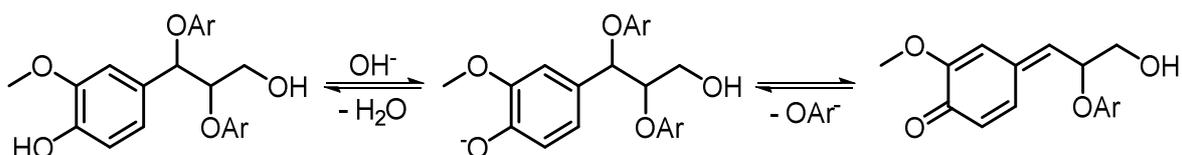


Abbildung 8: Bildung von Chinonmethiden^[34]

Als Nucleophil kann das Hydrogensulfid-Anion dienen. So kann über das Intermediat des Thiirans die C_{β} -O-Bindungen aus β -O-4'-Strukturen gespalten werden (siehe Abbildung 9).^[34] Diese Reaktion wird gemeinhin als die Hauptreaktion der ersten Phase der Delignifizierung betrachtet.^[35]

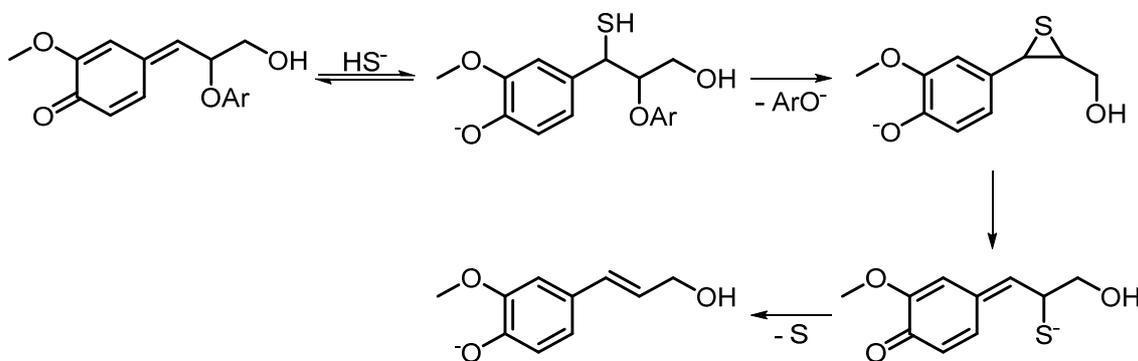
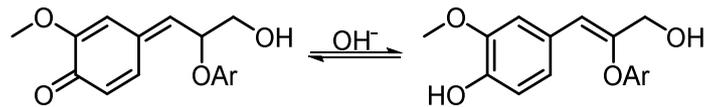
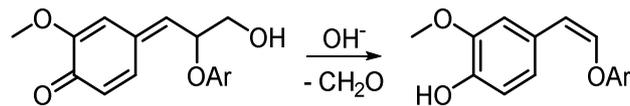


Abbildung 9: Nucleophile Addition von HS^- an Chinonmethid^[34,35]

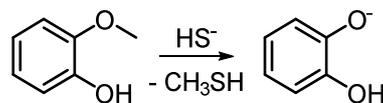
Zudem kann die baseninduzierte Rearomatisierung nach Abbildung 10 stattfinden.^[34]

Abbildung 10: Rearomatisierung des Chinonmethids^[34]

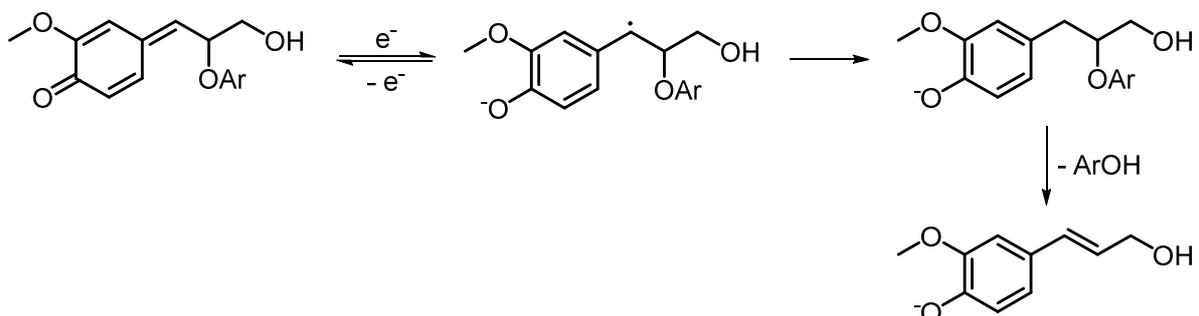
Die Eliminierung von Formaldehyd durch den Bruch der C_β-C_γ-Bindung des Chinonmethids ist in Abbildung 11 zu finden. Hier wird eine Enolether-Funktionalität gebildet.^[34–37]

Abbildung 11: Formaldehyd-Eliminierung zur Ausbildung eines Enolethers^[34–37]

Das bei der Demethylierung (Abbildung 12) entstehende Methanthiol kann unter den Reaktionsbedingungen zu Dimethylsulfid und Dimethyldisulfid umgesetzt werden. Diese kurzkettigen Thioether und Disulfide sind neben den Mercaptanen und anorganischem Schwefel ausschlaggebend für den charakteristischen Geruch der Schwarzlauge.^[34]

Abbildung 12: Demethylierung durch Sulfide^[34]

Ein Beispiel für eine Elektronentransferreaktion mit anschließender Eliminierung ist in Abbildung 13 gegeben. Es wird vermutet, dass die Elektronentransferreaktionen über einen single electron transfer (SET) ablaufen.^[34]

Abbildung 13: SET mit Eliminierung in β -Position^[34]

Die oben bereits erwähnten Kondensationsreaktionen können zwischen zwei Ligninfragmenten, Ligninfragmenten und weiteren Delignifizierungsprodukten, Ligninfragmenten und Kohlenhydraten sowie Ligninfragmenten und Kohlenhydratfragmenten

stattfinden. In Abbildung 14 ist die Kondensation zweier Ligninfragmente aufgeführt. Hierbei wird eine substituierte Methylen-Brücke ausgebildet.^[19,35,38,39]

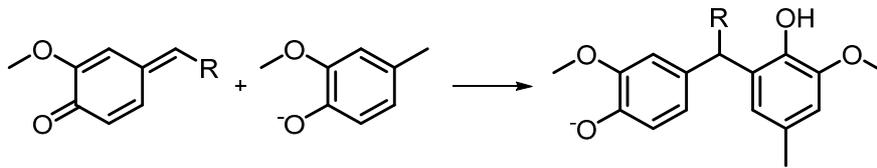


Abbildung 14: Kondensation zweier Ligninfragmente^[19,35,38,39]

Das in Abbildung 11 eliminierte Formaldehyd kann unter den basischen Bedingungen mit aromatischen Systemen zu Resolen (weitere Informationen zu Resolen sind unter 2.5.1 zu finden) kondensieren (Abbildung 15). Diese Methylbrücken können in Abhängigkeit der Substituenten der Aromaten in den Positionen C1, C3 und C5 ausgebildet werden.^[19,35,38,39]

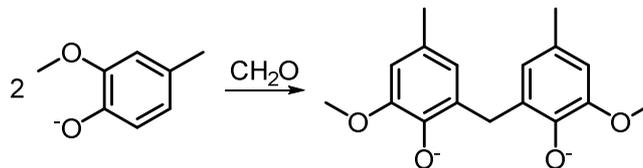


Abbildung 15: Resolbildung^[19,35,38,39]

Eine typische Kondensation zwischen einem Ligninfragment und einem Kohlenhydratfragment ist in Abbildung 16 zu finden. Es reagieren die Pentosen und Hexosen unter den alkalischen Bedingungen zunächst zu 1-Hydroxy-Aceton. Dessen CH-acides Zentrum wird deprotoniert und es folgt eine Aldol-Kondensation mit anschließender Umlagerung zum aufgeführten Milchsäurederivat.^[40,40]

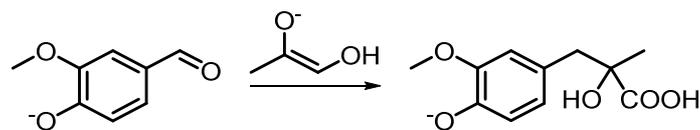
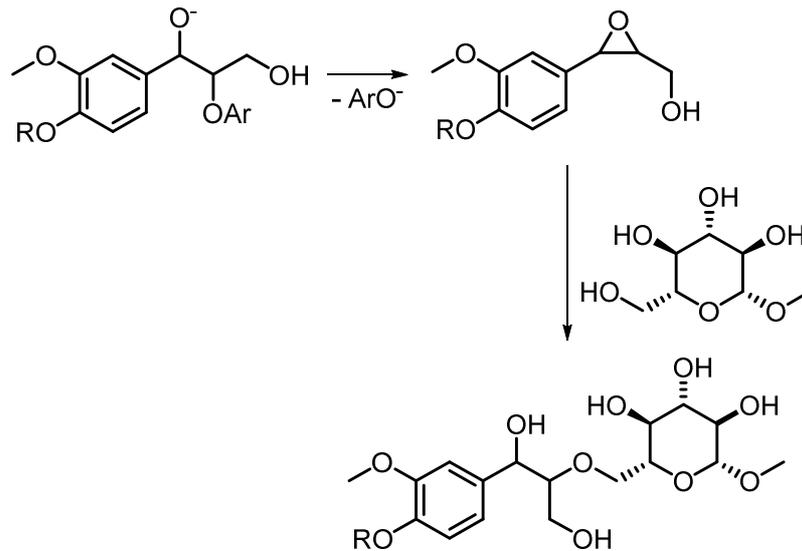
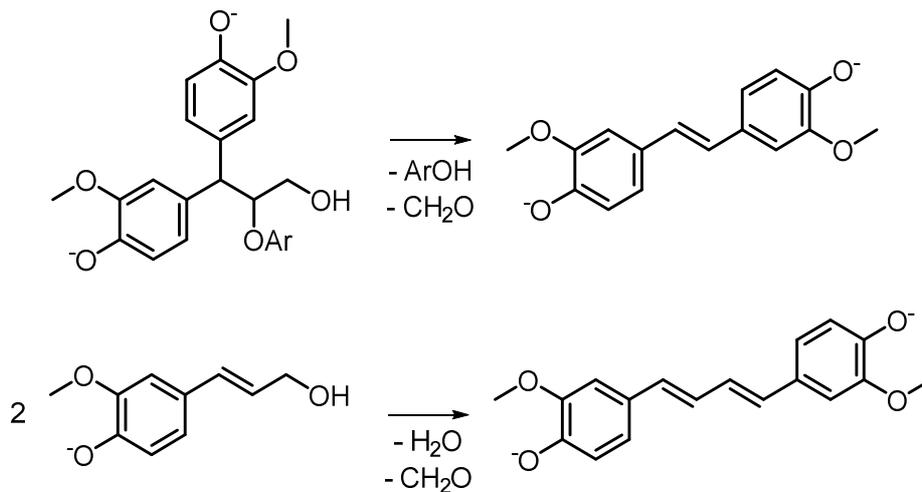


Abbildung 16: Reaktion von Ligninfragmenten mit Kohlenhydratfragmenten^[40]

Die Ausbildung von basenstabilen Lignin-Kohlenhydrat-Komplexen erfolgt nur aus nicht phenolischen Aromaten. Die Ausbildung dieser Bindungen scheint der Grund für die nicht vollständig Entfernung des Lignins aus dem Zellstoff zu sein.^[41]

Abbildung 17: Lignin-Kohlenhydrat-Komplexbildung^[34]

Des Weiteren können sekundäre Kondensationsprodukte gebildet werden. Diese werden durch Kondensationen an der Propyl-Kette gebildet und führen zu Stilbenen (Abbildung 18, oben) oder Butadien-Derivaten (Abbildung 18, unten).^[35]

Abbildung 18: Ausbildung von Stilbenen und Butadien-Derivaten^[35]

So konnten bis dato diverse Strukturteile des Kraft-Lignins bestimmt werden. Die Bindungen des nativen Lignins im Kraft-Lignin sind die α -O-4'-, β -O-4'-, 5-5'-, β -1'-, β - β '-, DBDO- und 4-O-5'-Bindungen. Sie sind entweder nicht vollständig umgesetzt worden oder stabil gegenüber den Reaktionsbedingungen des Kraft-Aufschlusses. Die durch das Kraft-Verfahren neu in das Lignin gebrachten Bindungstypen sind die Enolether, die Stilbene, die Butadien-Derivate und die teilweise substituierten Formaldehyd-Kondensate.^[36] Die Molmassenverteilung des Kraft-Lignins liegt mit $2000 - 3000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ weit unter der des nativen Lignins.^[42] In analoger Weise zu den $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -HSQC-Analysen

des nativen Lignins sind ebenfalls die durch das Kraft-Verfahren neu ins Lignin eingeführten Bindungen untersucht worden. Diese sind Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4: Chemische Verschiebungen des Kraft-Lignins^[43]

Zuordnung	δ_H [ppm]	δ_C [ppm]
Enolether $C_\alpha-H_\alpha$	5,6	112,5
Enolether $C_\beta-H_\beta$	7,3	143,0
Stilben $C_{\alpha/\beta}-H_{\alpha/\beta}$	7,1	128,5
Butadien-Derivat $C_\alpha-H_\alpha$	7,0	132,9
Butadien-Derivat $C_\beta-H_\beta$	6,7	127,7
Formaldehydkondensate CH_2 -Brücke	3,8	28,8
subst. Formaldehydkondensate CH-Brücke	4,3 - 4,6	49,0 - 53,0

2.2.3. Nutzung des Kraft-Lignins

Derzeit werden 98 – 99 % des bei der Papierherstellung anfallenden Kraft-Lignins verbrannt.^[26,39] Über die Verbrennung wird Strom gewonnen, der in das öffentliche Stromnetz eingespeist wird. Aufgrund des Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG) sind die Papierhersteller so in der Lage Einspeisevergütungen zu erhalten.^[44] In der Folge werden ca. 40 % des erzeugten, eingespeisten Stroms eingekauft zur Energieversorgung der Papierherstellungsfabrik. Es werden jedoch einige Ansätze verfolgt, um das Kraft-Lignin nutzbar zu machen. Bei diesen Ansätzen sollte zwischen stofflichen und technischen Anwendungen differenziert werden. Die stofflichen Nutzbarmachungen folgen der Strategie der Depolymerisierung des Kraft-Lignins zu Plattformchemikalien. Diese Depolymerisierungsstrategien sind die Reduktion, die Oxidation, die Elektrokatalyse und die Pyrolyse. Zu den zahlreichen Untersuchungen an Modellsubstraten sind nur eine überschaubare Anzahl an Untersuchungen am Kraft-Lignin durchgeführt worden.^[45] Die Produkte der Depolymerisierungen sind vielfältig. Über reduktive Verfahren sind substituierte Phenole mit sechs bis neun Kohlenstoffatomen erhältlich.^[46,47] Die oxidativen Umsetzungen erfolgen zumeist katalytisch und führen zu polysubstituierten monomeren aromatischen Systemen. Als Katalysatoren werden hier bei heterogener Fahrweise Fe^{2+}/TiO_2 , Polyoxometallate, Metallo-Salene, Molybdätophosphorsäure

($\text{H}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}\text{P}$) oder Kupferoxid genutzt. Als Oxidationsmittel dient elementarer Sauerstoff.^[48–52] Die elektrokatalytische Umsetzung des Kraft-Lignins kann an Anoden aus diversen Materialien durchgeführt werden. Als Hauptprodukt kann so Vanillin gewonnen werden.^[53,54] Die Pyrolyse des Kraft-Lignins wurde von CHOI unter Zuhilfenahme von Zeolithen (HZSM-5), einem kommerziell erhältlichen FCC-Katalysator (Fluid Catalytic Cracking) und Olivin als heterogene Katalysatoren untersucht. Die explizite Analytik des als Pyrolyseöl erhaltenen Gemischs steht noch aus.^[55]

Tabelle 5: Depolymerisationsstrategien des Kraft-Lignins^[46–55]

Depolymerisierungsstrategie	Produkte
Reduktion	substituierte Phenole
Oxidation	Vanillin, Vanillinsäure, Syringaldehyd, Syringasäure
Elektrokatalyse	Vanillin
Pyrolyse	div. Kohlenwasserstoffe, Kohle

Die technischen Nutzungen des Kraft-Lignins sind vermehrt auf dem Gebiet der Polymere zu finden. Hier sind diverse Ansätze zu unterscheiden. Es besteht die Möglichkeit Kraft-Lignin als Füllstoff bei der Polymerherstellung zu nutzen. Ebenfalls kann Kraft-Lignin kovalent in die Polymere gebunden werden. Des Weiteren kann das Kraft-Lignin chemisch modifiziert werden, um es dann kovalent in die Polymere zu binden. LI nutzte gefälltes Kraft-Lignin als Füllstoff in Polyvinylacetat unter Zugabe von Weichmachern, um Thermoplasten herzustellen. Der Kraft-Ligninanteil kann 85 % betragen, ohne dass Einbußen bei den mechanischen Eigenschaften der Thermoplasten erkennbar werden.^[56] KADLA nutzte das Kraft-Lignin als Füllstoff bei unterschiedlichen Polymeren (Polyethylenglycol, Polyethylenterephthalat, Polyvinylalkohol und Polypropylen) und konnte so Polymere herstellen, deren mechanische Eigenschaften denen der konventionellen Polymeren ähneln.^[57] Die chemische Bindung des Kraft-Lignins in das Polymergerüst kann auf unterschiedliche Arten geschehen. Es können Phenoplaste über die Kondensation mit Formaldehyd, Polyester über Ringöffnungspolymerisationen oder Polymerisation mit Dicarbonsäuren, Polyurethane via Polymerisation mit Diisocyanaten, Polyether über die Polymerisation mit Epoxiden oder α,ω -Diepoxiden sowie andere Polymere über die radikalische Polymerisation gebildet werden.^[39] MARTON stellte

aus Kraft-Lignin durch die Kondensation mit Formaldehyd unter basischen Bedingungen Phenoplaste her und erkannte, dass das Kraft-Lignin unter den gewählten Reaktionsbedingungen eine geringe Reaktivität aufweist.^[58] Eine Strategie zur Erhöhung der Reaktivität ist die Demethylierung mit Dichromaten, wie sie von SHASHI verfolgt wurde.^[59] Dieser Ansatz wurde unter anderem bei weiteren Untersuchungen verfolgt, die sich mit der Nutzung von Kraft-Lignin in Phenoplasten als Klebstoffe für Faserverbundwerkstoffe (speziell Schichtpressstoffe) befassen.^[60,61,62] GUO stellte Polyester durch die Polymerisation von Kraft-Lignin mit Dicarbonsäuren und Dicarbonsäurechloriden sowie Polyethylenglycol als Copolymer her und erhielt so Elastomere mit einem Kraft-Ligninanteil von bis zu 35 %.^[63] LUONG verfolgte ebenfalls diesen Ansatz und setzte das Kraft-Lignin mit Decandioyldichlorid um und erhielt so ein thermoplastisches Elastomer.^[64] Ebenfalls wurde Kraft-Lignin via Polykondensation mit Polyethylenglycoldiglycidylethern verethert. NONAKA führte als erster solche Reaktionen durch und konnte zeigen, dass diese Polymere über gute dynamisch-mechanische Eigenschaften verfügen.^[65] LIN griff diese Arbeiten auf und führte eine modifizierte Synthese mit Polyethylenglycol und Epichlorhydrin ein.^[66] GLASSER konnte bereits 1984 zeigen, dass auf Kraft-Lignin basierende Polyurethane mit Hexamethyldiisocyanat spröde sind. Durch Hydroxypropylierung des Kraft-Lignins konnten die mechanischen Eigenschaften verbessert werden.^[67] YOSHIDA verfolgte diese Arbeiten und zeigte, dass das Optimum an zugesetztem Kraft-Lignin bei 5 – 20 % liegt.^[68] HATAKEYAMA copolymerisierte Kraft-Lignin mit Polyethylenglycol, Sacchariden und Polymethyldiphenylisocyanaten zu Polyurethanschäumen und erkannte, dass die Festigkeit der Polymere direkt von der Stopfdichte abhängt.^[69] JEONG acetylierte das Kraft-Lignin, um so einen Thermoplast aus zu 90 % derivatisiertem Kraft-Lignin, Polyethylenglycol und Methyldiphenylisocyanat herzustellen.^[70] PAN band das Kraft-Lignin in Polyurethane ein und konnte so Polymere herstellen, die einen Masseanteil von bis zu 23 % Kraft-Lignin beinhalten.^[71] PHILLIPS bediente sich 1972 als erster des Ansatzes der Propfcopolymerisation und setzte Kraft-Lignin mit Styrol unter Bestrahlung um und erkannte, dass es sich hierbei um eine diffusionskontrollierte Reaktion handelt. Zur zufriedenstellenden Propfcopolymerisation bedarf es jedoch der Änderung der Reaktionsführung hin zur Fällungspolymerisation.^[72] MEISTER ersetzte die Bestrahlung durch Wasserstoffperoxid und Calciumchlorid als Radikalstarter und erhielt so Thermoplasten. Als Lösungsmittel dient Dimethylsulfoxid. Es sollte allerdings erwähnt werden, dass die Reaktionslösung zur Explosion neigt, sofern die Starttemperatur der Umsetzung 35 °C

oder mehr beträgt.^[73] Kraft-Lignin hat bereits Verwendungen in Hydrogelen gefunden. So haben EL-ZAWAWY und MA Hydrogele aus Acrylamid und Polyvinylalkohol sowie *N,N'*-Methylenbisacrylamid und Acrylsäure herstellen können.^[74] VERDOLOTTI nutzte bis zu 3 Gew.-% Kraft-Lignin in Verbundwerkstoffen aus Zein und Polyethylenglycol und konnte so die Entflammbarkeit und die Schrumpfung in der Flamme der hergestellten Polymere positiv beeinflussen.^[75] 2016 nutzte GHORBANI Kraft-Lignin als Ersatz für Phenol in Phenoplasten. Es konnten bis zu 40 Gew.-% des Phenols durch Kraft-Lignin ersetzt werden. Die Reaktion wurde mit Natronlauge als Lösungsmittel durchgeführt.^[76] Zur technischen Reife konnten bisher nur wenige auf Kraft-Lignin basierende technische Anwendungen gebracht werden. Hier sind speziell der Klebstoff KARATEX[®] mit einer Produktionsmenge von ca. 2000 t·a⁻¹, der Verbundfaserwerkstoff ARBOFORM[®] der TECNARO GmbH mit einer Produktionsmenge von ca. 5000 t·a⁻¹ und der bioabbaubare Kunststoff XYLOMER[®] von CYCLEWOOD SOLUTIONS zu nennen.^[61,62,77]

2.3. Bioraffinerie

Das Prinzip der Bioraffinerien beruht auf der Umsetzung von Biomasse zu Grund- und Feinchemikalien, Energie oder Nahrungsmitteln. Perspektivisch sollen die Bioraffinerien die Erdölraffinerien ablösen, befinden sich aber zum Großteil noch in der Entwicklungsphase. Da die genutzten biobasierten Rohstoffe allerdings sehr unterschiedlich sind, soll hier im speziellen auf die Lignocellulose-Bioraffinerie eingegangen werden.

2.3.1. Organosolv-Verfahren und Lignocellulose-Bioraffinerie

Erste Untersuchungen zur Trennung von Cellulose, Hemicellulose und Lignin mit Alkohol-Wasser-Gemischen wurden von KLEINERT und VON TAYENTHAL bereits 1931 durchgeführt. Ihre Intention war tiefere Einblicke in die Zusammensetzung des Holzes und einen neuen Holzaufschluss zu generieren. Sie erhielten in allen durchgeführten Reaktionen eine nicht angegriffene Cellulose und ein wenig verändertes Lignin, konnten aber keine expliziten Aussagen über die Bindungsverhältnisse oder ablaufenden

Reaktionen gegeben.^[78] In der Folgezeit wurde dieser Ansatz verfolgt, um eine umweltfreundlichere Holzaufschlussalternative zum Kraft-Verfahren

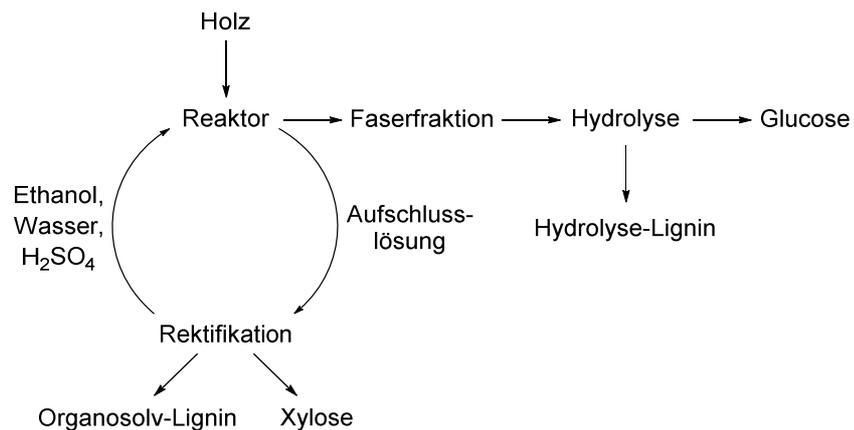


Abbildung 19: Schematischer Ablauf des Aufschlusses von Lignocellulosen^[81]

zu entwickeln.^[79] Es wurden die Reaktionsparameter optimiert, sodass ein Ethanol-Wasser-Gemisch im Verhältnis 2:3 - 3:2 unter Schwefelsäurekatalyse bei 120 – 240 °C und einem Holz-Lösungsmittel-Verhältnis von 1:6 bis 1:15 beste Ausbeuten an Cellulose liefert.^[79,80] Zu dieser Zeit hat sich auch der Name Organosolv-Verfahren für diese Verfahrensführung etabliert. Es war dem Organosolv-Verfahren aus wirtschaftlichen Gründen allerdings nie möglich mit dem Kraft-Verfahren zur Papierherstellung zu konkurrieren. So begann ca. 2005 das Umdenken weg von der Papierherstellung hin zur Lignocellulose-Bioraffinerie. Dies beinhaltet je nach Verfahrensweise die Umsetzung der erhaltenen Cellulose zu Glucose durch Hydrolyse, die Generierung von Xylose, Organosolv-Lignin und Hydrolyse-Lignin. Im speziellen sei hier das Lignocellulose-Bioraffinerie-Modul im Pilotplant-Maßstab des FRAUNHOFER-ZENTRUMS FÜR CHEMISCH-BIOTECHNOLOGISCHE PROZESSE (CBP) genannt. In Abbildung 19 ist der schematische Aufbau dieser Lignocellulose-Bioraffinerie nach dem Organosolv-Verfahren gegeben. Es werden Holzhackschnitzel unter Schwefelsäurekatalyse bei 200 °C und 25 bar für bis zu sechs Stunden in einem Satzreaktor mit einem Volumen von 400 l umgesetzt. Als Lösungsmittel dient ein Ethanol-Wasser-Gemisch mit dem Verhältnis von 1:1. Das Holz-Lösungsmittel-Verhältnis liegt bei 1:3,2. Nach der Reaktion wird die Faserfraktion enzymatisch hydrolysiert und es werden das Hydrolyse-Lignin und die Glucose in Lösung erhalten. Parallel dazu wird die Aufschlusslösung rektifiziert. So können die Lösungsmittel und die Schwefelsäure rückgewonnen und im Kreislauf geführt werden. Zudem werden so die Xylose und das Organosolv-Lignin (jeweils in Lösung) zu erhalten.^[81]

Es sollte allerdings erwähnt werden, dass die Nutzbarmachung und Aufwertung aller Produktströme entwickelt werden sollte, um die potentielle Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zu erhöhen.^[82]

2.3.2. Reaktionen des Organosolv-Verfahrens

Sofern eine mechanistische Betrachtung der Reaktionen des nativen Lignins zum Organosolv-Lignin zu Rate gezogen wird, wird schnell ersichtlich, dass es sich hier um eine Acidolyse bzw. Solvolyse handelt. Die C_{β} -O-Bindung in β -O-4'-Strukturen des nativen Lignins kann unter den Reaktionsbedingungen entweder direkt unter Ausbildung eines Ketons (HIBBERTS Keton) und eines Alkohols (Abbildung 20, oben) oder unter Abspaltung von Formaldehyd und Ausbildung eines Aldehyds und eines Alkohols gespalten werden (Abbildung 20, unten).^[83]

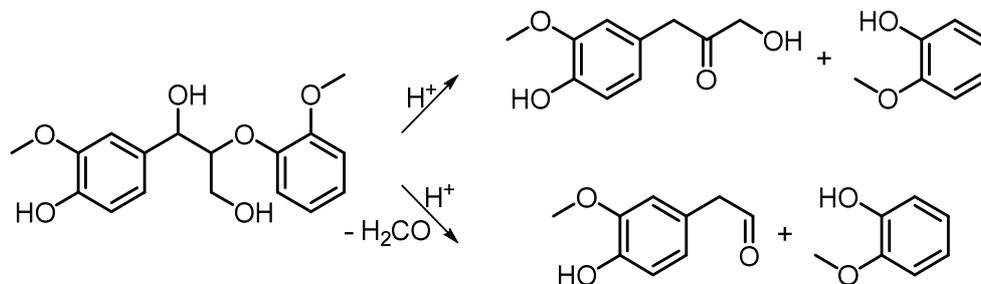


Abbildung 20: Acidolyse der β -O-4'-Strukturen^[83]

Der Bindungsbruch der C_{α} -O-Bindung in α -O-4'-Strukturen kann in Analogie zum Bindungsbruch der β -O-4'-Strukturen gesehen werden.^[84]

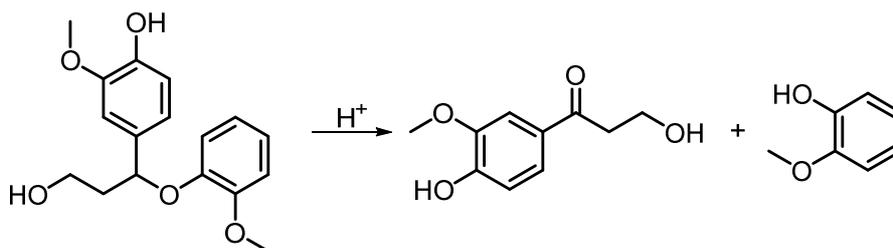


Abbildung 21: Acidolyse der α -O-4'-Strukturen^[84]

Untersuchungen zur Acidolyse von β -5'-Strukturen zeigten, dass sich unter Abspaltung von Formaldehyd Stilbene ausbilden.^[85]

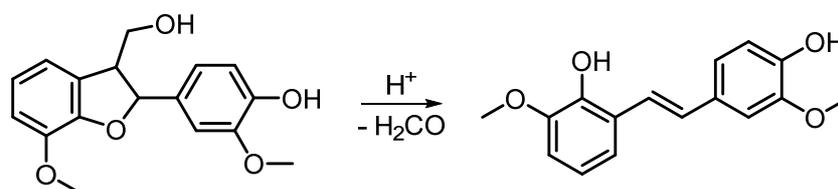


Abbildung 22: Acidolyse von β -5'-Strukturen^[85]

Die β - β' -Strukturen sind zwar in der Lage zu epimerisieren, eine Spaltung der vorhandenen Bindungen konnte allerdings noch nicht beobachtet werden.^[85] Es kann davon ausgegangen werden, dass die C-C-Verknüpfungen der 5-5'- und β -1'-Strukturen des nativen Lignins unter den genutzten Reaktionsbedingungen keine Reaktionen eingehen. Des Weiteren sind zurzeit keine mechanistischen Untersuchungen zur Acidolyse von 4-O-5'- und DBDO-Strukturen unter den Reaktionsbedingungen des Organosolv-Verfahrens auffindbar. Da das Verfahren nicht zwangsläufig bei der vollständigen Umsetzung des Lignins abgebrochen wird, sind die Bindungstypen im Organosolv-Lignin zwischen den Monolignolen die α -O-4'-, β -O-4'-, 5-5'-, β -1'-, β - β' -, DBDO-, und 4-O-5'- Bindungen und die Stilben-Bindung. Die Molmassenverteilung des Organosolv-Lignins liegt mit 2000 - 2600 g·mol⁻¹ weit unter der des nativen Lignins.^[39]

2.3.3. Nutzung des Organosolv-Lignins

Da sich das Konzept des Organosolv-Verfahrens zur Papierherstellung bzw. der Lignocellulose-Bioraffinerie noch nicht wirtschaftlich durchgesetzt hat, sind die expliziten Anwendungsmöglichkeiten des Organosolv-Lignins wenig erforscht worden. Prinzipiell sind die möglichen Anwendungen denen des Kraft-Lignins aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit gleich (siehe 2.2.3). FELDMAN nutzte Organosolv-Lignin als Füllstoff für Polyvinylchloride und konnte zeigen, dass sich keine negativen Auswirkungen auf die Prozessierbarkeit bis zu einem Organosolv-Ligningehalt von 10 phr bemerkbar machen.^[86] 2012 stellte DELMAS mit aufgearbeitetem Organosolv-Lignin und Polyethylenglycoldiglycidylethern unter basischen Bedingungen Duromere her, die Elastizitätsmoduln aufweisen, welche nur geringfügig unter denen der ligninfreien Referenzduromere liegen.^[87] PAN nutzte in seinen Untersuchungen zur Anwendung von Kraft-Lignin in Polyurethanen ebenfalls Organosolv-Lignin und konnte so Polymere herstellen, die einen Masseanteil von bis zu 28 % Organosolv-Lignin beinhaltenen.^[71] Ebenfalls wurden bereits Untersuchungen durchgeführt, um die Oberflächeneigenschaften der Organosolv-Ligninpartikel zu variieren, um so die Eigenschaften als Füllstoff für Polymere zu verbessern.^[88] Aufgrund der schlechten bzw. nur partiellen Löslichkeit des Organosolv-Lignins in konventionellen organischen Lösungsmitteln schlug ARSHANITSA 2016 eine Fraktionierung des Organosolv-Lignins mittels organischer Lösungsmittel steigender Polarität vor. Es konnten so Polyurethane aus Polyethylenglycol und Polymethylendiphenylisocyanat mit einem Anteil von bis zu 40 % an fraktioniertem Organosolv-Lignin hergestellt werden.^[89] Ebenfalls sind Anwendungen des Organosolv-Lignins als Klebstoffe für Faserverbundmaterialien untersucht worden.^[90] Des Weiteren

wurde Organosolv-Lignin funktionalisiert, so dass es Dithiocarbamatgruppen trägt. Dieses funktionalisierte Organosolv-Lignin wurde wiederum genutzt, um Quecksilber(II)-Ionen aus wässrigen Lösungen zu adsorbieren.^[91] In seinen Untersuchungen aus dem Jahr 2016 zu Phenoplasten nutzte GHORBANI neben Kraft-Lignin ebenfalls Organosolv-Lignin des CBP, um bis zu 40 Gew.-% des Phenols aus Phenol-Formaldehyd-Polykondensaten durch Organosolv-Lignin zu ersetzen. Die Scherfestigkeit des Organosolv-Phenoplasts lagen aber deutlich hinter der des Kraft-Lignin-Phenoplasts.^[76]

2.4. Oxidative Umsetzung von Ligninen

Die erwähnten technischen Lignine, das Kraft-Lignin und das Organosolv-Lignin, zeigen beide unterschiedliche und zum Teil unerwünschte Eigenschaften bezüglich einer weiteren stofflichen oder technischen Nutzung. Wie bereits in 2.2 und 2.3 gezeigt ist die strukturelle Vielfalt der beiden Lignine sehr hoch und von Kraft-Lignin zu Organosolv-Lignin unterschiedlich. Dies bedingt eine hohe Varianz der Reaktivität bezüglich möglicher Nutzbarmachungen. Ebenfalls ist das Ziel beider Verfahren nicht ein möglich homogenes technisches Lignin zu generieren. Das Gegenteil ist der Fall. Die beiden technischen Lignine sind Kuppelprodukte und dienen derzeit der Energieerzeugung beim Kraft-Verfahren bzw. haben keine direkte Nutzung beim Organosolv-Verfahren. Sie sind also für die Wertegenerierung der jeweiligen Verfahren nicht bedeutsam. Dies bedingt, dass die strukturellen Eigenschaften der technischen Lignine von Charge zu Charge variieren. Speziell das Kraft-Lignin verfügt aufgrund anorganischer und kurzkettiger organischer Schwefelverbindungen und substituierten monomeren Aromaten über unangenehme olfaktorische Eigenschaften. So stellt sich die Frage, welche Umsetzung der beiden technischen Lignine sich für eine folgende stoffliche oder technische Nutzung anbietet. Dies lässt sich nicht endgültig beantworten. Vielmehr sollte eine Umsetzung gewählt werden, die die unerwünschten Eigenschaften der technischen Lignine dahingehend modifiziert, dass die stoffliche oder technische Nutzung vereinfacht oder ggf. auch erst ermöglicht wird. Sofern eine Nutzung der technischen Lignine zur Herstellung von Phenoplasten mit der gekuppelten Generierung von Basischemikalien erfolgen soll, bieten sich oxidativen Umsetzungen an. In Abhängigkeit vom pH-Wert des technischen Lignins kann eine unterschiedliche oxidative Umsetzung gewählt werden. Im basischen Milieu des Kraft-Lignins kann allein durch

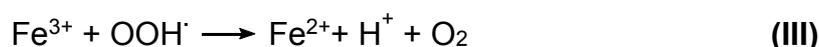
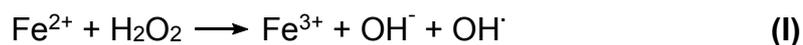
Zugabe von Wasserstoffperoxid oxidiert werden (2.4.1.3). Beim sauren Milieu des Organosolv-Lignins bietet sich die oxidative Umsetzung nach FENTON an (2.4.1.1).

2.4.1. Reaktionen der oxidativen Umsetzung

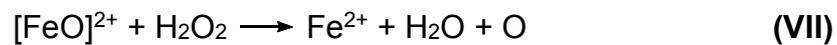
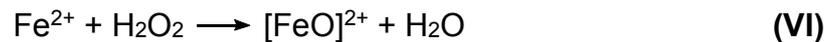
Die Oxidation von Ligninen im basischen Milieu mit Wasserstoffperoxid und im Sauren nach FENTON sind komplexe Reaktionsfolgen, die von nucleophilen Angriffen und elektrophilen aromatischen Substitutionen bis hin zur Mineralisierung führen. Folgend ist eine mechanistische Aufklärung nach dem Stand der Forschung bezüglich der oxidativen Umsetzung von Ligninen zu finden.

2.4.1.1. Reaktionen mit FENTONS-Reagenz

Das FENTON-Reagenz geht zurück auf Arbeiten von FENTON aus dem Jahre 1894.^[92] Er setzte Weinsäure unter Zugabe von Eisensalzen mit Wasserstoffperoxid um. Diese Untersuchungen fanden zunächst wenig Beachtung, bis HABER 1932 die mechanistische Aufklärung der Bildung der reaktiven Spezies begann.^[93] BARB ergänzte diese 1951.^[94] Großes Interesse an FENTONS-Reagenz kam in den 1980er Jahren in Zuge der Advanced Oxidation Processes (AOPs) zur Abwasserbehandlung und -entgiftung auf.^[94] Die steigende Industrialisierung der westlichen Welt bedingte seit den 1950er Jahren eine steigende Verschmutzung von Abwässern durch Zehr-, Nähr-, Schad- und Störstoffe. Deshalb wurden diverse AOPs zur Abwasseraufbereitung bei Trinkwässern und Prozesswässern implementiert, was sich durchweg positiv auf die Wasserqualität auswirkte. Als Beispiel seien hier die Anwendungen der Firma VATECH WABAG GmbH, Wien, genannt, welche neben der Oxidation mit FENTONS-Reagenz auch die Ozon-Oxidierung umfasst. Trotz den bereits bestehenden technischen Anwendungen ist die mechanistische Aufklärung der Generierung der reaktiven Spezies noch nicht vollständig geglückt. Basierend auf den Annahmen von BARB ergibt sich ein Reaktionszyklus aus (I), (II) und (III), wobei (IV) und (V) den Reaktionszyklus beenden können. 1975 fand WALLING weitere Hinweise auf die Generierung des Hydroxyl-Radikals.^[95]



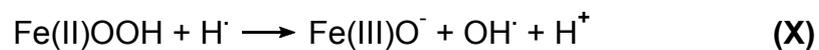
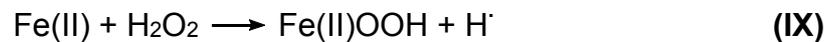
BRAY ergänzte bereits 1932, dass sich über **(VI)** und **(VII)** Eisen(IV)-Spezies ausbilden können, die als reaktive Spezies an den Reaktionen beteiligt sind oder reaktive Spezies ausbilden können.^[96] Die explizite Struktur des $[\text{FeO}]^{2+}$ wurde von PIGNATELLO als eine hybride Struktur beschrieben. Berechnungen zeigten, dass Elektronendichte von ungepaarten Elektronen auf dem Sauerstoff existiert.^[97] ENSING bestätigte dies durch Berechnungen die Bildung der Eisen(IV)-Spezies.^[98] PESTOVSKY konnte 2004 zeigen, dass $[\text{FeO}]^{2+}$ in der Lage ist sowohl Wasserstoff zu abstrahieren als auch Alkohole zu Ketonen zu oxidieren.^[99]



KREMER andererseits bezweifelt die Existenz eines freien Hydroxyl-Radikals und geht von der Reaktion des Hydroxyl-Radikals mit den Eisen(III)-Ionen nach **(VIII)** aus.^[100]



Weitere Untersuchungen sprechen für die primäre Bildung eines Peroxo-Komplexes nach **(IX)**, der dann zweistufig **((X) & (XI))** Hydroxyl-Radikale abspalten kann.^[101]



Die derzeit vollständigste Darstellung des Katalysezyklus der FENTON-Reaktion ist bei SALGADO zu finden (Abbildung 23).^[102]

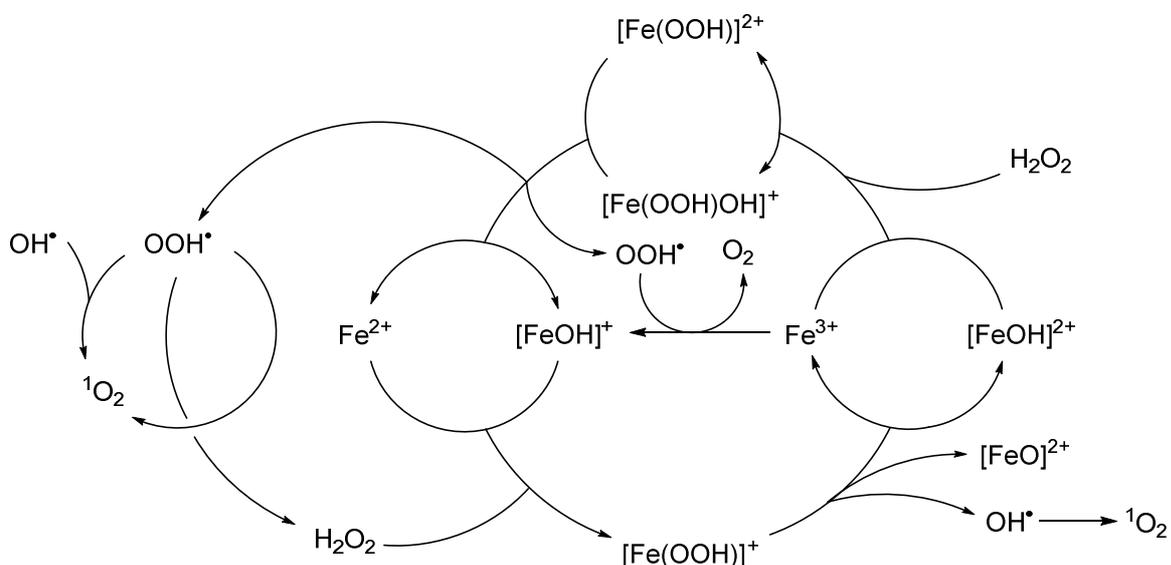
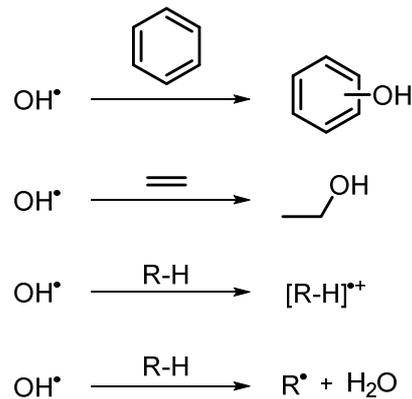
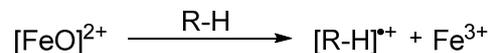


Abbildung 23: FENTON-Reaktionszyklus nach SALGADO^[102]

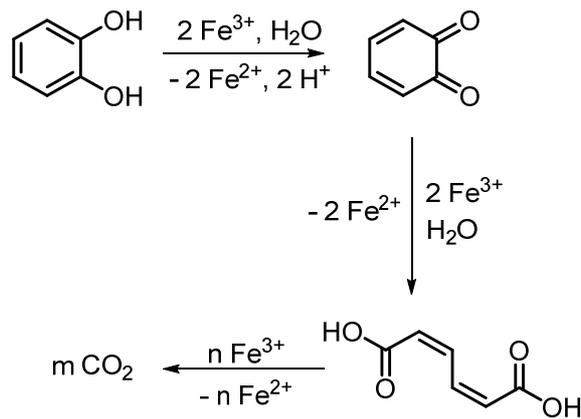
Hieraus sind die reaktiven Spezies ersichtlich, nämlich OH^\bullet , OOH^\bullet , $[\text{FeO}]^{2+}$ und $^1\text{O}_2$ (Singulett-Sauerstoff). Reaktionen, die diese Spezies mit Lignin eingehen können sind vielfältig und ebenfalls noch nicht vollständig geklärt. So kann beispielsweise das Hydroxyl-Radikal an Doppelbindungen (aromatisch, konjugiert und nicht konjugiert) addieren (Abbildung 24, erste und zweite Zeile), Elektronen transferieren (Abbildung 24, dritte Zeile) und von organischen Verbindungen Wasserstoff abstrahieren (Abbildung 24, vierte Zeile).^[102]

Abbildung 24: Reaktionen des Hydroxyl-Radikals^[102]

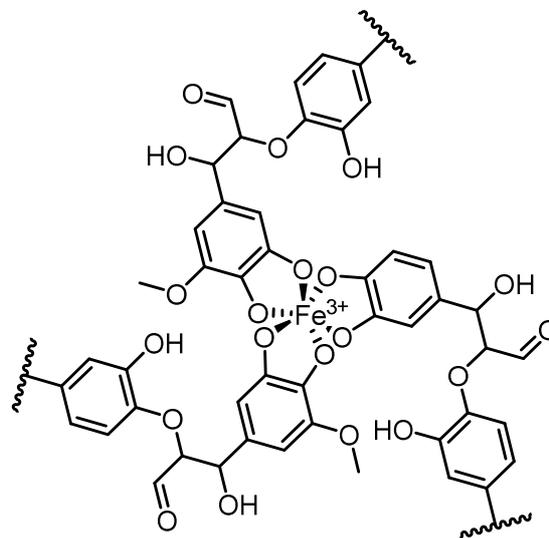
Die Reaktion des $[\text{FeO}]^{2+}$ -Komplexes scheint sich auf einen Elektronentransfer zu organischen Substraten zu beschränken (Abbildung 25).^[102]

Abbildung 25: Reaktion des $[\text{FeO}]^{2+}$ -Komplexes nach SALGADO^[102]

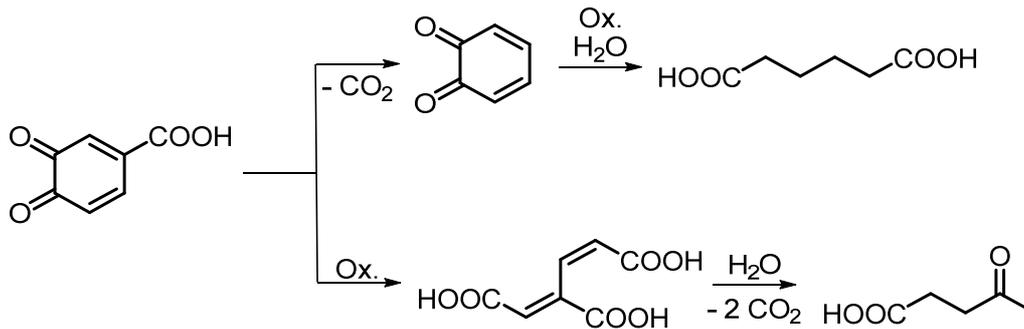
Katecholische Strukturen haben eine spezielle Bedeutung bei der Umsetzung von Lignin oder Ligninderivaten mittels der FENTON-Reaktion.^[103] Die Katechole komplexieren Eisen(III)-Derivate bidentat und bedingen dann eine Reduktion des Eisen(III) zu Eisen(II), wobei das Katechol zum Semichinon oxidiert wird.^[104] Dieses Semichinon kann in analoger Weise mit weiteren Eisen(III)-Spezies reagieren und so neben Eisen(II) das entsprechende Chinon ausbilden.^[105] Die Chinone können durch weitere Reduktion des Eisen(III) zu Muconsäuren und schließlich CO_2 oxidiert werden (siehe Abbildung 26).^[106] Zusammenfassend wird diese Reaktionsfolge als Mineralisierung bezeichnet und ist bei PRACT zu finden.^[106]

Abbildung 26: Umsetzung von Katechol zu Kohlenstoffdioxid^[106]

ZENG schlug 2015 die Struktur des chinoiden Lignin-Eisen(III)-Chelatkomplexes während der FENTON-Reaktion vor (Abbildung 27). Hierbei soll es sich um einen oktaedrischen Komplex mit drei bidentaten Lignin-Liganden handeln, die nach vorheriger Umsetzung der Methoxygruppen in Hydroxygruppen spontan mit der Eisen(III)-Spezies chelatisieren.^[107] Zudem postulierte ZENG einen Umsetzungsmechanismus ausgehend von einem Chinoid, das durch eine Carbonsäure substituiert ist (Abbildung 28). So konnte er die Produktbildung der oxidativen Umsetzung von Organosolv-Lignin in überkritischem Ethanol via Eisenkatalyse begründen.

Abbildung 27: Lignin-Eisen(III)-Chelatkomplex nach ZENG^[107]

Die drei Reaktionsarten, auf die sich ZENG hier bezieht sind die Decarboxylierung, die Oxidation und die Hydrierung. Die so erhaltenen Produkte reagieren unter den überkritischen Reaktionsbedingungen mit überschüssigem Ethanol zu den entsprechenden Ethylestern.^[107]

Abbildung 28: Ringöffnung nach ZENG^[107]

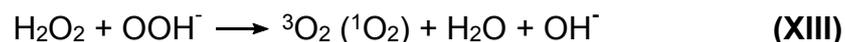
Die Reaktionen des Singulett-Sauerstoffes und des Hydroperoxy-Radikals sind unter FENTON-Bedingungen mit organischen Verbindungen noch nicht geklärt.

2.4.1.2. Reaktionen mit basischem Wasserstoffperoxid

Im Zuge der Umstellung des Bleichens auf nicht halogenierende Bleichmittel wurde unter anderem Wasserstoffperoxid als Bleichmittel von Naturfasern wie Baumwolle, Leinen oder Cellulose untersucht. Da diese Untersuchungen allerdings immer die Substitution der chlorhaltigen Bleiche der jeweiligen Prozesse im Sinne hatten, waren die Hauptaugenmerke die Zersetzung der Chromophore, die Auswaschbarkeit der unerwünschten Reaktionsprodukte und der Erhalt der gewünschten Naturfasern neben der benötigten Wirtschaftlichkeit. Die chlorfreien Bleichverfahren (TCF: totally chlorine free) haben sich aus wirtschaftlichen Gründen gegenüber den chlorhaltigen, aber nicht halogenierenden Bleichverfahren (ECF: elementary chlorine free) nicht durchgesetzt, obwohl toxikologische Untersuchungen für die TCF Variante der Bleiche sprechen.^[108]

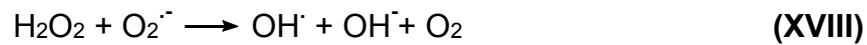
2.4.1.3. Mechanistische Untersuchungen der Reaktionen mit basischem Wasserstoffperoxid

Die initiale Disproportionierung von Wasserstoffperoxid im basischen Milieu ist durch (XII) und (XIII) gegeben.^[109]



Folgend wird Wasserstoffperoxid durch einen autokatalytischen Prozess zersetzt (siehe (XIV) bis (XVIII)).^[110]





Hier sind die Generierungen der reaktiven Spezies dieser Reaktionsmischung aufgeführt, nämlich die Elektrophile OH^{\cdot} , OOH^{\cdot} und $^1\text{O}_2$ sowie die Nucleophile OOH^- , $\text{O}_2^{\cdot-}$ und das aus der Base stammende, im Überschuss vorliegende OH^- . Im Zuge der Entwicklung der chlorfreien Bleiche im Papierherstellungsprozess konnten einige Erkenntnisse zum Mechanismus des Ligninabbaus mittels basischem Wasserstoffperoxid gesammelt werden. GIERER erkannte als erster das grundlegende Konzept, dass die im basischen Milieu deprotonierten Ligninmonomere als Angriffsziel von Elektrophilen (Abbildung 29, links) und Nucleophilen (Abbildung 29, rechts) verstanden werden können.^[111]

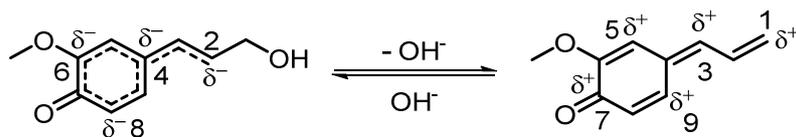


Abbildung 29: Reaktive Zentren der Ligninmonomere nach GIERER^[111]

So können die drei genannten Elektrophile mit den vier korrespondierenden Angriffszielen und die drei genannten Nucleophile mit den fünf korrespondierenden Angriffszielen reagieren. Dies führt rein mathematisch in erster Instanz zu 27 möglichen Reaktionsprodukten des elektrophilen Angriffs und der nucleophilen Addition, wobei einige unterschiedliche Elektrophile und Nucleophile, aber auch unterschiedliche Reaktionsstellen zu analogen Folgeprodukten führen.

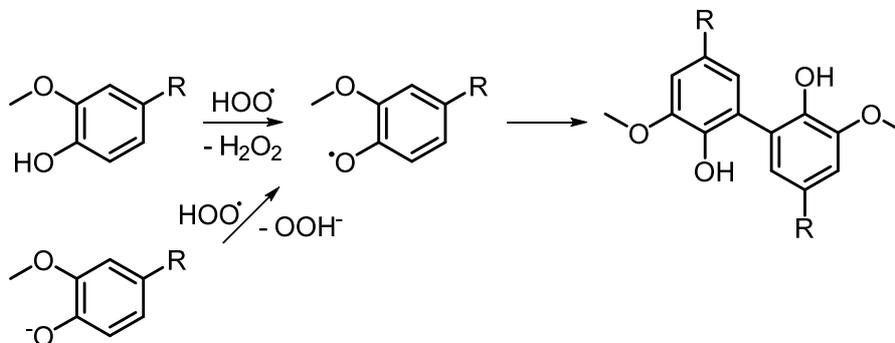


Abbildung 30: Oxidative Kupplung von Ligninmonomeren^[112]

So sind alle Elektrophile in der Lage über eine Wasserstoffabspaltung (Abbildung 30, oben) oder eine Abstraktion eines Elektrons (Abbildung 30, unten) die radikalische

Funktionalität auf das Ligninmonomer zu übertragen, was z.B. zu einer oxidativen 5-5'-Kupplung führen kann.^[112] $^1\text{O}_2$ und OOH^\cdot führen bei Angriffen auf die Kohlenstoffe 2, 4, 6, und 8 (Abbildung 29) zu analogen Umsetzungsprodukten. Diese werden immer über den Zwischenschritt des Dioxetans gebildet. So wird bei der Seitenkettenoxidation an C2 die $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindung in einer DAKIN-ähnlichen Reaktion gespalten (Abbildung 31).^[113]

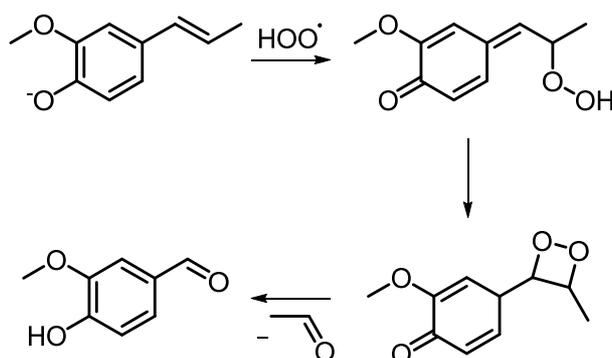


Abbildung 31: DAKIN-ähnliche $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Spaltung^[113]

Sofern $^1\text{O}_2$ und OOH^\cdot am C4-Kohlenstoff angreifen, bilden sich zunächst Epoxide aus (Abbildung 32).^[114]

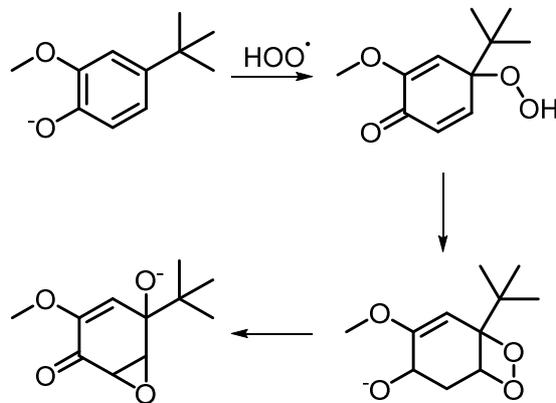
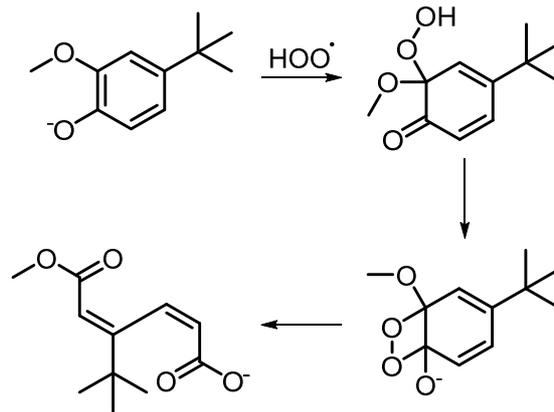
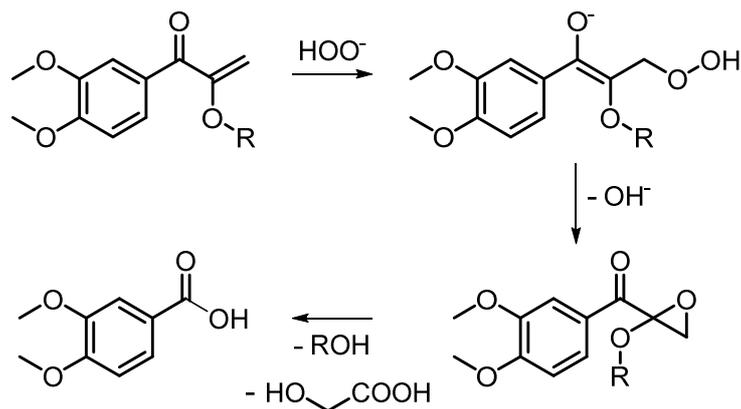


Abbildung 32: Ausbildung von Epoxiden^[114]

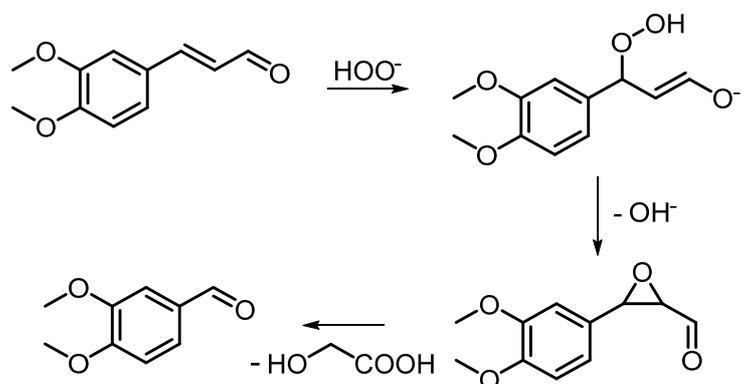
Angriffe an den C6- und den C8-Kohlenstoff der Aromaten bedingen eine Ringöffnung (Abbildung 33).^[115]

Abbildung 33: Ringöffnung des aromatischen Systems^[115]

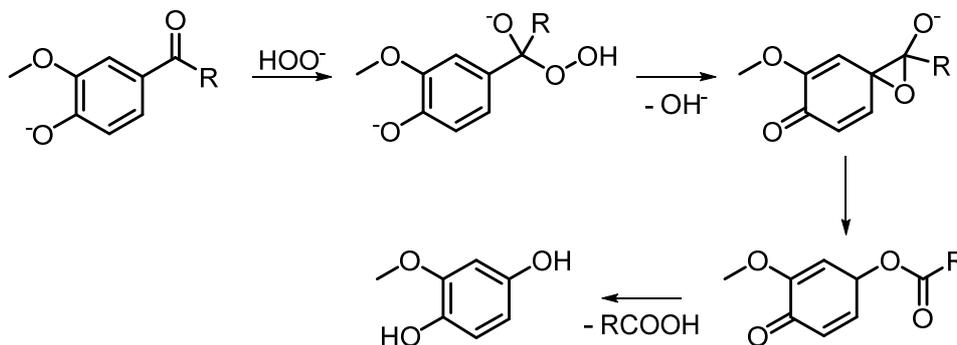
Die Nucleophile OOH^- , O_2^- und OH^- tragen zur Deprotonierung der Ligninmonomere bei. Zudem zeigen OOH^- und O_2^- durchweg analoge Reaktivitäten. Sofern ein Angriff an den C1-Kohlenstoff erfolgt, kann eine DAKIN-ähnliche Spaltung der $\text{C}_\beta\text{-C}_\gamma$ -Bindung über ein Epoxid als Zwischenstufe erfolgen (Abbildung 34).^[116]

Abbildung 34: DAKIN-ähnliche $\text{C}_\beta\text{-C}_\gamma$ -Spaltung^[116]

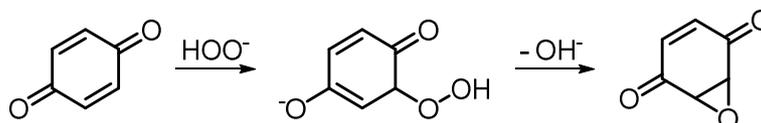
Beim nucleophilen Angriff von OOH^- oder O_2^- an den C3-Kohlenstoff wird durch eine DAKIN-ähnliche Reaktion die $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Kohlenstoffbindung gespalten (Abbildung 35).^[117]

Abbildung 35: DAKIN-ähnliche $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Spaltung^[117]

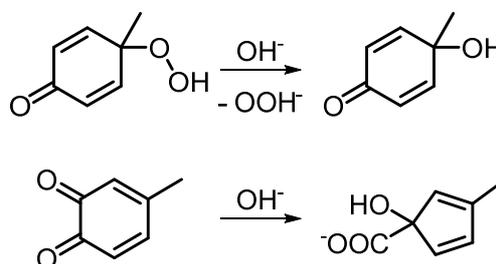
Ebenfalls besteht die Möglichkeit durch eine DAKIN-Oxidation die C α -C4-Bindung zu spalten (Abbildung 36).^[118]

Abbildung 36: DAKIN-Oxidation^[118]

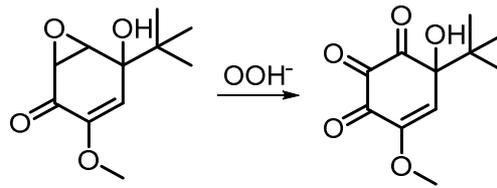
Nucleophile Angriffe von OOH^- oder O_2^- an die C5- und C9-Kohlenstoffe der chinoiden Struktur aus Abbildung 29 führen in erster Instanz zu Epoxiden (Abbildung 37).^[119]

Abbildung 37: Ausbildung von Epoxiden aus Chinoiden^[119]

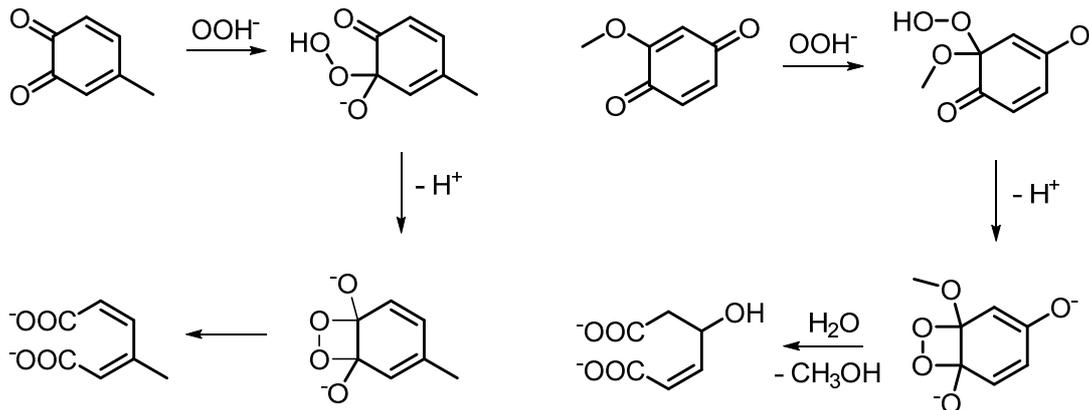
Reaktionen am C7-Kohlenstoff mit den Nucleophilen OOH^- und O_2^- sind bis dato nicht bekannt. Obwohl das Hydroxidion in großem Maße zur Deprotonierung der Ligninmonomere beiträgt, nimmt es an den Reaktionen von basischem Wasserstoffperoxid mit Ligninmonomeren nur wenig teil. So sind derzeit keine nucleophilen Angriffe des Hydroxidions an die C1- und C3-Kohlenstoffe bekannt. Das Hydroxidion kann allerdings in chinoiden Systemen ein Hydroperoxidanion ersetzen (Abbildung 38, oben) oder zu einer alkali-induzierten Umlagerung führen (Abbildung 38, unten).^[120]

Abbildung 38: Hydroxidion induzierte Reaktionen mit chinoiden Systemen^[120]

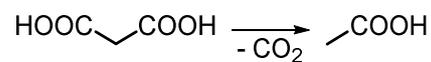
Die unter Abbildung 32 und Abbildung 37 gebildeten Epoxide können über die Öffnung des Epoxids und anschließende Oxidation durch OOH^- oder O_2^- in chinoide Systeme überführt werden (Abbildung 39).^[114]

Abbildung 39: Umwandlung von Epoxiden zu chinoiden Systemen^[114]

Die chinoiden Systeme können wiederum mittels OOH^- oder O_2^- über Dioxetane (Abbildung 40) zur Ringöffnung gebracht werden.^[120]

Abbildung 40: Ringöffnung chinoider Systeme^[120]

Obwohl bis dato noch keine Hydroperoxide bei der Umsetzung von Ligninmonomeren mit basischem Wasserstoffperoxid nachgewiesen werden konnten, wird die Bildung dieser Spezies, aufgrund der postulierten Umsetzungsmechanismen, vermutet. Die in präparativen Untersuchungen nachgewiesenen Zersetzungsprodukte bestätigen diese Vermutungen. Abhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen kann es zu Decarboxylierungen der gebildeten Poly- und Hydroxycarbonsäuren kommen.^[121]

Abbildung 41: Decarboxylierung von Poly- und Hydroxycarbonsäuren^[121]

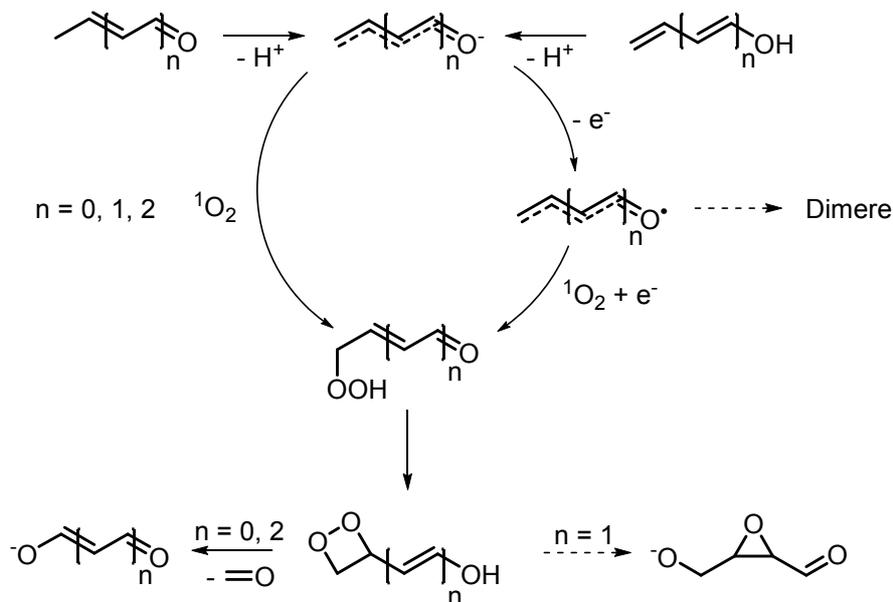
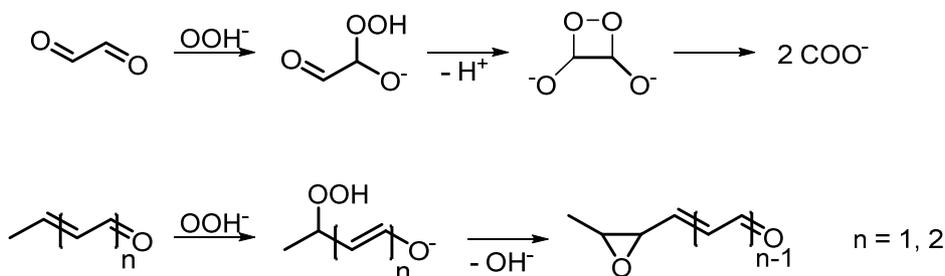
GIERER konnte das Reaktionsgeflecht der Umsetzung von Ligninmonomeren mit basischem Wasserstoffperoxid wie folgt zusammenfassen:^[111]

Alkali-induzierte Reaktionen (nicht oxidativ):

- Ringöffnungen von Epoxiden (Abbildung 39)
- Umlagerungen (Abbildung 38, unten)
- Decarboxylierung (Abbildung 41)
- Demethoxylierungen (Abbildung 40, rechts)

Oxidationen:

- Elektrophiler Angriff an Carbanionen (Allgemeines Schema: Abbildung 42)
- Nucleophile Addition an Carbonylgruppen (Allgemeines Schema: Abbildung 43)

Abbildung 42: Allgemeines Schema zum elektrophilen Angriff an Carbanionen nach GIERER^[111]Abbildung 43: Allgemeines Schema zur nucleophilen Addition an Carbonylgruppen nach GIERER^[111]

Die Umsetzungen von Ligninmodellsubstratdimeren mit basischem Wasserstoffperoxid zur weiteren Klärung der Umsetzungsmechanismen sind bereits partiell untersucht worden. So hat SUN die Umsetzung des Dehydrodikresols^[122] untersucht und es konnte eine Reaktionsabfolge gefunden werden, die die Bildung der gefundenen Produkte erklärt (Abbildung 44).^[123] Das deprotonierte Dehydrodikresol kann unter einfacher Protonierung über eine Umlagerung ein 4-O-5'-Dimer ausbilden, welches ebenfalls oxidativ umgesetzt werden kann. Diese Umsetzung wurde in den Betrachtungen von ARGYROPOULOS allerdings außer Acht gelassen. In I. wird ein elektrophiler Angriff eines Hydroxid-Radikals, eine Ringöffnung aufgrund eines nucleophilen Angriffes z.B.

eines Hydroperoxy-Radikals und eine anschließende Demethylierung beschrieben. **II.** zeigt die Ausbildung eines Lactons, das in **IV.** durch die erneute Öffnung des Lactonringes mit anschließendem oxidativen Doppelbindungsbruch zu aliphatischen α,ω -Dicarbonsäuren und dem monomeren Aromaten umgesetzt wird. Durch weitere Umsetzung kann in **III.** der Muconsäurerest gespalten werden. Dies geschieht beispielsweise mit dem Hydroperoxy-Radikal unter Ausbildung eines Dioxetans. **V.** zeigt eine Decarboxylierung und **VI.** eine Oxidation der Aldehyd- in eine Carbonsäure-Funktion. Der Hauptzersetzungsweg wird durch **I., III., V.** und **VI.** bestimmt.^[122]

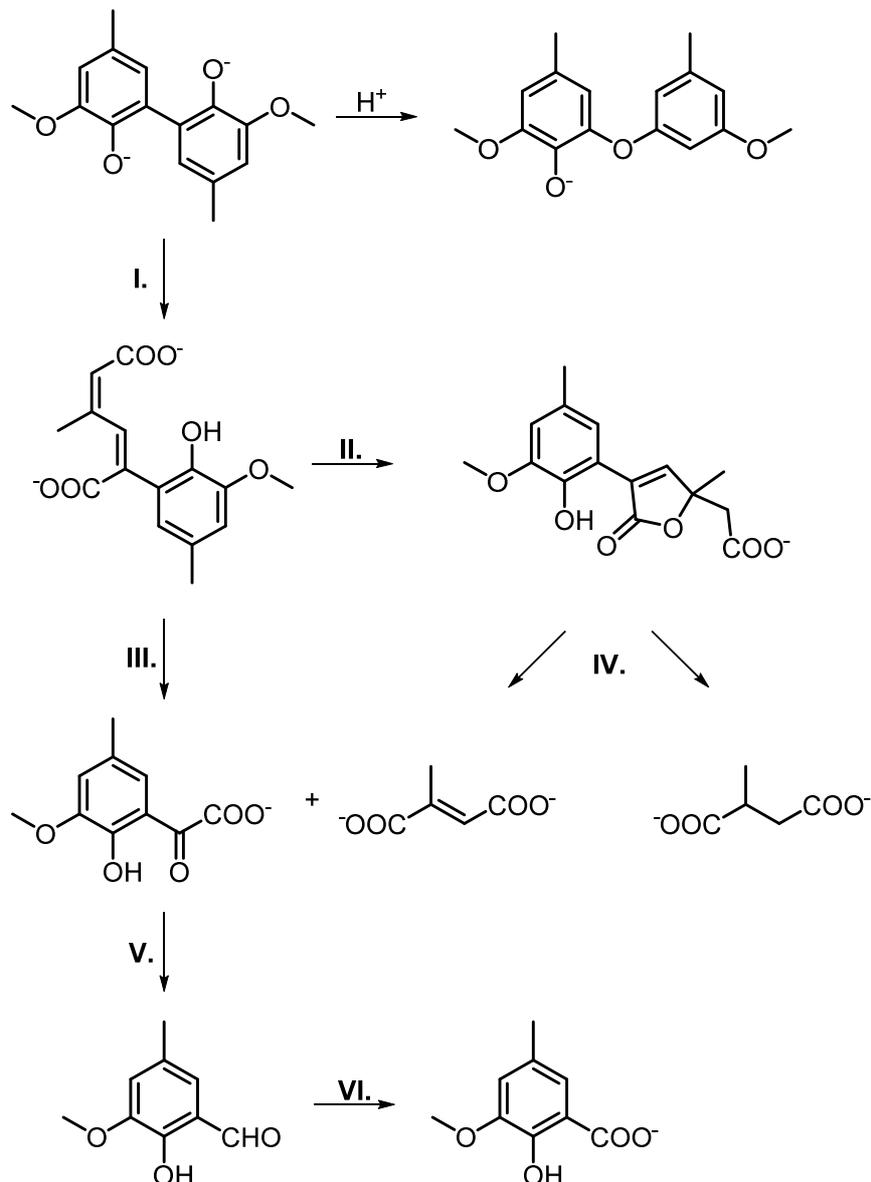
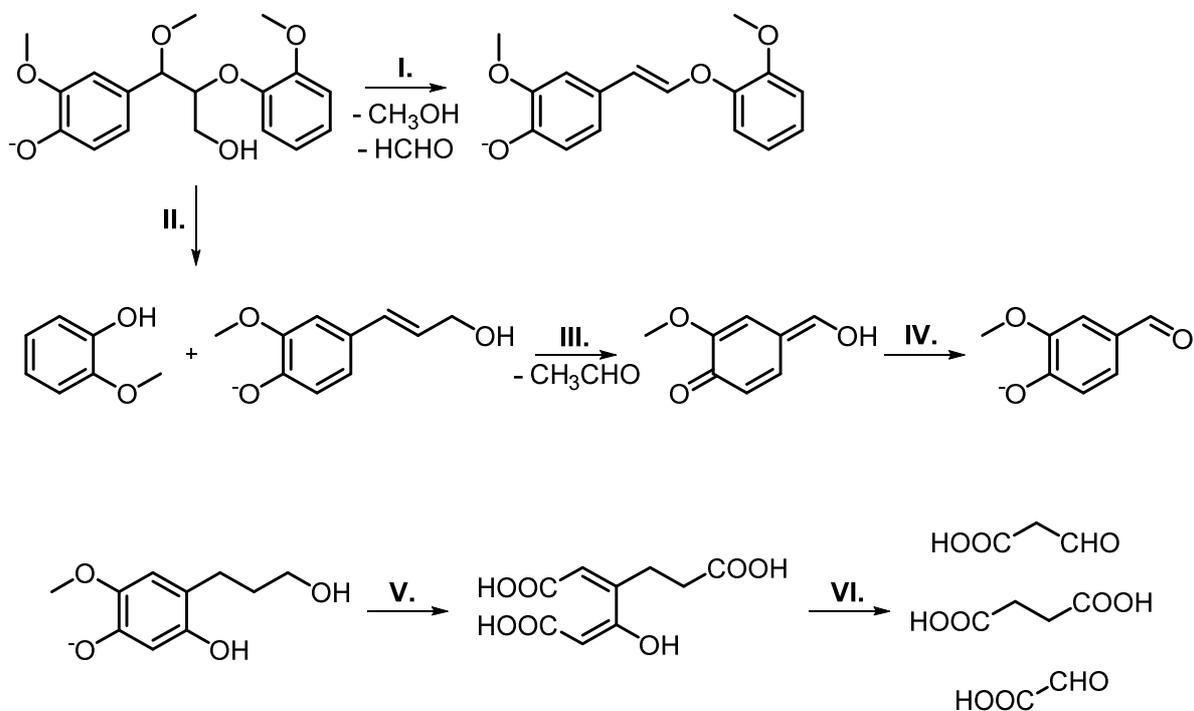


Abbildung 44: Postulierte Umsetzungsschritte der Umsetzung von SUN^[122] nach ARGYROPOULOS^[123]

HASEGAWA schlug den Umsetzungsablauf (Abbildung 45) von β -O-4'-Dimeren des nativen Lignins anhand von Untersuchungen bei der oxidativen Umsetzung von Lignin

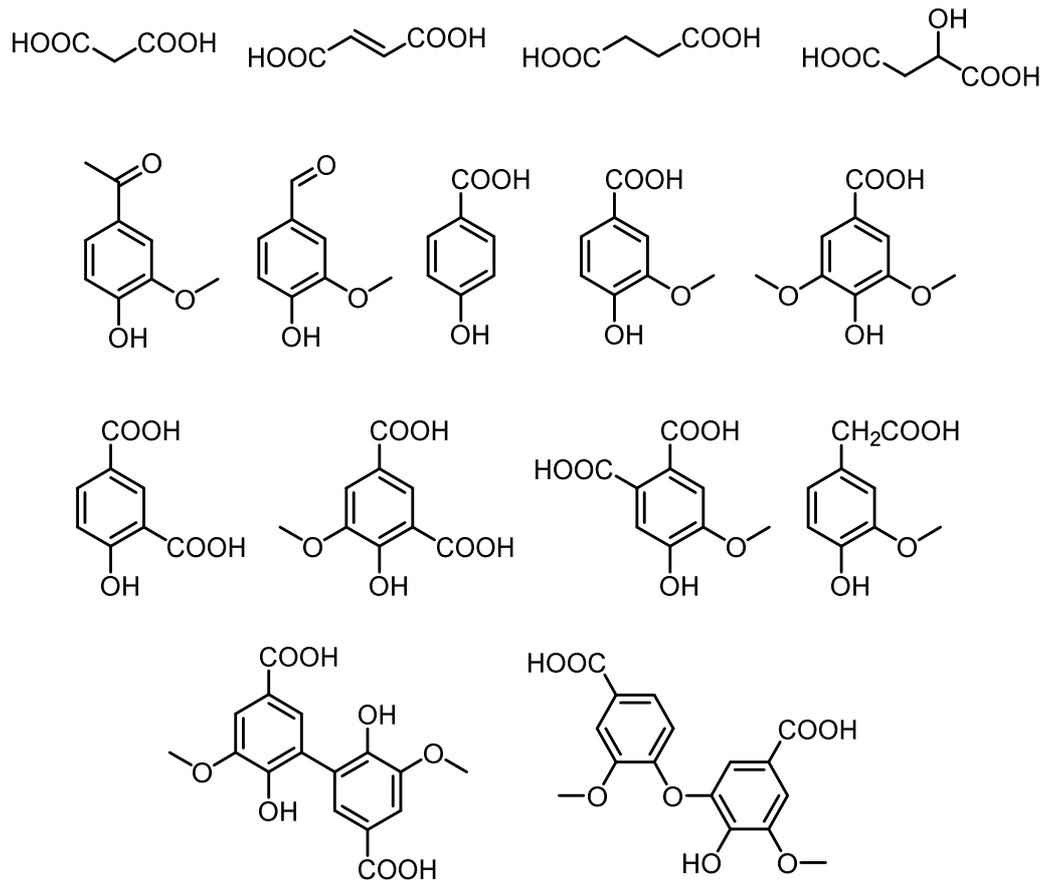
vor.^[124] So konnte eine C_β-C_γ-Spaltung (I.) unter Ausbildung einer Enoether-Funktionalität beobachtet werden. Durch eine baseninduzierte C_β-O-Spaltung in II. wird das Dimer in die korrespondierenden Monomere überführt. In III. ist die mehrstufige C_α-C_β-Spaltung unter Bildung einer chinoiden Struktur und Abspaltung von Acetaldehyd gegeben. Das Chinoid kann die aromatische Struktur erneut ausbilden (IV.) und weiterer Umsetzung mit Wasserstoffperoxid zur Verfügung stehen. Unter V. ist die Ringöffnung des Aromaten beschrieben und in VI. die vollständige Umsetzung zu aliphatischen α,ω-Dicarbonsäuren. Die Kuppelprodukte Methanol, Formaldehyd, Acetaldehyd, Glyoxylsäure und Glyoxylsäure reagieren unter den Reaktionsbedingungen weiter zu den entsprechenden Carbonsäuren Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Malonsäure.^[124]

Abbildung 45: Postulierte Umsetzungsschritte nach HASEGAWA^[124]

2.4.2. Anwendungen der oxidativen Umsetzung

Die ersten Untersuchungen zur potentiellen technischen Anwendung von basischem Wasserstoffperoxid zur Umsetzung von Kraft-Lignin führten GELLERSTEDT und PETERSSON im Jahr 1982 durch.^[125] Hier wurde ein technisches Kraft-Lignin mit einer Heligheit von 25 % ISO und einer Kappa-Nummer von 35,3 unter diversen Reaktionsbedingungen umgesetzt. Es zeigte sich, dass die Reaktionszeit erhöht werden konnte, sofern das Kraft-Lignin mit Natriumhydrogensulfit und Chelatbildnern vorbehandelt

wird, um Übergangsmetallionen an der Zersetzung des Wasserstoffperoxids zu hindern. So wurden bei der Umsetzung des vorbehandelten Kraft-Lignins über 1 h bei 90 °C mit 8 Gew.-% Wasserstoffperoxid eine Erhöhung der Helligkeit auf 70 % ISO und eine Reduzierung der Kappa Nummer auf 10 erreicht.^[125] 1996 untersuchten SUN und ARGYROPOULOS unter anderem die Auswirkungen von basischem Wasserstoffperoxid auf die Menge an funktionellen Gruppen im genutzten Kraft-Lignin.^[126] Es zeigte sich anhand von quantitativen ³¹P-Kernresonanzspektroskopieuntersuchungen, dass mit steigender Zugabe von Wasserstoffperoxid die Menge an phenolischen Hydroxygruppen von 2,51 mmol·g⁻¹ im genutzten Kraft-Lignin auf 1,18 mmol·g⁻¹ bei der Umsetzung mit Wasserstoffperoxid im Molverhältnis von 2,15 gesenkt werden konnte. Die Menge der aliphatischen Hydroxygruppen wird bei gleicher Umsetzung von 2,42 mmol·g⁻¹ auf 1,8 mmol·g⁻¹ gesenkt. Als Basis zur Berechnungen des Molverhältnisses wurde die molare Masse des Kraft-Lignins auf 180 g·mol⁻¹ gesetzt. Die Reaktionstemperatur ist 85 °C und die Reaktionszeit 2 h, wobei eine Ausbeute an umgesetzten Lignin von 87 % erzielt wurde. Bemerkenswert ist jedoch, dass die Menge an Carbonsäure-Funktionalitäten zunächst von 0,28 mmol·g⁻¹ im genutzten Kraft-Lignin auf 0,32 mmol·g⁻¹ bei dem Molverhältnis von 0,44 steigt, dann auf 0,15 mmol·g⁻¹ beim Molverhältnis von 1,36 fällt und dann erneut auf 0,31 mmol·g⁻¹ beim Molverhältnis von 2,15 steigt. Als mögliche Erklärung für dieses Verhalten wird die konzertierte Umsetzung des Kraft-Lignins mit Wasserstoffperoxid und vermehrt gebildeten reaktiven Sauerstoffspezies ab einem Molverhältnis von 1,36 genannt.^[126] KADLA verfolgte 1999 einen neuen Ansatz, indem er über Zugabe von Stabilisatoren die Reaktionstemperatur bei der Umsetzung von Kraft-Lignin mit basischem Wasserstoffperoxid erhöhen konnte. Als Stabilisator diente Diethylentriaminpentakis(methylphosphorsäure) (DTMPA). So konnte die Reaktionstemperatur auf bis zu 110 °C erhöht werden. Es gelang bei der Reaktion mit 0,045 mol Wasserstoffperoxid pro Gramm Kraft-Lignin bei 110 °C über 60 min. der Anteil an Carbonsäuren von 3,67 % des genutzten Kraft-Lignins auf 12,42 % zu erhöhen. Ebenfalls wurde so der Anteil an Methoxygruppen von 14,24 % auf 9,24 % gesenkt. Diese Ergebnisse wurden über potentiometrische Titration generiert und über ¹H-NMR der acetylierten Reaktionsmischungen bestätigt. Hier ergab sich ebenso, dass der Anteil der phenolischen Hydroxygruppen abnimmt, aber die Anteile der aliphatischen Hydroxygruppen sowie der gesamten Hydroxygruppen steigen. Ebenfalls konnten via gaschromatographischer Massenspektrometrie die unter Abbildung 46 aufgeführten niedermolekularen Produkte bestimmt werden.^[127]

Abbildung 46: Niedermolekulare Oxidationsprodukte nach KADLA^[127]

HASEGAWA konnte 2010 über die Umsetzung von Kraft-Lignin mit basischem Wasserstoffperoxid unter Stickstoffatmosphäre in Druckreaktoren bei Temperaturen von bis zu 200 °C 0,45 g organische Säuren pro Gramm des eingesetzten Kraft-Lignins gewinnen. Diese organischen Säuren sind Ameisensäure, Essigsäure und Bernsteinsäure, die nach dem in Abbildung 45 gezeigten Umsetzungsmechanismus gebildet werden. Zudem konnten auf analoge Weise bei 160 °C 0,2 g der oben genannten Säuren pro Gramm des eingesetzten Organosolv-Lignins gewonnen werden.^[124] HAMBARDZUMYAN war 2015 in der Lage aus unter anderem mittels FENTON-Reaktion oxidiertem Organosolv-Lignin ein neuartiges Nanokomposit-Material herzustellen, welches antibakterielle und sauerstoffundurchlässige Eigenschaften aufweist. Diese bedingen eine mögliche Verwendung als Verpackungs- und Transportmaterial.^[128] 2016 untersuchte SRINIVAS die basische Umsetzung eines technischen Lignins aus einer Lignocellulose-Bioraffinerie mit Wasserstoffperoxid bei Temperaturen von 180 – 300 °C und Reaktionszeiten von bis zu 15 min. Es konnten Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Lävulinsäure, Furfural, Hydroxymethylfurfural, Hydroxybenzal-

dehyd, Vanillin und Syringaldehyd als Oxidationsprodukte ausgemacht werden (Abbildung 47). Die Hauptprodukte bei den höheren untersuchten Reaktionstemperaturen sind die kurzkettigen Carbonsäuren.^[129]

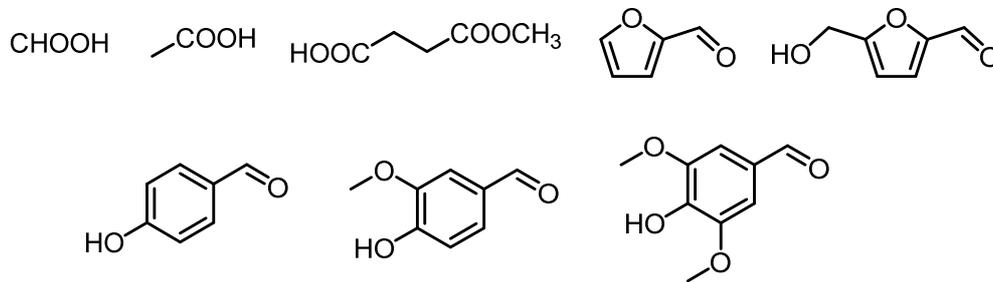


Abbildung 47: Niedermolekulare Oxidationsprodukte nach SRINIVAS^[129]

2.5. Phenoplaste

Basierend auf den Arbeiten von VON BAEYER 1872 entwickelte BAEKELAND 1907 die ersten Phenolharze (auch Phenoplaste oder Bakelite[®]), noch bevor der Begriff Kunststoff von ESCALES geprägt wurde. Phenolharze gelten als die ersten vollsynthetischen Kunststoffe.^[130,131] 1910 startete die erste industrielle Produktion durch die BAKELITE GmbH.^[132] Die Duroplaste wurden zunächst durch Polykondensation von Phenol aus Steinkohlenteer und Formaldehyd aus der Oxidation von Methanol hergestellt und gegebenenfalls mit Füllstoffen wie Asbest oder Holzmehl versetzt, um die mechanischen Eigenschaften zu variieren. Eine allgemeine Stoffbeschreibung beinhaltet eine hohe Festigkeit und Härte, eine hohe Zähigkeit (auch in der Kälte), eine geringe Kriechneigung, die Beständigkeit gegen die Bildung von Spannungsrissen, ein niedrigen linearen Ausdehnungskoeffizient, eine hohe Formbeständigkeit in der Wärme, eine schwere Entflammbarkeit, eine hohe Glutbeständigkeit, eine hohe Beständigkeit gegen organische Lösungsmittel, neutrale Chemikalien, schwache Säuren und Basen sowie eine Unbeständigkeit gegen starke Säuren und Basen. Zur Herstellung der Phenoplaste werden die Novolake und Resole (siehe unten) einer Compoundierung unterzogen. Die Phenolharze werden hierbei gezielt mit Zuschlagstoffen zur Optimierung der Eigenschaftsprofile versetzt. Im Anschluss kann die eigentliche Verarbeitung zum Werkstück im Spritzgießverfahren oder auch im Pressverfahren vollzogen werden. Auch Spritzprägen und Spritzpressen sind mögliche Verarbeitungsvarianten. Die Werkstücke aus Phenoplasten sind spanabhebend bearbeitbar. Aufgrund ihrer Eigenschaften und einfachen Verarbeitung entwickelten sich Phenoplaste über die Jahre zu

Massenprodukten und konnten unter anderem in Form von Drahtisolierungen, Verteilerkappen, Schaltern, Steckern, Zündspulen, Telefonen, Funkgeräten, Flugzeuginstrumenten, Radios, Staubsaugern, Fotoapparaten, Thermoskannen, Filmkameras, Haarföhen, Schreibmaschinen, Plattenspielern und Aschenbechern im Handel erworben werden. Als sehr bekannte Produkte können der durch den VEB AUTOMOBILWERK ZWICKAU gefertigte Trabant gesehen werden, dessen Beplankung aus Duroplast mit Baumwollfasern als Verstärker besteht sowie Billardkugeln, die noch heute aus Phenoplastgießharzen gefertigt werden.^[132] Die Hauptanwendungsgebiete sind derzeit temperaturbeständige Isolier- und Werkstoffe im Automobil- und Maschinenbau, der Luft- und Raumfahrt (Fußböden in Flugzeugen, keramische Bremsscheibe, Pumpenteile, Motoranbauteile, Riemenscheiben, Kommutatoren) sowie in der Elektrik und Elektrotechnik (Brennstoffzellen). Phenoplaste werden aber ebenfalls als Bindemittel für Holzwerkstoffe, Schichtpressstoffe, Lamine, Dämmstoffe, Lacke, Beschichtungen und als Schleifmittel, Reibbeläge, Feuerfestmassen, Kohlenstoffwerkstoffen, Textilvlies, Coatings, Gummi und als Bindemittel in Gießereien genutzt.^[130,132] Heutzutage werden Phenoplaste unter anderem aus Phenol (>90 % aller Phenoplasten), Kresolen, Xylenolen und Resorcin als Aromaten und Formaldehyd (>99 % aller Phenoplasten), Acetaldehyd, aber auch Glyoxal und Furfural als Aldehyde hergestellt.^[132] Die jährliche Produktionsmenge an Duroplasten lag bei ca. $5 \cdot 10^6 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ im Jahr 2010.^[130]

2.5.1. Reaktionen der Phenoplastherstellung

Die Polykondensation von Phenol mit Formaldehyd wird unter dem Begriff der BAEKELAND-LEDERER-MANASSE-Reaktion zusammengefasst. Es wird zwischen saurer und basischer Reaktionsführung unterschieden.

2.5.1.1. Novolake

Zur sauren Herstellung von Phenolharzen werden zunächst Phenol und Formaldehyd im Verhältnis 1:0,85 zur Reaktion gebracht. Hierbei entstehen über elektrophile aromatische Substitutionen *o*- und *p*-Methylolphenol.^[132] Als saure Katalysatoren dienen Salzsäure oder Oxalsäure.^[133] Diese so entstandenen Methylolphenole können mit weiterem Phenol umgesetzt werden zu 2,2'-, 2,4'- und 4,4'-verknüpften Diphenylmethanen, wobei die letzteren beiden Konstitutionsisomere überwiegen. Diese Diphenylmethane reagieren ihrerseits mit Formaldehyd und Phenol zu Oligomeren mit maximal $n = 4$ Aromaten. Die Oligomere werden als Novolake bezeichnet. Die Novolake werden mit einem Vernetzer (meist Urotropin) versetzt und unter erhöhter Temperatur zur

Reaktion gebracht. So bildet sich ein dreidimensional vernetzter Duroplast (Abbildung 48, oben).^[132]

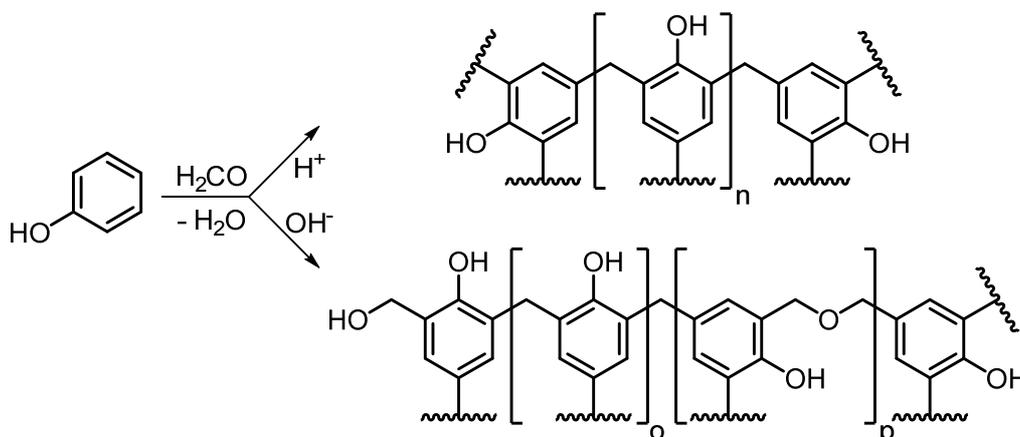


Abbildung 48: BAEKELAND-LEDERER-MANASSE-Reaktion^[132]

2.5.1.2. Resole

Sofern die Polykondensation basisch mit Natriumhydroxid durchgeführt wird und mehr Äquivalente Formaldehyd als Phenol verwendet werden (bis zu einem Verhältnis von 3:1) werden Resole erhalten. Diese beinhalten neben den Methylenbrücken auch Etherbrücken. Die Anzahl an Aromaten im Resol ist geringer als im Novolak ($o = 1 - 2$; $p = 1 - 2$). Aufgrund der freien Methylolgruppen sind Resole selbsthärtend und nicht lange lagerfähig. Bei fortschreitender Polykondensation geht das Resol ins Resitol (kautschukähnlicher Zustand) und schließlich ins Resit (Duroplast) über (Abbildung 48, unten).^[132]

3. Ergebnisse und Diskussion

Im Hinblick auf die Nutzung von technischen Ligninen sind einige Unwägbarkeiten zu umschiffen. Wie in 2.2.3 und 2.3.3 bereits beschrieben sind diverse Ansätze bereits verfolgt worden. Ihnen allen gemein ist zum einen der geringe Umsatz bzw. die geringe Ausbeute, sofern Bulk- oder Feinchemikalien gewonnen werden sollen. Zum anderen verfügen generierte technische Produkte, wie z.B. Phenoplaste, über negative olfaktorische Eigenschaften. Diese sind auf schwefelhaltige Verbindungen und monomere Aromaten zurückzuführen. Durch die in 2.4 genannten Oxidationsvarianten können die olfaktorischen Eigenschaften und die Reaktivitäten bezüglich dieser Nutzungen allerdings variiert werden. Sofern technische Lignine als Rohstoff zur Phenoplastherstellung genutzt werden sollen, muss die Trockenmasse des oxidierten Lignins möglichst geruchsneutral sein. Um nun Oxidationsbedingungen zu finden, die eine Desodorierung ermöglichen werden im Folgenden zunächst Screenings zum Oxidationsverhalten von monomeren und dimeren aromatischen Systemen durchgeführt. Die dimeren aromatischen Systeme sind innerhalb der BERGISCHEN UNIVERSITÄT WUPPERTAL hergestellt worden. Danach werden die gefundenen Erkenntnisse auf die Oxidation von technischen Ligninen übertragen (3.6.2 und 3.6.1) und die so gewonnenen desodorierten Rohstoffe zur Phenoplastherstellung genutzt (3.7.1 und 3.7.2).

3.1. Synthese des Enolether-Modellsubstrates

Der retrosynthetische Ansatz zur Herstellung des Enolether-Modellsubstrates ist in Abbildung 49 aufgezeigt. Während die Hydroxy-Funktion des Vanillins in **I.** acetyliert wird, kann parallel das Guajacol durch eine WILLIAMSON-Ethersynthese mit Bromessigsäure-*tert*-butylester in **II.** umgesetzt werden. Der so entstandene Guajacol-*tert*-butylester wird mit dem Acetovanillin aus **II.** in einer KNOEVENAGEL-Reaktion (**III.**) zum acetylierten Enolether kondensiert. Folgend kann reduktiv die Acetyl-Schutzgruppe abgespalten sowie die Carbonsäure-Funktion zur Alkohol-Funktion umgesetzt werden (**IV.**). Die expliziten Versuchsdurchführungen können in 5.1.3 und die Spektren der Syntheseprodukte unter 7.3 gefunden werden. Die Gesamtausbeute liegt bei 32 %. Bemerkenswert ist die charakteristische chemische Verschiebung des C α -Kohlenstoffes im $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -HSQC Spektrum von $\delta = (6,37/115,72)$ ppm für das *Z*- und $\delta = (6,39/115,68)$ ppm für das *E*-Isomer. Die chemischen Verschiebungen weichen von den literaturbekannten Daten (siehe Tabelle 3 und Tabelle 4) ab. Dies ist darauf

zurückzuführen, dass die bis dato untersuchten Enolether-Modellsubstrate über keinen C_{γ} -Kohlenstoff verfügen.

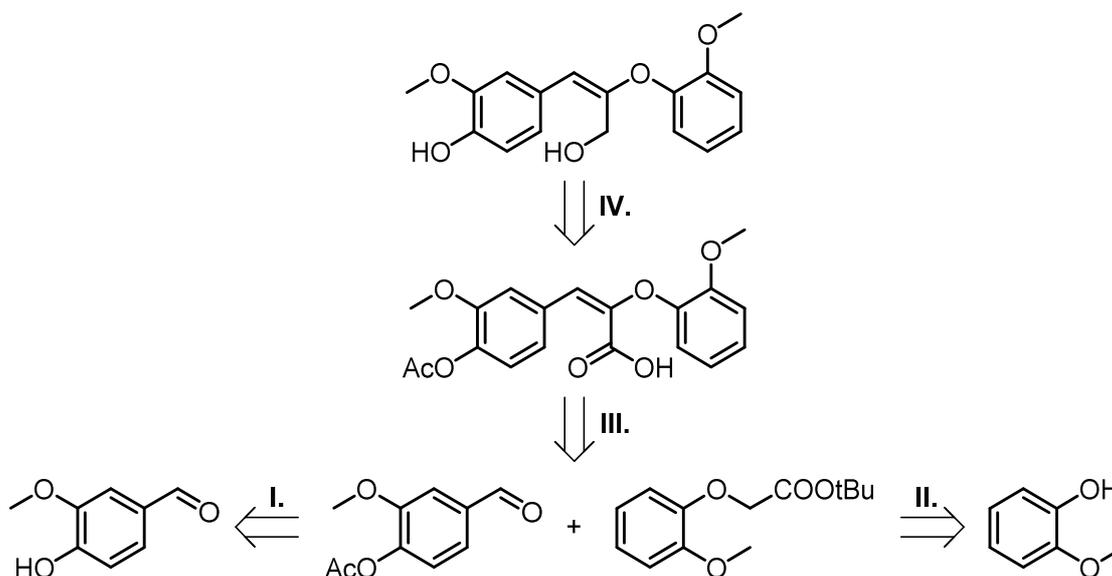


Abbildung 49: Retrosynthetischer Ansatz zur Herstellung des Enolethers

3.2. Synthese des Stilben-Modellsubstrates

Die Herstellung des Stilben-Modellsubstrates erfolgt nach der in Abbildung 50 gezeigten Syntheseroute. Während in I. Vanillin benzoyliert wird kann parallel dazu in II. Homovanillinsäure acetyliert werden. Die erhaltenen Produkte Benzoylvanillin und Acetohomovanillinsäure werden sodann in III. mittels einer KNOEVENAGEL-Kondensation zum geschützten Stilben umgesetzt. Abschließend erfolgt in IV. die reduktive Abspaltung der Benzoyl- und der Acetylschutzgruppe sowie die Reduktion der Carbonsäure in eine Alkoholfunktion. Die Synthesevorschriften sind 5.1.4 zu entnehmen. Die zugehörigen Spektren der Syntheseprodukte können 7.3 entnommen werden. Die Gesamtausbeute der genutzten Stilben-Modellsubstrat-Syntheseroute beträgt 52 %. Der C_{α} -Kohlenstoff des Stilben-Modellsubstrates zeigt eine charakteristische chemische Verschiebung von $\delta = (7,74/141,32)$ ppm im $^1H^{13}C$ -HSQC Spektrum. Eine *E/Z*-Isomerie, wie beim Enolether-Modellsubstrat, kann nicht aufgefunden werden. Die Abweichung der chemischen Verschiebung mit den bekannten Literaturwerten (Tabelle 3 und Tabelle 4) ist darauf zurückzuführen, dass bisher wurden keine Stilben-Modellsubstrate mit einem C_{γ} -Kohlenstoff via Kernspinresonanzspektroskopie untersucht worden sind.

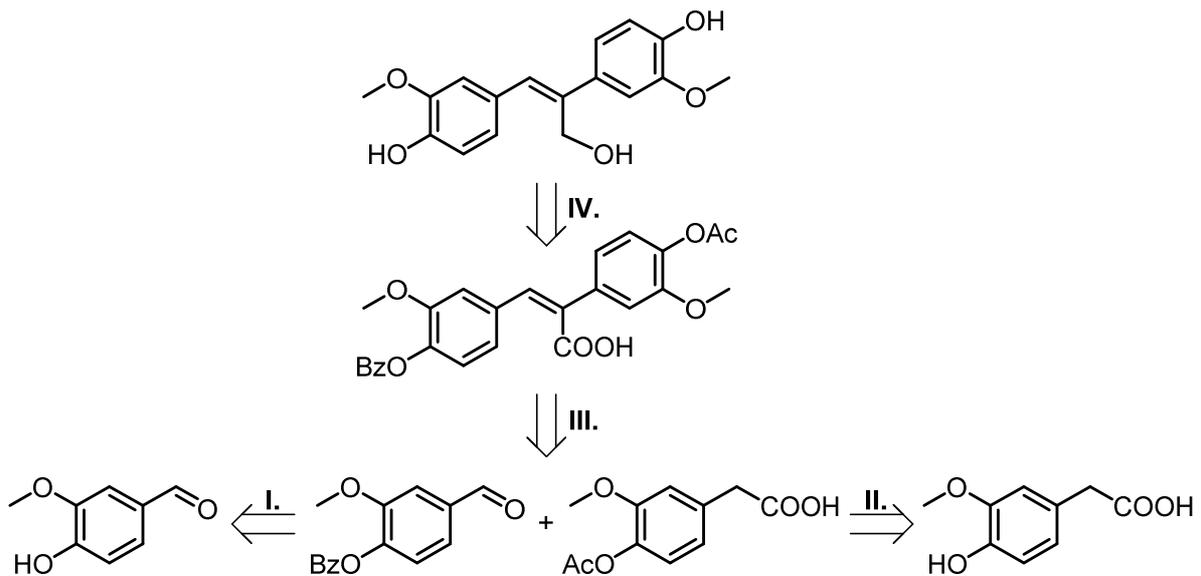


Abbildung 50: Retrosynthetischer Ansatz zur Herstellung des Stilbens

3.3. Qualifizierungen der Modellsubstrate, der technischen Lignine und der Oxidationsprodukte

Die Qualifizierungen der genutzten Modellsubstrate, der technischen Lignine und der Oxidationsprodukte sind Tabelle 6 zu entnehmen. Die Proben wurden nach 5.1.10.1 vorbereitet und nach 5.2.2.2 analysiert. Es handelt sich bei Tabelle 6 um eine Darstellung aller nachgewiesenen Edukte, Produkte und Bestandteile der Realproben. Es wird zunächst keine Unterscheidung getroffen in welchen Analysen die jeweiligen Substanzen nachgewiesen wurden. Es wurde stattdessen eine Kategorisierung der Analyten in einzelne Stoffklassen vollzogen. Für die Zuordnung der Substanzen zu den jeweiligen Untersuchungen wird auf 3.4 bis 3.6.1 verwiesen. Die Qualifizierung gestaltete sich in erster Instanz über einen Vorschlag aus der Datenbank des *National Institute of Standards and Technology*, U.S. Department of Commerce. Zur Verifizierung dieser Vorschläge wurde auf einen Abgleich mit einer kommerziell erhältlichen Reinsubstanz bzw. auf eine synthetisierte Substanz zurückgegriffen, die bereits per Kernresonanzspektroskopie und Flüssigchromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung qualifiziert wurde. Sofern dies nicht möglich war, wurden die erhaltenen Massenspektren mit literaturbekannten Massenspektren verglichen. Da es sich hier aber um silylierte Analyten handelte, war dies nicht immer gegeben. Zu Analyten, deren Strukturaufklärung sich auf diesen Wegen nicht erschließen ließ, wurde anhand der Zerfallsfragmente die jeweilige Struktur erarbeitet. Beispielhaft ist diese Herangehensweise für einige dieser Analyten unten aufgeführt. Charakteristische, über die Derivatisierung

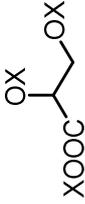
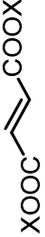
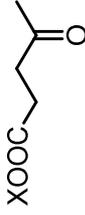
eingebraachte, Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse (m/z) sind 73 und 147. Diese sind $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ für $m/z = 73$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}^+(\text{CH}_3)_2$ für $m/z = 147$ (Abbildung 51).

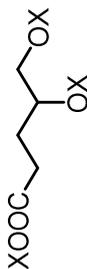
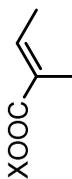
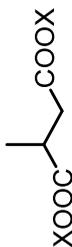
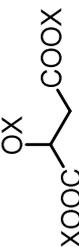
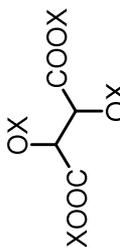
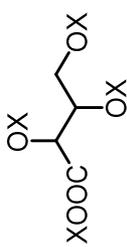
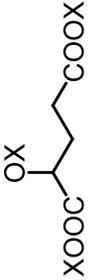


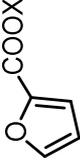
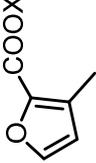
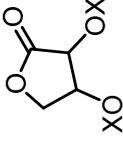
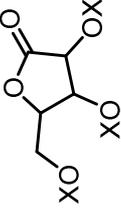
Abbildung 51: Charakteristische m/z der Silylierung

Tabelle 6: Qualifizierung der Modellsubstrate, der technischen Lignine und der Oxidationsprodukte

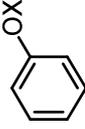
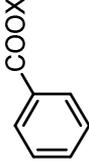
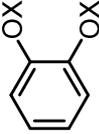
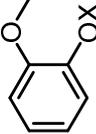
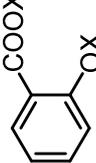
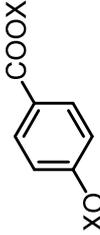
Name	Struktur	Molare Masse [g·mol ⁻¹]	Hauptfragmente [m/z]	Literatur	Abgleich mit Reinsubstanz
Aliphatische Alkohole, Carbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Dicarbonsäuren					
Oxalsäure		234,40	57, 73 (100), 93, 147	-	Ja
Glycolsäure		220,42	73 (100), 133, 147, 205	-	Ja
2-Hydroxyacrylsäure		232,43	52, 73, 79 (100), 147, 217	57, 73, 147, 217 ^a	Nein
3-Hydroxypropionsäure		234,44	73, 147 (100), 177, 219	73, 147, 177, 219 ^a	Nein
Milchsäure		234,44	73 (100), 117, 147, 191, 219	-	Ja
2-Methylmilchsäure		248,47	73 (100), 131, 147, 205, 233	73, 131, 147, 205, 233 ^a	Nein

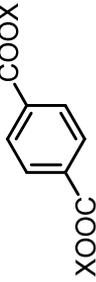
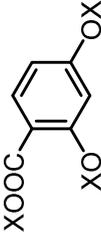
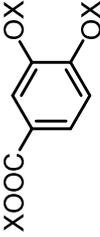
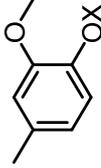
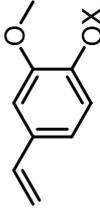
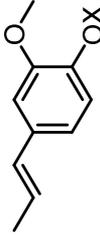
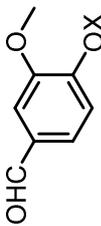
Name	Struktur	Molare Masse [g·mol ⁻¹]	Hauptfragmente [m/z]	Literatur	Abgleich mit Reinsubstanz
Glycerinsäure		322,62	73 (100), 133, 189, 292, 307	-	Ja
4-Hydroxybutan- säure		248,47	73, 117, 147 (100), 233	73, 117, 147, 233 ^a	Nein
4-Hydroxycroton- säure		246,45	73 (100), 103, 147, 194, 246	k. A.	Nein
Fumarsäure		260,44	53, 73 (100), 75, 115, 147, 217, 245	-	Ja
Bernsteinsäure		262,45	55, 73, 147 (100), 172, 247, 262	-	Ja
2,2-Dimethylbut-3- en-1-ol		158,32	52 (100), 73, 75, 143	73, 75, 143 ^a	Nein
Lävulinsäure		188,30	73, 75 (100), 99, 145, 173	73, 75, 99, 145, 173 ^a	Nein

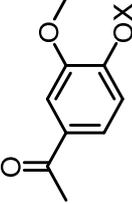
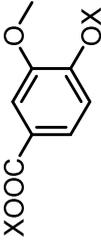
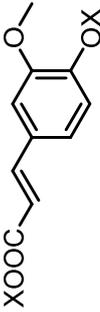
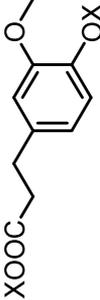
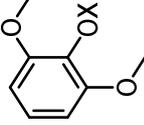
Name	Struktur	Molare Masse [g·mol ⁻¹]	Hauptfragmente [m/z]	Literatur	Abgleich mit Reinsubstanz
4,5-Dihydroxyvaleri- ansäure		350,68	73 (100), 117, 147, 205, 350	k. A.	Nein
Tiglinsäure		172,30	57 (100), 79, 113, 157, 172	k. A.	Nein
2-Methylbernstein- säure		276,48	55, 73, 147 (100), 217, 261	55, 73, 147, 217, 261 ^a	Nein
Äpfelsäure		350,63	55, 73 (100), 147, 190, 233, 335	-	Ja
Weinsäure		438,81	73 (100), 147, 189, 292, 423	-	Ja
Threonsäure		424,83	73 (100), 117, 147, 220, 292	73, 117, 147, 220, 292 ^a	Nein
2-Hydroxyglutar- säure		364,66	69, 85, 129 (100), 157, 203, 247, 349	73, 85, 129, 147, 157, 247, 349 ^a	Nein

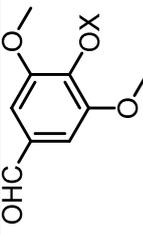
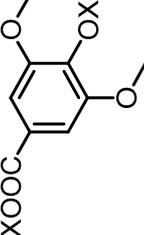
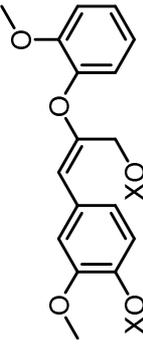
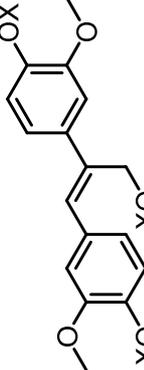
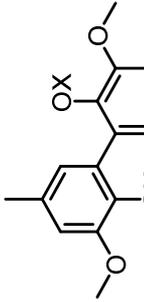
Name	Struktur	Molare Masse [g·mol ⁻¹]	Hauptfragmente [m/z]	Literatur	Abgleich mit Reinsubstanz
2-Hexensäure		186,33	75 (100), 99, 143, 171	k. A.	Nein
3-Hexen-1,6-dicarbonsäure		288,49	73 (100), 103, 147, 231, 273	k. A.	Nein
Furane, γ-Lactone					
Brenzschleimsäure		184,27	67, 73, 95, 125 (100), 169, 184	67, 73, 95, 125, 169 ^a	Nein
3-Methylbrenzschleimsäure		198,29	53, 73, 81, 111, 139, 183 (100)	k. A.	Nein
Erythrosäure-γ-lacton		262,45	73 (100), 101, 147, 189, 247, 262	-	Ja
Arabino-γ-lacton		364,66	73 (100), 103, 147, 217, 349	k. A.	Nein

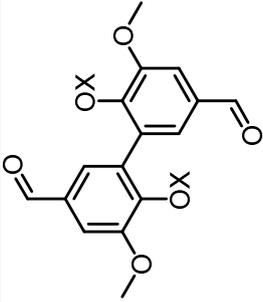
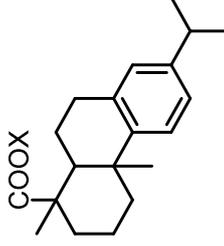
Name	Struktur	Molare Masse [g·mol ⁻¹]	Hauptfragmente [m/z]	Literatur	Abgleich mit Reinsubstanz
2-Oxotetrahydrofuran-3-hydroxy-3,5-methylalkohol		378,69	73 (100), 103, 147, 217, 245, 348	73, 103, 147, 217, 245, 348 ^a	Nein
2-Oxotetrahydrofuran-4,5-dicarbonsäure		318,47	73 (100), 129, 147, 303	k. A.	Nein
Zucker					
C ₅ -Zucker		438,86	73 (100), 103, 147, 217	-	Ja (mit Xylose)
C ₆ -Zucker		541,07	59, 73 (100), 117, 147, 217	-	Ja (mit Glucose)
C ₆ -Zuckerdimere		919,75	73 (100), 117, 147, 204, 319	73, 117, 204, 319 ^[134]	Nein

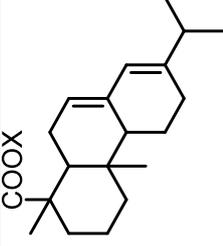
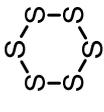
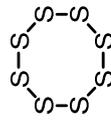
Name	Struktur	Molare Masse [g·mol ⁻¹]	Hauptfragmente [m/z]	Literatur	Abgleich mit Reinsubstanz
Monomere Aromaten					
Phenol		166,29	65, 77, 95, 135, 151 (100), 166	-	Ja
Benzoessäure		194,30	77 (100), 105, 135, 179, 194	-	Ja
Katechol		254,48	73 (100), 91, 136, 151, 239, 254	-	Ja
Guajacol		196,32	73, 141, 166 (100), 181, 196	-	Ja
2-Hydroxybenzoesäure		282,49	73 (100), 193, 267	73, 193, 267 ^a	Nein
4-Hydroxybenzoesäure		282,49	73 (100), 147, 217, 267, 282	73, 267, 282 ^a	Nein

Name	Struktur	Molare Masse [g·mol ⁻¹]	Hauptfragmente [m/z]	Literatur	Abgleich mit Reinsubstanz
Terephthalsäure		310,50	73, 103 (100), 135, 178, 221, 251, 295, 310	73, 103, 135, 178, 221, 251, 295, 310 ^a	Nein
1,4-Dihydroxybenzo- esäure		370,67	73 (100), 147, 221, 281, 355	73, 221, 244, 281, 355 ^a	Nein
3,4-Dihydroxybenzo- esäure		370,67	73 (100), 147, 193, 311, 355, 370	73, 193, 267, 311, 355, 370 ^[135]	Nein
4-Methylguajacol		210,35	73, 149, 180 (100), 195, 210	k. A.	Nein
4-Ethylguajacol		222,11	73, 89, 136, 162, 177, 192, 207, 222	k. A.	Nein
4-Propenylguajacol		236,39	73 (100), 103, 147, 179, 206, 221, 236	73, 206, 221, 236 ^a	Nein
Vanillin		224,33	59, 73, 89, 137, 194 (100), 209, 224	-	Ja

Name	Struktur	Molare Masse [g·mol ⁻¹]	Hauptfragmente [m/z]	Literatur	Abgleich mit Reinsubstanz
Apocynin		238,36	73 (100), 151, 193, 208, 223, 238	73, 151, 193, 208, 223, 238 ^a	Nein
Vanillinsäure		312,51	73 (100), 126, 193, 223, 267, 297, 312	-	Ja
Ferulasäure		338,55	73 (100), 75, 89, 106, 143, 195, 249, 307, 338	k. A.	Nein
Dihydroconiferylalcohol		326,58	73 (100), 149, 179, 206, 326	k. A.	Nein
Dihydroconiferylsäure		340,15	73 (100), 149, 179, 192, 209, 310, 325, 340	73, 149, 179, 192, 209, 212, 310, 325, 340 ^a	Nein
1,2-Methylenedioxybenzol		122,12	50, 63, 79 (100), 121	50, 63, 79, 121 ^a	Nein
Syringol		226,35	59, 73, 95, 153, 196 (100), 211, 226	-	Ja

Name	Struktur	Molare Masse [g·mol ⁻¹]	Hauptfragmente [m/z]	Literatur	Abgleich mit Reinsubstanz
Syringaldehyd		254,36	59, 73, 95, 153, 224 (100), 239, 254	-	Ja
Syringasäure		342,54	73 (100), 141, 195, 211, 253, 297, 312, 327, 342	73, 195, 211, 253, 297, 312, 327, 342 ^[136]	Nein
Dimere Aromaten					
Enolether-Modell- substrat		446,69	73 (100), 132, 213, 269, 357, 431	-	Ja
Stilben-Modellsub- strat		518,87	73 (100), 177, 354, 384, 414	-	Ja
Dehydrodikresol		418,68	73 (100), 179, 287, 389, 404, 418	-	Ja

Name	Struktur	Molare Masse [g·mol ⁻¹]	Hauptfragmente [m/z]	Literatur	Abgleich mit Reinsubstanz
Dehydrodivanillin		446,65	73 (100), 115, 185, 243, 358, 431, 446	-	Ja
Bestandteile des Tallöls					
Palmitinsäure		328,61	64 (100), 73, 117, 209, 313	-	Ja
Ölsäure		354,65	73, 75 (100), 117, 199, 264, 339	-	Ja
Dehydroabietinsäure		372,62	73 (100), 117, 197, 239, 255, 357, 372	k. A.	Nein

Name	Struktur	Molare Masse [g·mol ⁻¹]	Hauptfragmente [m/z]	Literatur	Abgleich mit Reinsubstanz
Abietinsäure		374,64	73 (100), 143, 185, 213, 256, 374	k. A.	Nein
Schwefel					
Cyclo-S ₆		192,36	64 (100), 96, 160, 192	64, 96, 28, 192 ^a	Nein
Cyclo-S ₈		256,48	64 (100), 96, 160, 192, 256	64, 96, 128, 160, 192, 256 ^a	Nein

mit X = Si(CH₃)₃, a: Vergleichsspektrum von WILEY SUBSCRIPTION SERVICES, INC. (US)

Die Strukturaufklärung der Analyten erfolgte entweder über einen Abgleich mit Literaturdaten oder durch den Abgleich mit einem Vergleichsspektrum der vermuteten Reinsubstanz. Bei Analyten, die in Tabelle 6 unter der Spalte „Literatur“ „k. A.“ und unter der Spalte „Abgleich mit Reinsubstanz“ „Nein“ aufgeführt haben, erfolgte die Qualifizierung über das angegebene Zerfallsmuster. Exemplarisch sind einige Strukturaufklärungen dieser Analyten aufgeführt. Die oben bereits genannten $m/z = 73$ und $m/z = 147$ werden folgend nicht explizit aufgeführt. Als Vertreter der Hydroxycarbonsäuren ist in Abbildung 52 das Massenspektrum der 4,5-Dihydroxyvaleriansäure dargestellt. Es sind $m/z = 117$ und $m/z = 205$ erkennbar. Diese entsprechen den in der Abbildung gezeigten Zerfallsfragmenten.

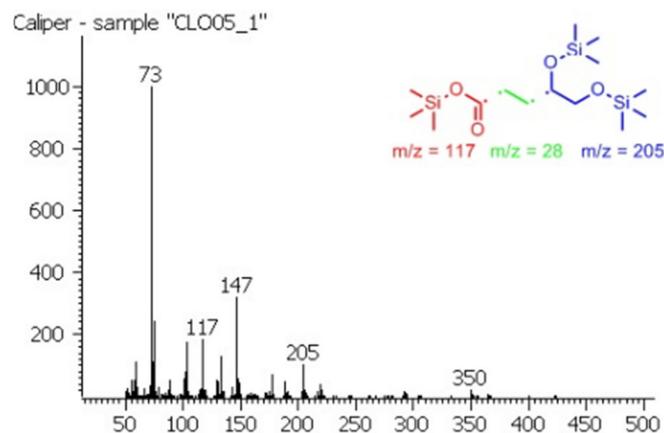


Abbildung 52: GCxGC-TOF/MS der 4,5-Dihydroxyvaleriansäure

Als Beispiel für die Lactone sind das Massenspektrum und die Zerfallsfragmente des Arabino- γ -lactons in Abbildung 53 dargestellt. Nicht explizit aufgeführt ist das Zerfallsfragment mit $m/z = 349$. Dies wird lediglich über die Abspaltung einer CH_3 -Gruppe gebildet. Des Weiteren sind $m/z = 103$ und $m/z = 217$ charakteristische Fragmente für den Zerfall des Arabino- γ -lactons.

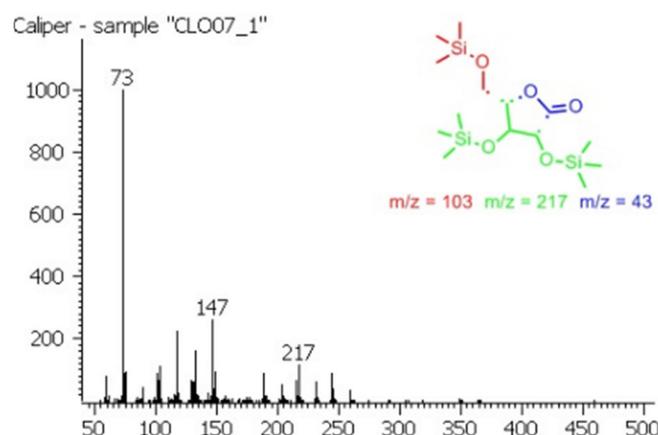


Abbildung 53: GCxGC-TOF/MS des Arabino- γ -lactons

Die monomeren, polysubstituierten Aromaten folgen einem typischen Zerfallsmuster. Die m/z der Substituenten sind als Zerfallsfragmente zu finden. Der Substitutionsgrad des Aromaten lässt sich über ein m/z von 77 bei einem, 76 bei zwei und 75 bei drei Substituenten direkt ablesen. Allerdings kommt es häufiger vor, dass diese Massenfragmente nicht ohne weiteres im Massenspektrum ersichtlich sind. Ebenfalls können korrespondierende Zerfallsfragmente bei der Abspaltung eines oder zweier Substituenten erkennbar sein. Als Beispiel hierfür ist in Abbildung 54 das Massenspektrum mit Zerfallsfragmenten der Ferulasäure angegeben. Hier sind die m/z der drei Substituenten 31, 89 und 143, wobei $m/z = 31$ unterhalb des untersuchten m/z -Bereiches liegt. Das Fragment mit $m/z = 75$ zeigt, dass es sich hier um einen dreifach substituierten Aromaten handelt. Die m/z von 249 und 307 sind korrespondierende Zerfallsfragmente der Abspaltung einzelner Substituenten. Die entsprechenden Zerfallsfragmente zu $m/z = 89$ und $m/z = 143$ sind in Abbildung 54 abgebildet.

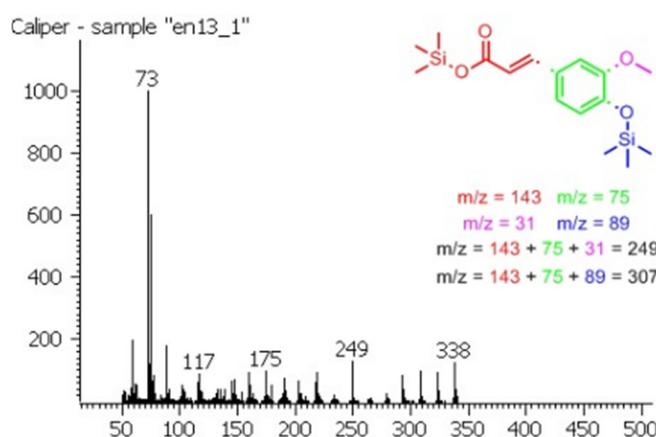


Abbildung 54: GCxGC-TOF/MS der Ferulasäure

Beispielhaft für die Tallöle des Holzes ist das Massenspektrum der Dehydroabietinsäure in Abbildung 55 gegeben. Das erste Charakteristikum bei $m/z = 372$ entspricht der molaren Masse der silylierten Dehydroabietinsäure. Bei $m/z = 357$ handelt es sich um die Abspaltung einer CH_3 -Gruppe. Bei den Massenfragmenten mit $m/z = 255$ und $m/z = 117$ ist die α -Spaltung der silylierten Carbonsäure-Funktion, wie oben bereits gezeigt, ersichtlich. Nach deren Abspaltung bilden sich die Fragmente mit $m/z = 239$ und $m/z = 197$ aus. Hierbei handelt es sich zunächst um eine Demethylierung unter Ausbildung einer Doppelbindung und einer anschließenden α -Spaltung des Allylrestes am Aromaten.

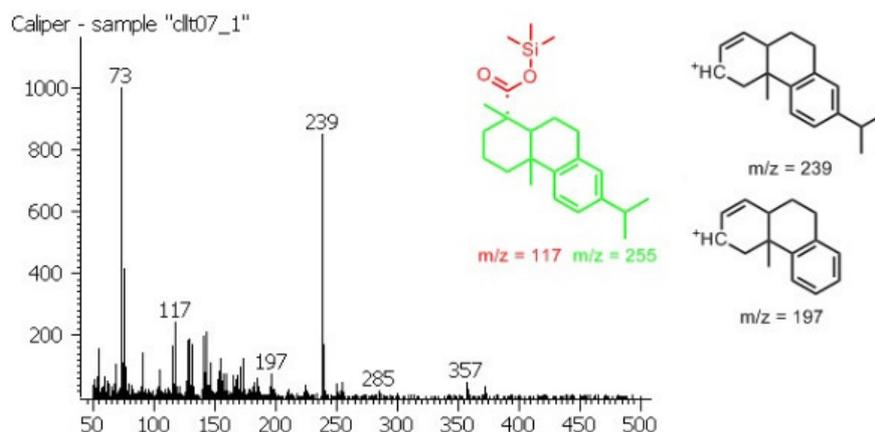


Abbildung 55: GCxGC-TOF/MS der Dehydroabietinsäure

Des Weiteren konnten zwei Analyten nicht eindeutig klassifiziert werden. In Abbildung 56 ist eine dieser Substanzen dargestellt. Dieser Analyt konnte nur bei der Oxidation des Stilben-Modellsubstrates beobachtet werden. Mit $m/z = 73$ (100), 110, 194, 297, 422 scheint es sich hierbei um eine mehrfach substituierte aromatische Substanz mit derivatisierten Hydroxy-Funktionen zu handeln. Allerdings sind die $m/z = 110$ und $m/z = 422$ bei keinem anderen Analyten aufzufinden, was die Qualifizierung dieser unbekannt Substanz nicht möglich machte.

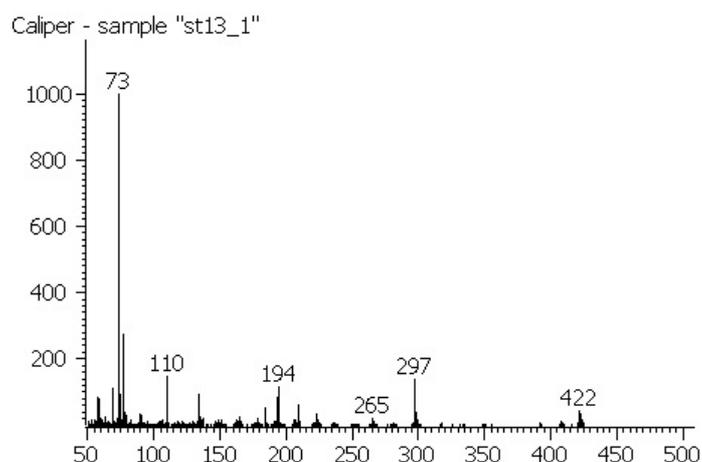


Abbildung 56: GCxGC-TOF/MS des unbekannt Analyten der Oxidation des Stilben-Modellsubstrates

Der zweite Analyt, der nicht klassifiziert werden konnte, ist nur im originären Organosolv-Lignin aufgefunden worden. Die $m/z = 73$, 95, 110, 134, 169, 226, 295 sprechen abseits einer derivatisierten Hydroxy-Funktion nicht eindeutig für bestimmte Strukturfragmente von Ligninen, Zuckern oder Harzsäuren. Da diese Substanz allerdings nur im nicht oxidierten Organosolv-Lignin und bei keiner weiteren Analyse aufgefunden wurde, wird bei den folgenden Betrachtungen dieser Analyt außer Acht gelassen.

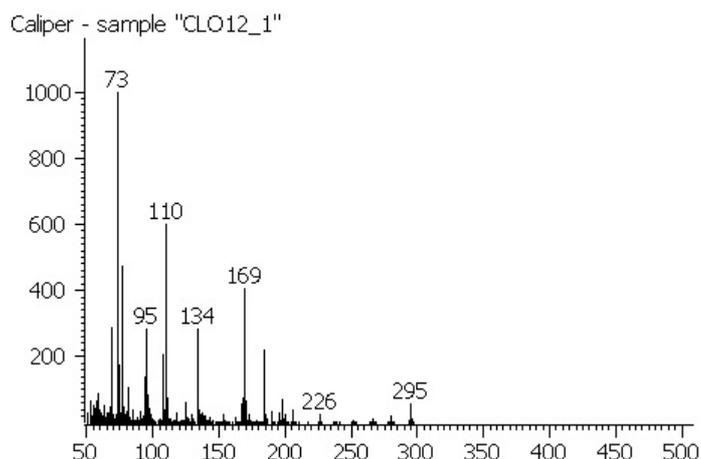


Abbildung 57: GCxGC-TOF/MS des unbekanntes Analyten des Organosolv-Lignins

3.4. Oxidationen von monomeren Aromaten

Zur Bestimmung der Auswirkungen der genutzten Oxidationsbedingungen auf monomere Aromaten wurden fünf Aromaten gewählt. Diese sind Phenol, Guajacol, Syringol, Vanillin und Syringaldehyd. Die Oxidationen wurden nach 5.1.5.1 und 5.1.5.2 durchgeführt. Vorversuche zeigten, dass zwei Parameter Einfluss auf die Produktverteilung haben. Diese sind die eingesetzten Äquivalente Wasserstoffperoxid und die Reaktionstemperatur. So wurde der Temperaturbereich von $T = (30 - 70) ^\circ\text{C}$ mit einem $\Delta T = 10 ^\circ\text{C}$ und 0,5 bis 7,5 Äquivalente Wasserstoffperoxid gescreent. Die Derivatisierungsmethode ist 5.1.10.1 und die Analyseverfahren 5.2.1.2 zu entnehmen. Es zeigte sich bei Blindprobenuntersuchungen von allen monomeren Aromaten, dass bei der Trocknung der Reaktionslösung die Edukte nicht mehr in den Analysen auffindbar waren. Es wird vermutet, dass das verdampfende Wasser die Edukte ähnlich einer Wasserdampfdestillation in die Gasphase überführt und so aus dem Reaktionsgemisch entfernt. So kann auf diese Weise bei den monomeren Aromaten kein Umsatz bestimmt werden. Entsprechende Untersuchungen der folgend quantifizierten Oxidationsprodukte zeigten dieses Verhalten nicht. So liegt die Vermutung nahe, dass die Entfernung von Analyten aus dem Reaktionsgemisch durch Wasserdampfdestillation sich nur auf monomere aromatische Systeme begrenzt. Die Quantifizierungen wurden nach der Methode des internen Standards durchgeführt. Die relativen Responsefaktoren ($F_{W(i)}$) der Analyten wurden entweder experimentell bestimmt oder über die Atominkremente zur effektiven Kohlenstoffzahl nach STERNBERG berechnet.^[137] Die Oxidationen bei $T = 50 ^\circ\text{C}$ und 2,5 Äquivalenten Wasserstoffperoxid wurden zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit der Oxidationen bei den einzelnen aromatischen Monomeren dreifach durchgeführt. Die angegebenen Massenkonzentrationen der einzelnen

Analyten berechnen sich nach $\beta_{(i)} = m_{(\text{Standard})} F_{W(i)} A_{(i)} / A_{(\text{Standard})}$. Die angegebenen Ausbeuten wurden über $\eta_{(i)} = n_{(i)} / n_{(i, \text{max})} 100 \%$ berechnet.

3.4.1. Oxidation des Phenols

Die Oxidation des Phenols wurde mit zwei unterschiedlichen Oxidationsvarianten untersucht. Bei einem pH-Wert von 3,5 wurde das Phenol mittels Eisen(II)-sulfat nach FENTON oxidiert. Die Oxidationsprodukte sind Abbildung 58 zu entnehmen. Hier zeigt sich zunächst, dass es sich um wenige Analyten handelt. Im Sauren lassen sich nur Bernsteinsäure und Fumarsäure als Oxidationsprodukte erkennen.

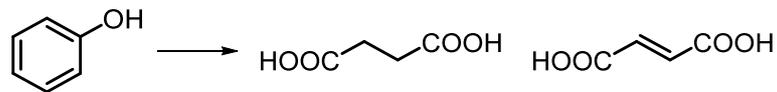


Abbildung 58: Oxidationsprodukte des Phenols nach FENTON

In der Screening-Reihe mit Variation der Äquivalente an Wasserstoffperoxid (Abbildung 59) ist ab einer Reaktionstemperatur von 50 °C ist ein stetiger Anstieg der Massenkonzentrationen der beiden Analyten zu erkennen. Das Verhältnis der beiden Reaktionsprodukte liegt durchschnittlich bei 2,5:1 zugunsten der Fumarsäure.

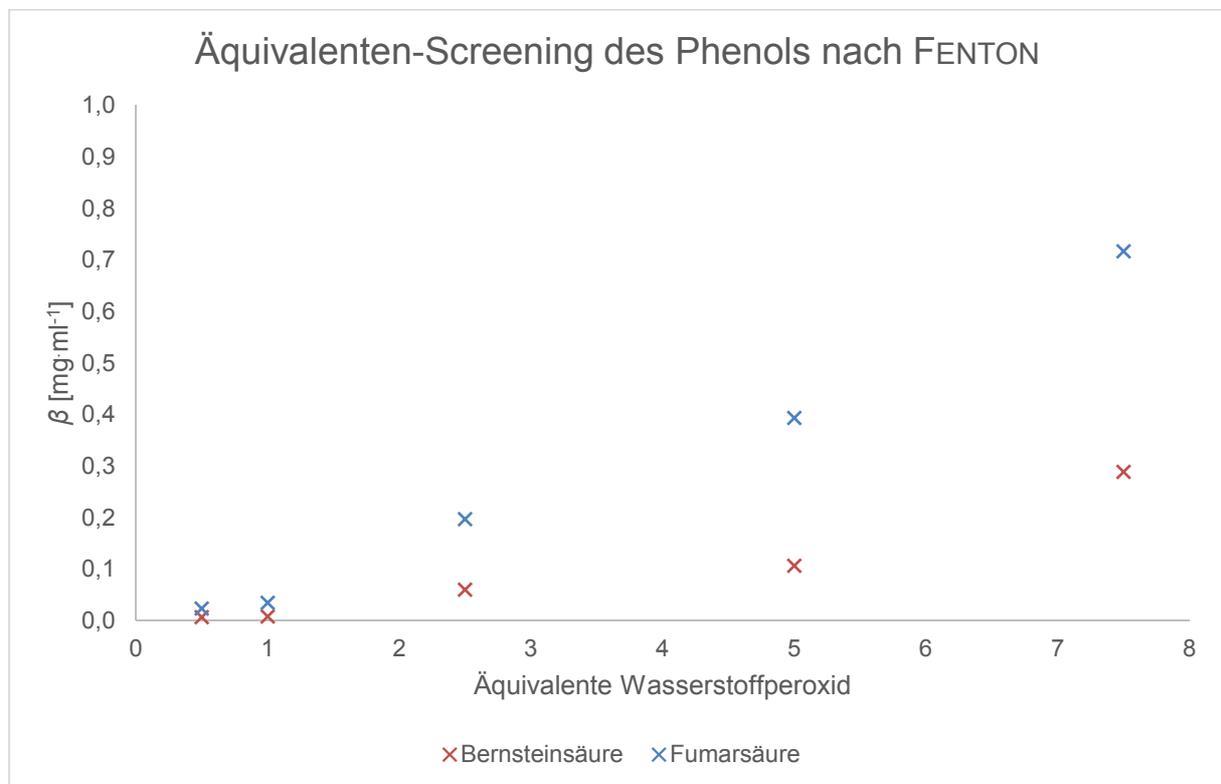


Abbildung 59: Äquivalenten-Screening des Phenols nach FENTON

Sofern aus einem Molekül Phenol entweder ein Molekül Bernsteinsäure oder ein Molekül Fumarsäure entsteht, so lässt sich errechnen, dass bei den maximalen Massenkonzentrationen der Reaktionsprodukte bei der Umsetzung mit 7,5 Äquivalenten Wasserstoffperoxid aus den eingesetzten 0,05 mmol Phenol 0,006 mmol Fumarsäure ($\beta = 0,72 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$) und 0,003 mmol ($\beta = 0,29 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$) Bernsteinsäure entstehen. Dies würde einer Ausbeute von $\eta = 15 \%$ entsprechen. Die Reaktion scheint also als nicht sehr effizient bezüglich der Dearomatisierung des Phenols zu sein. Jedoch sollte beachtet werden, dass im Zuge einer fortschreitenden Mineralisierung gasförmige Produkte entstehen können (vergleiche Abbildung 26). Die so entstehenden Reaktionsprodukte (z.B. Kohlenstoffdioxid) können mit den genutzten Analysemethoden nicht nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der Umsetzung des Phenols mit 2,5 Äquivalenten Wasserstoffperoxid bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen ist in Abbildung 60 zu finden.

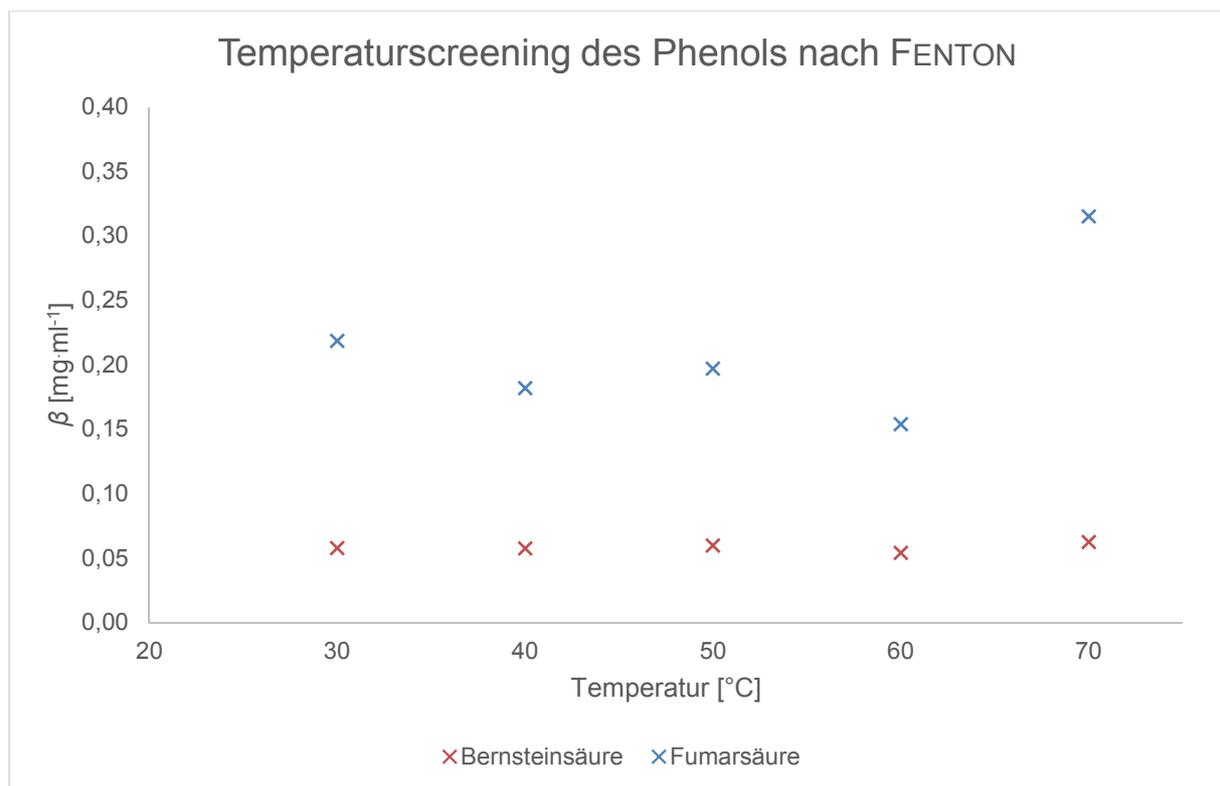


Abbildung 60: Temperaturscreening des Phenols nach FENTON

Bezüglich der Massenkonzentrationen der Bernsteinsäure lässt sich kein Trend erkennen. Es scheint vielmehr entweder so, als ob die Bildung der Bernsteinsäure im gescreenten Temperaturbereich konstant ist oder so, als ob die gebildete Bernsteinsäure im gleichen Maße zur Bildung zersetzt wird. Bei der Reaktionstemperatur von 70 °C

lässt sich ein signifikanter Anstieg der Massenkonzentration auf $\beta = 0,32 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ erkennen. Die Reaktionstemperatur hat also im gescreenten Bereich im Vergleich zum gescreenten Bereich der Äquivalente an Wasserstoffperoxid einen geringeren Einfluss auf die Menge an analysierbaren Produkten.

Bei den gescreenten Oxidationen mit basischem Wasserstoffperoxid ließen sich keine Reaktionsprodukte ausmachen. Dies ist wohl auf die zu geringe Reaktivität des Phenols bei den Reaktionsbedingungen zurückzuführen.

3.4.2. Oxidation des Guajacols

Die Oxidationen nach FENTON des Guajacols führen zu drei Reaktionsprodukten. Diese sind in Abbildung 61 aufgeführt. Es handelt sich hierbei um Bernsteinsäure, Katechol und 1,2-Methyldioxybenzol.

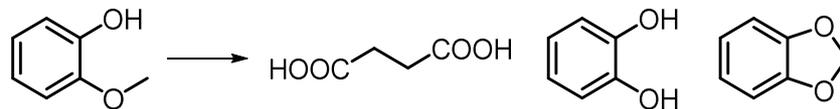


Abbildung 61: Oxidationsprodukte des Guajacols nach FENTON

Unter Betrachtung der Quantifizierung der Analyten in Abhängigkeit der genutzten Äquivalente an Wasserstoffperoxid (Abbildung 62) fallen einige Sachverhalte ins Auge.

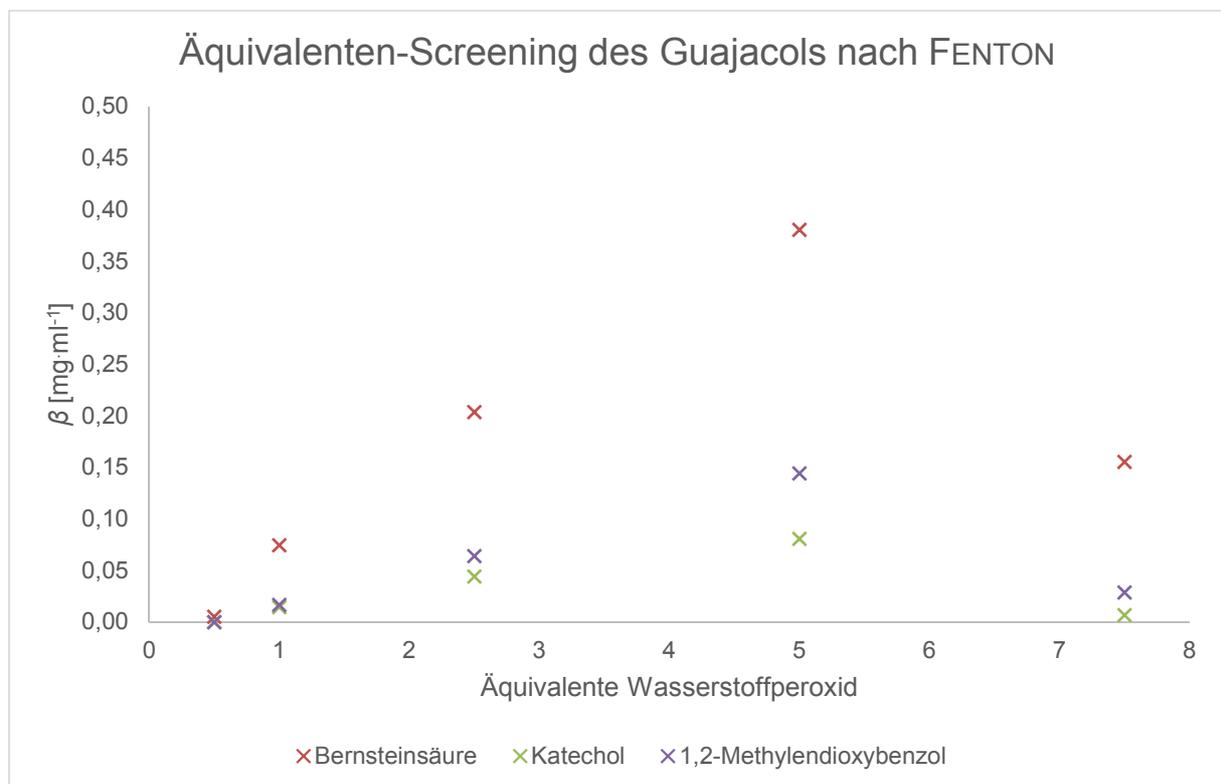


Abbildung 62: Äquivalenten-Screening des Guajacols nach FENTON

Zum einen wird ein Maximum an Analyten bei der Umsetzung mit fünf Äquivalenten Wasserstoffperoxid erzielt. Bei weitere Zugabe von Wasserstoffperoxid werden alle Analyten abgebaut. Zum anderen zeigt sich Bernsteinsäure als Hauptprodukt über den gescreenten Bereich.

Beim Screening über den Temperaturbereich zeigen alle Analyten einen Abbau bei steigender Temperatur. Dies ist speziell bei der Bernsteinsäure in erster Instanz erstaunlich, da die Bernsteinsäure in analogen Untersuchungen mit Phenol nicht abgebaut wurde, allerdings ist hier der Massenkonzentrationsbereich zu beachten. Beim Phenol liegen die Massenkonzentrationen bei etwa $\beta = 0,05 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$. Hier beim Guajacol ist der Massenkonzentrationsbereich zwischen $\beta = 0,25 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ und $\beta = 0,1 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$. Es wird im Vergleich zur Oxidation des Phenols also wesentlich mehr Bernsteinsäure bei der Oxidation des Guajacols gebildet.

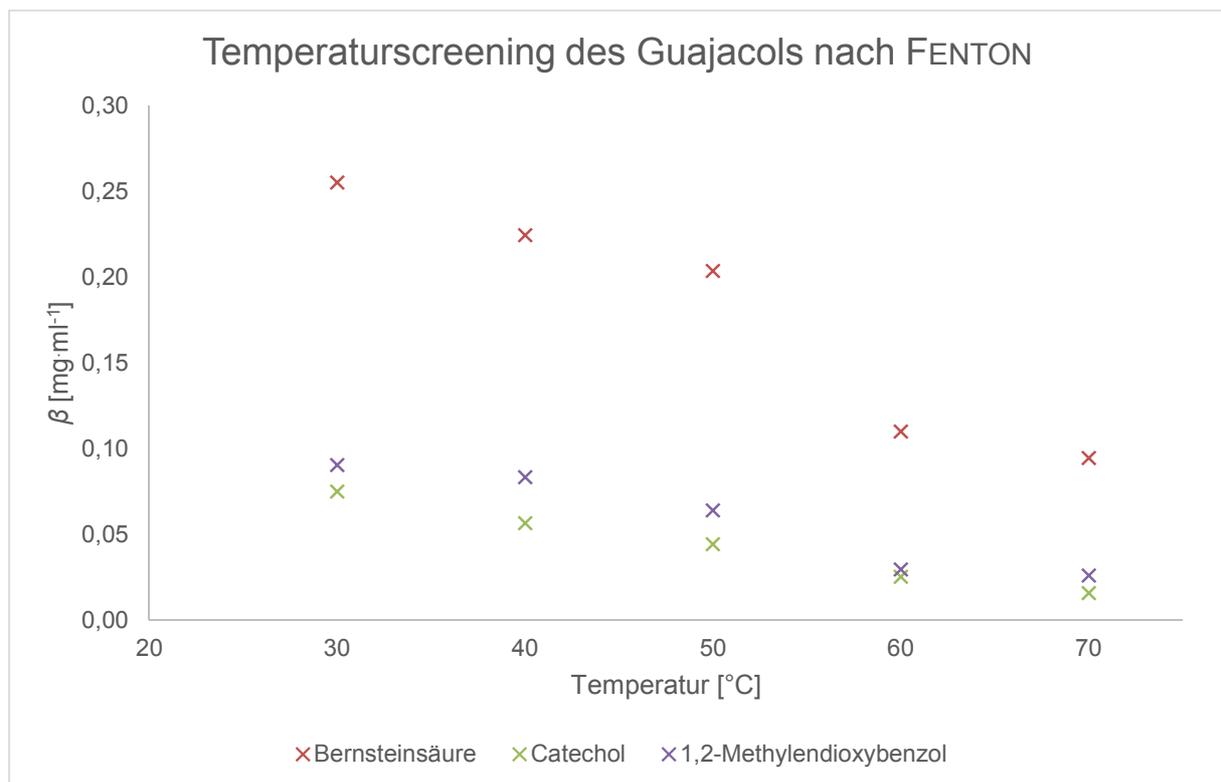


Abbildung 63: Temperaturscreening des Guajacols nach FENTON

Im Gegensatz zur Oxidation des Phenols mit basischem Wasserstoffperoxid konnten bei analogen Reaktionsbedingungen bei der Oxidation des Guajacols Oxalsäure und Bernsteinsäure als Reaktionsprodukte ausgemacht werden. Diese sind in Abbildung 64 gezeigt.

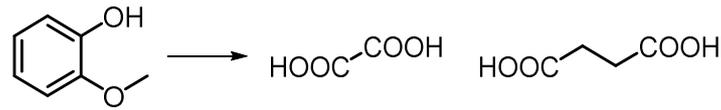


Abbildung 64: Oxidationsprodukte des Guajacols mit basischem Wasserstoffperoxid

Im Vergleich des Äquivalenten-Screenings der Oxidationen des Guajacols nach den beiden genutzten Bedingungen zeigt sich direkt, dass die Massenkonzentrationen der Oxidation nach FENTON teilweise um den Faktor 40 höher liegen als bei den basischen Oxidationen. Dieser Feststellung könnten zwei unterschiedliche Sachverhalte zugrunde liegen. Der naheliegende Grund ist die geringere Reaktivität des Guajacols in den genutzten basischen Oxidationsbedingungen. Der andere Grund wäre die schnellere Umsetzung der Oxidationsprodukte zu gasförmigen Produkte via Decarboxylierungen. Alleine betrachtet zeigt das basische Äquivalenten-Screening, dass Bernsteinsäure das Hauptprodukt ausmacht, aber bei Nutzung von mehr als 2,5 Äquivalenten Wasserstoffperoxid zersetzt wird. Die Oxalsäure zeigt ein analoges Verhalten, allerdings bei geringeren Massenkonzentrationen (Abbildung 65).

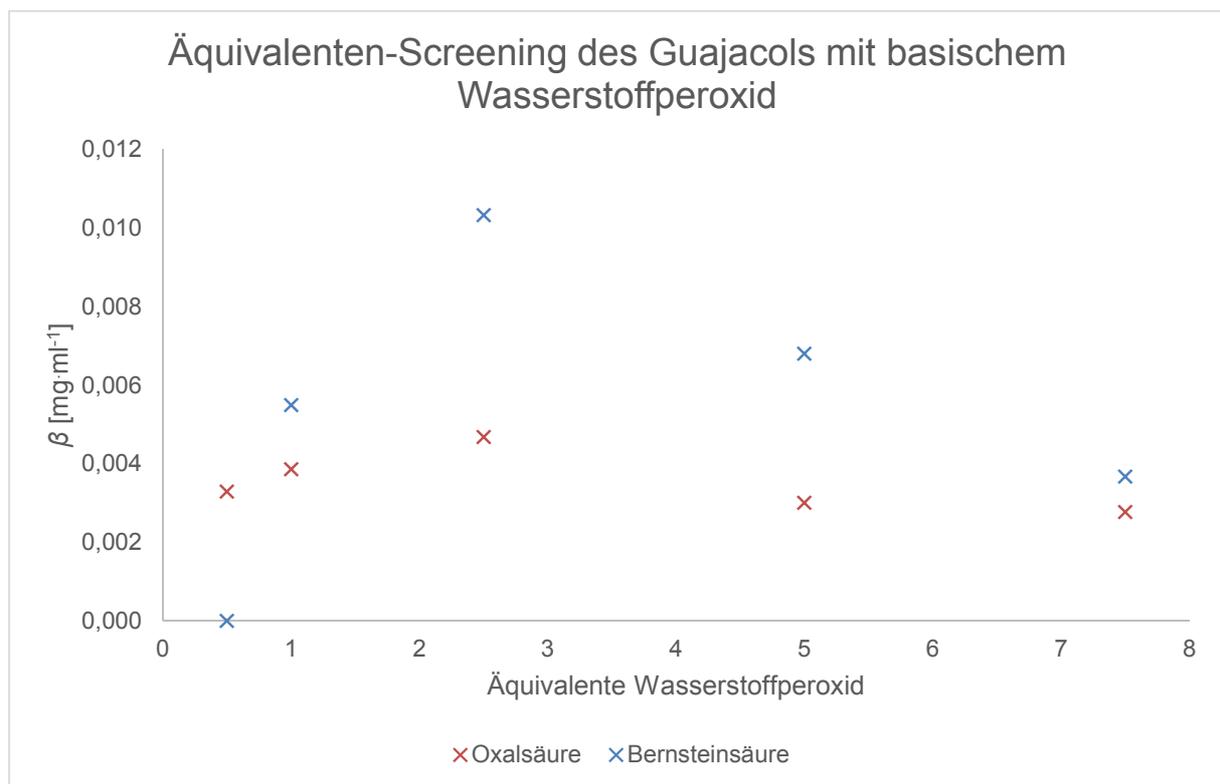


Abbildung 65: Äquivalenten-Screening des Guajacols mit basischem Wasserstoffperoxid

Beim Temperaturscreening verhalten sich die Massenkonzentrationen so, dass bei steigender Temperatur weniger Produkte aufzufinden sind (Abbildung 66). Zudem ist ab einer Reaktionstemperatur von 60 °C die Bernsteinsäure nicht mehr das Hauptprodukt der Reaktion. Hier dominiert die Oxalsäure, deren Massenkonzentration ab einer

Reaktionstemperatur von 50 °C bei nahezu konstant $\beta = 0,003 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ liegt. In Analogie zum Äquivalenten-Screening sind im Vergleich zum Temperaturscreening nach FENTON durchweg geringere Massenkonzentrationen aufzufinden. Diese sind um bis zu 30-fach geringer bei der basischen Oxidation.

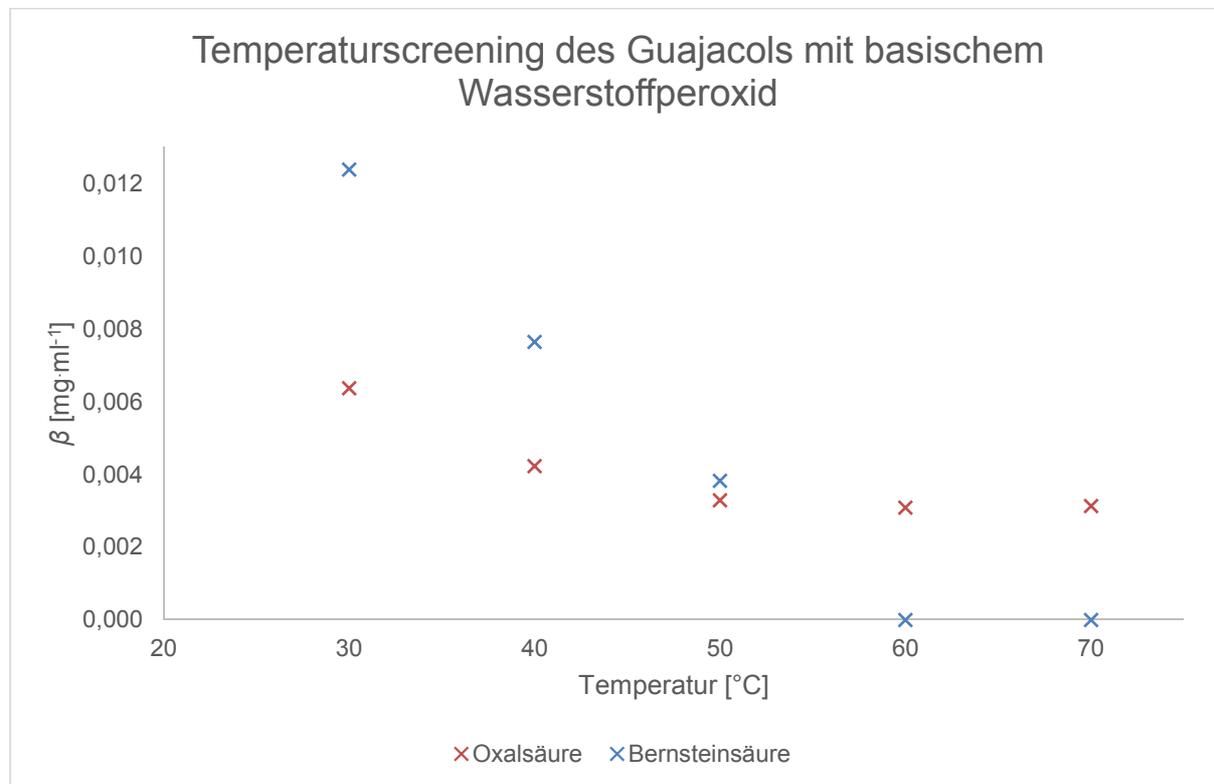


Abbildung 66: Temperaturscreening des Guajacols mit basischem Wasserstoffperoxid

3.4.3. Oxidation des Syringols

Bei der Oxidation des Syringols sowohl nach FENTON, als auch mit basischem Wasserstoffperoxid konnte nur die Fumarsäure als Reaktionsprodukt ausgemacht werden (Abbildung 67). Dies ist bemerkenswert, da in den bereits aufgeführten Oxidationen mindestens ein weiteres Oxidationsprodukt gebildet wird. Die zweite Methoxygruppe in *ortho*-Stellung zur Hydroxygruppe scheint einen Einfluss auf die Reaktionsfolge in der Art zu haben, dass die Ringöffnung von katecholischen Systemen begünstigt wird, da die Massenkonzentrationen an Fumarsäure hier über denen der oben genannten Untersuchungen liegen.

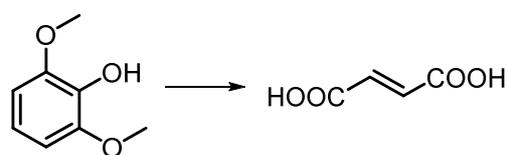


Abbildung 67: Oxidationsprodukte des Syringols mit basischem Wasserstoffperoxid und nach FENTON

Bei der Oxidation des Syringols mit 2,5 Äquivalenten Wasserstoffperoxid nach FENTON lässt sich das Maximum der Massenkonzentration an Fumarsäure erkennen. Dies liegt bei $\beta = 0,54 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$. Bei mehr Äquivalenten an Wasserstoffperoxid ist eine Zersetzung der Fumarsäure ersichtlich (Abbildung 68).

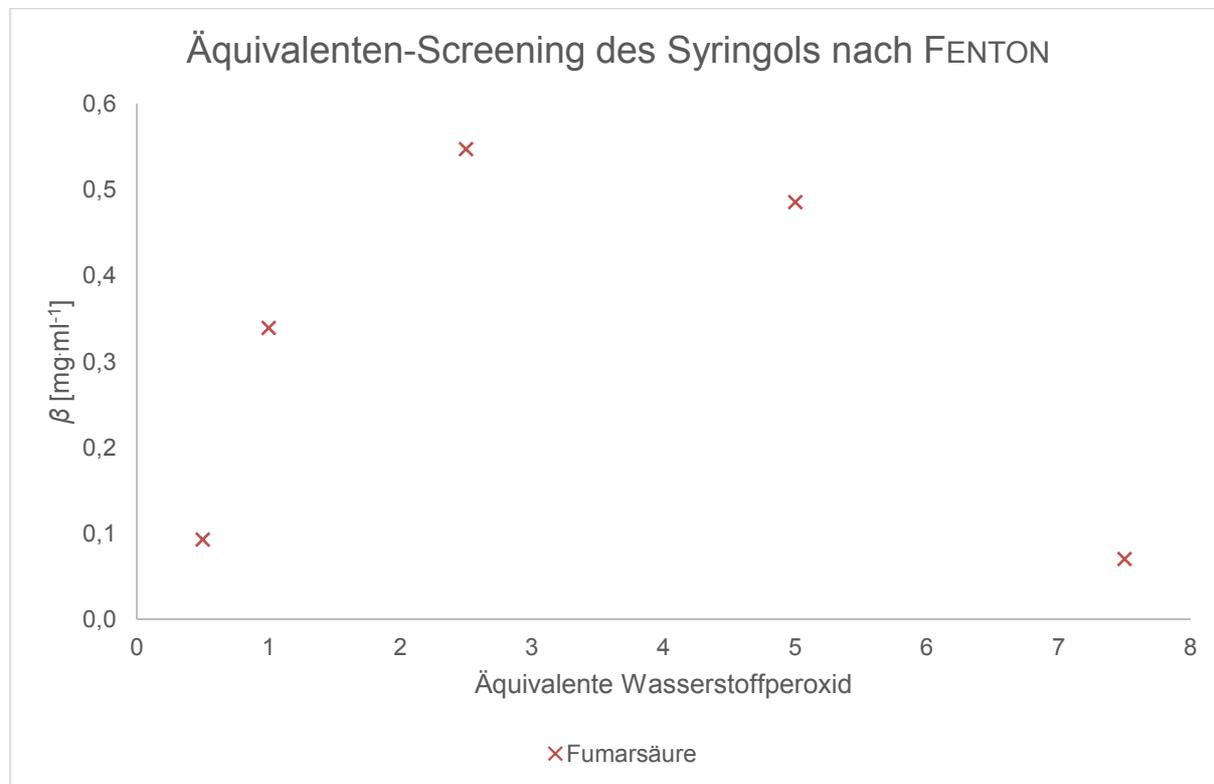


Abbildung 68: Äquivalenten-Screening des Syringols nach FENTON

Im gescreentem Temperaturbereich zeigt sich eine kontinuierliche Abnahme der Massenkonzentrationen der Fumarsäure von $\beta = 0,74 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ bei $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ auf bis zu $\beta = 0,44 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ bei $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$. Dieses Verhalten deckt sich mit den Ergebnissen der Oxidation des Guajacols nach FENTON.

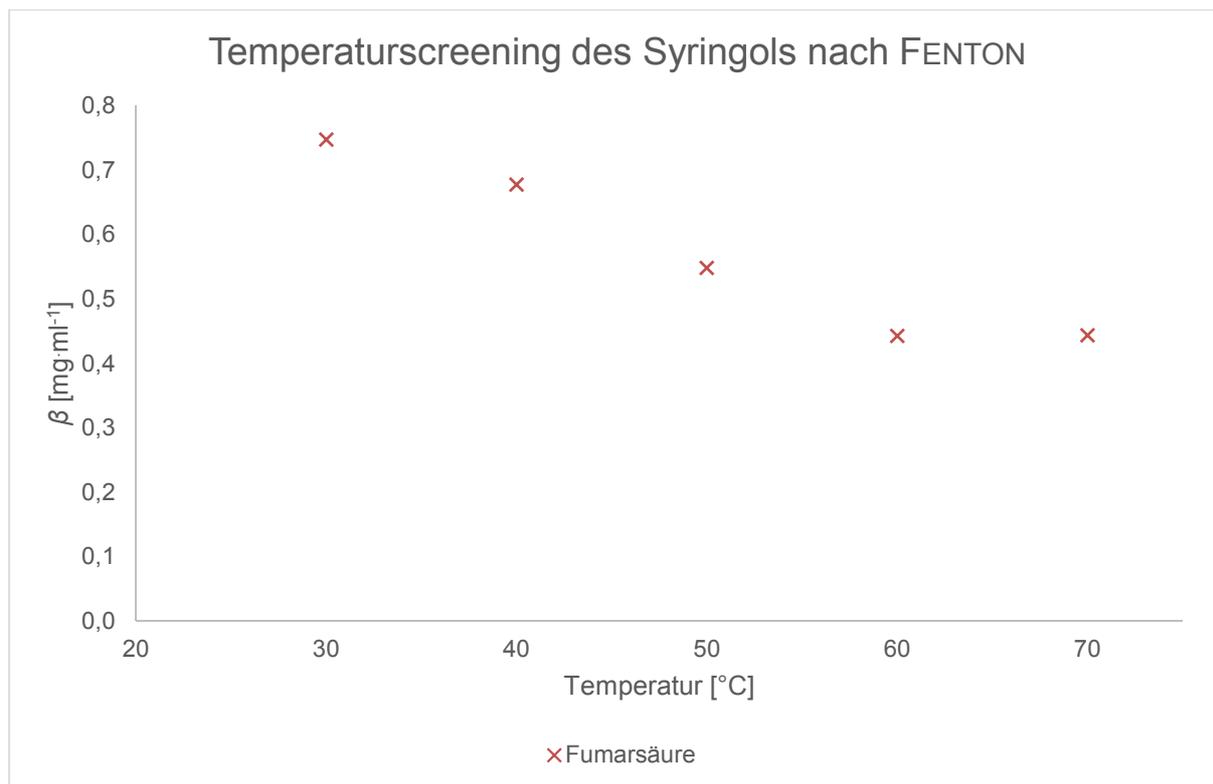


Abbildung 69: Temperaturscreening des Syringols nach FENTON

Beim Äquivalenten-Screening der Oxidation unter basischen Bedingungen (Abbildung 70) befindet sich ein Massenkonzentrationsmaximum bei einem Äquivalent H₂O₂.

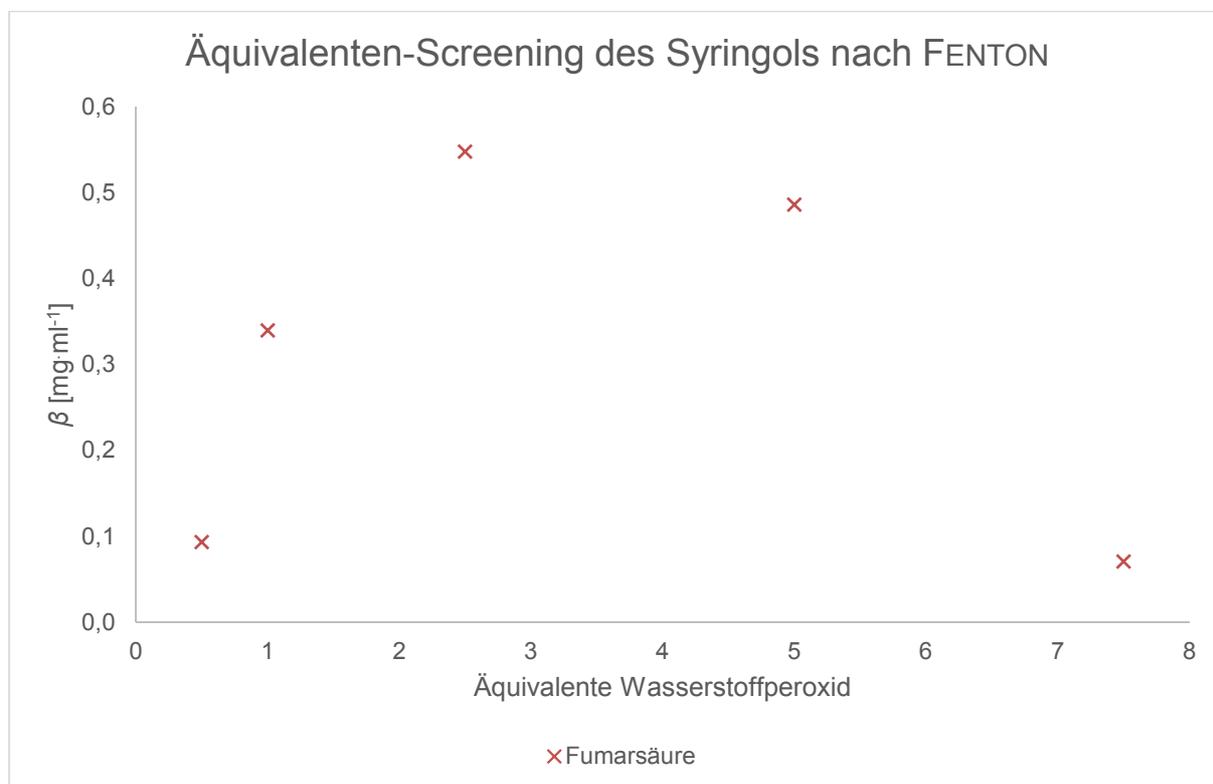


Abbildung 70: Äquivalenten-Screening des Syringols mit basischem Wasserstoffperoxid

Bei weiterer Zugabe an Oxidationsmittel wird die gebildete Fumarsäure stetig zersetzt. Das Massenkonzentrationsmaximum liegt bei $\beta = 0,12 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ und damit unter den Werten der Oxidation des Syringols nach FENTON, allerdings weit über den Werten der basischen Oxidation des Guajacols. Es wird hier im Vergleich zum Guajacol die zehnfache Masse an Oxidationsprodukt gebildet. Zudem wird bei der basischen Oxidation des Guajacols Oxalsäure und Bernsteinsäure gebildet. Hier entsteht allerdings Fumarsäure als Oxidationsprodukt. Dies führt zu der Annahme, dass die Reaktionsfolge gegenüber den Umsetzungen des Guajacols nicht in vollständiger Analogie zu betrachten ist. Die Reaktionstemperatur von $40 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigt im gescreenten Bereich die höchste Massenkonzentration von $\beta = 0,16 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ (Abbildung 71). Sie liegt damit um den Faktor zehn höher als bei den entsprechenden Untersuchungen zur Oxidation des Guajacols. Dies bestätigt die oben gemachte Annahme der erhöhten Reaktivität durch die zweite Methoxygruppe.

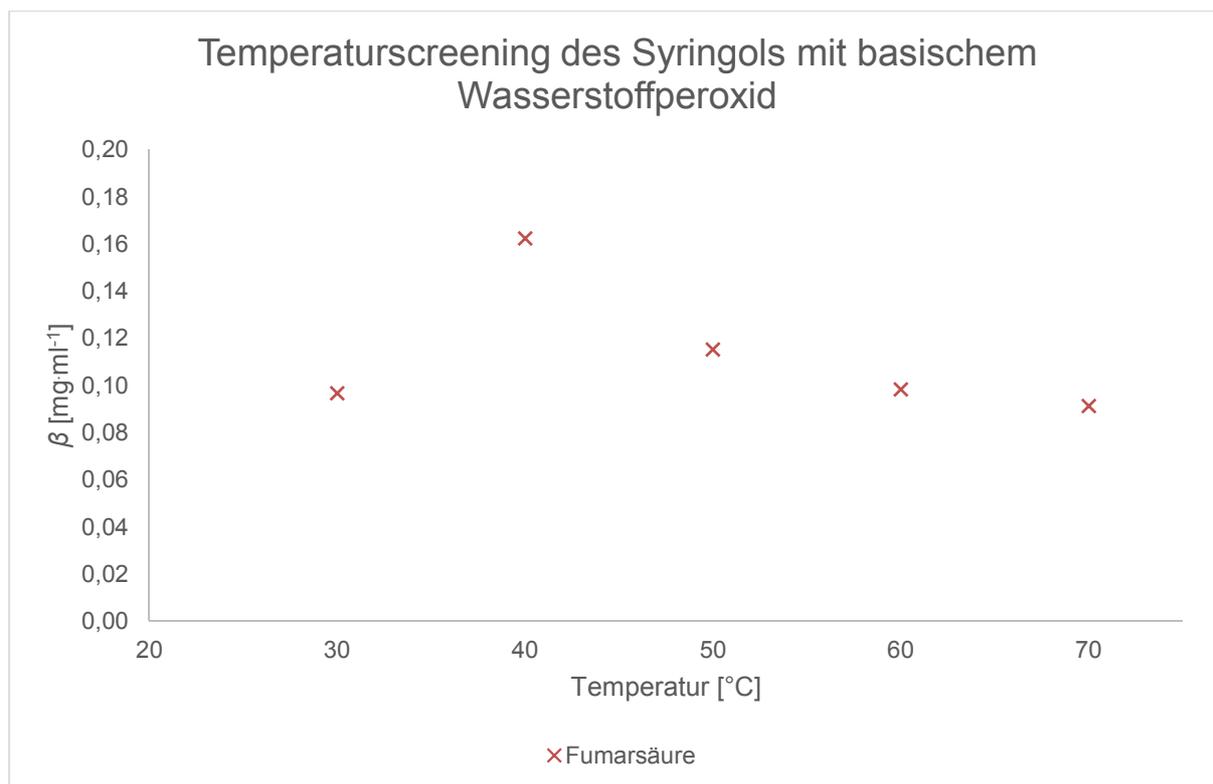


Abbildung 71: Temperaturscreening des Syringols mit basischem Wasserstoffperoxid

3.4.4. Oxidation des Vanillins

Die Oxidationsprodukte des Vanillins nach FENTON sind in Abbildung 72 zu finden. Hierbei handelt es sich um Vanillinsäure und 3,4-Dihydroxybenzoesäure. Dicarbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren wie oben konnten nicht als Reaktionsprodukte über die gescreenten Bereiche ausgemacht werden.

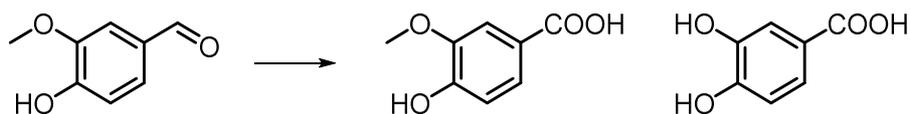


Abbildung 72: Oxidationsprodukte des Vanillins nach FENTON

Das Äquivalenten-Screening zeigt, dass die beiden Analyten bei steigender Zugabe an Wasserstoffperoxid vermehrt gebildet werden. Ab einer Zugabe von fünf Äquivalenten Wasserstoffperoxid wird die Bildung von Vanillinsäure gegenüber der Bildung der 3,4-Dihydroxybenzoesäure begünstigt (Abbildung 73). Dies lässt sich damit erklären, dass die Überführung der Methoxygruppe in eine Hydroxygruppe und die Oxidation des Aldehyds zur Carbonsäure in direkter Konkurrenz zueinander stehen. Bei der Ausbildung der Hydroxygruppe wird eine Eisen-Katalyse vermutet. Die Oxidation zur Carbonsäure hingegen kann ohne Katalysator ablaufen. Durch die vermehrte Zugabe von Wasserstoffperoxid ändert sich das Oxidationsmittel-Katalysator-Verhältnis drastisch. So wird die nicht katalysierte Reaktion begünstigt. Des Weiteren lässt sich feststellen, dass der negative mesomere und induktive Effekt der Carbonylgruppe am Aromaten ausreicht, um die Reaktionsfolge derart zu hemmen, dass der aromatische Ring nicht aufgebrochen wird.

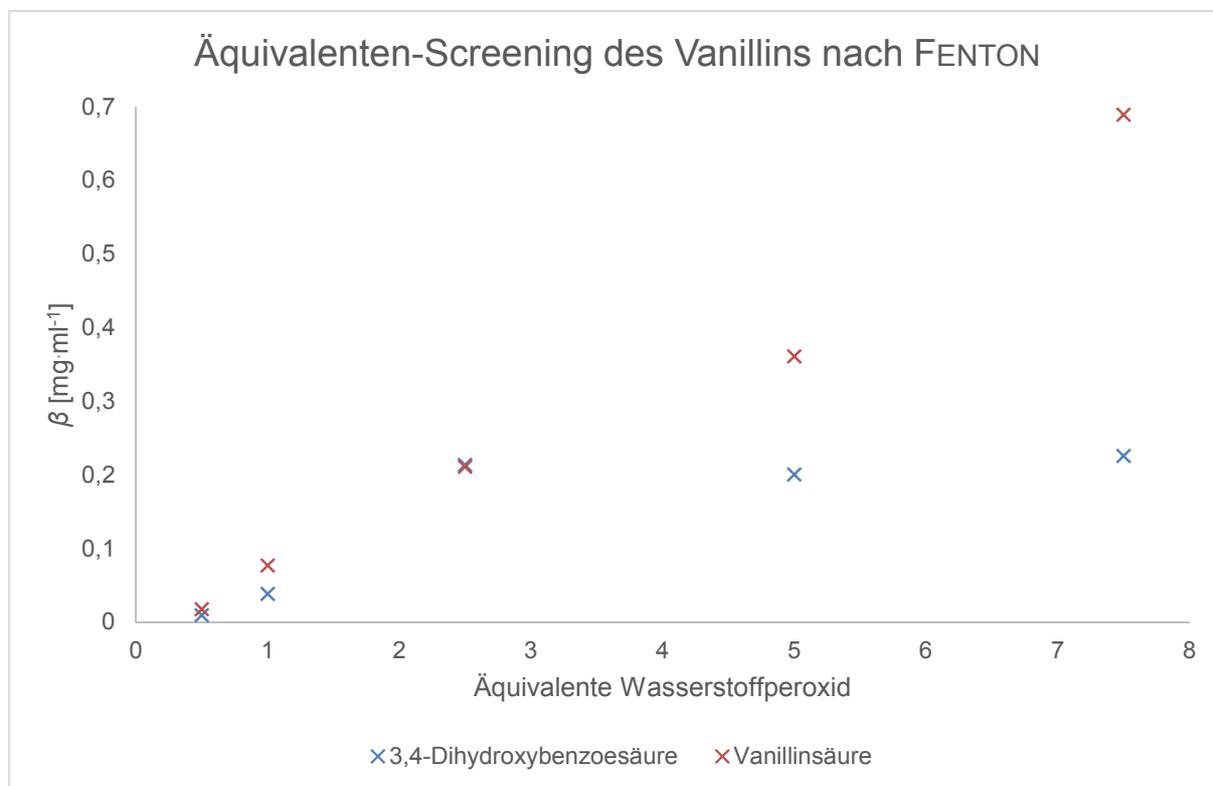


Abbildung 73: Äquivalenten-Screening des Vanillins nach FENTON

Beim Temperaturscreening halten sich die Massenkonzentrationen der Analyten bis zu einer Temperatur von $T = 50\text{ °C}$ in etwa die Waage und bleiben nahezu konstant. Ab einer Reaktionstemperatur von $T = 60\text{ °C}$ werden die Analyten vermehrt gebildet, wobei die Bildung der 3,4-Dihydroxybenzoesäure begünstigt ist. Auch bei diesen Untersuchungen konnten keine Dicarbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren nachgewiesen werden. Dies bestätigt obige Annahme, dass die Carbonylgruppe am Aromaten die Ringöffnung unter den genutzten Reaktionsbedingungen inhibiert.

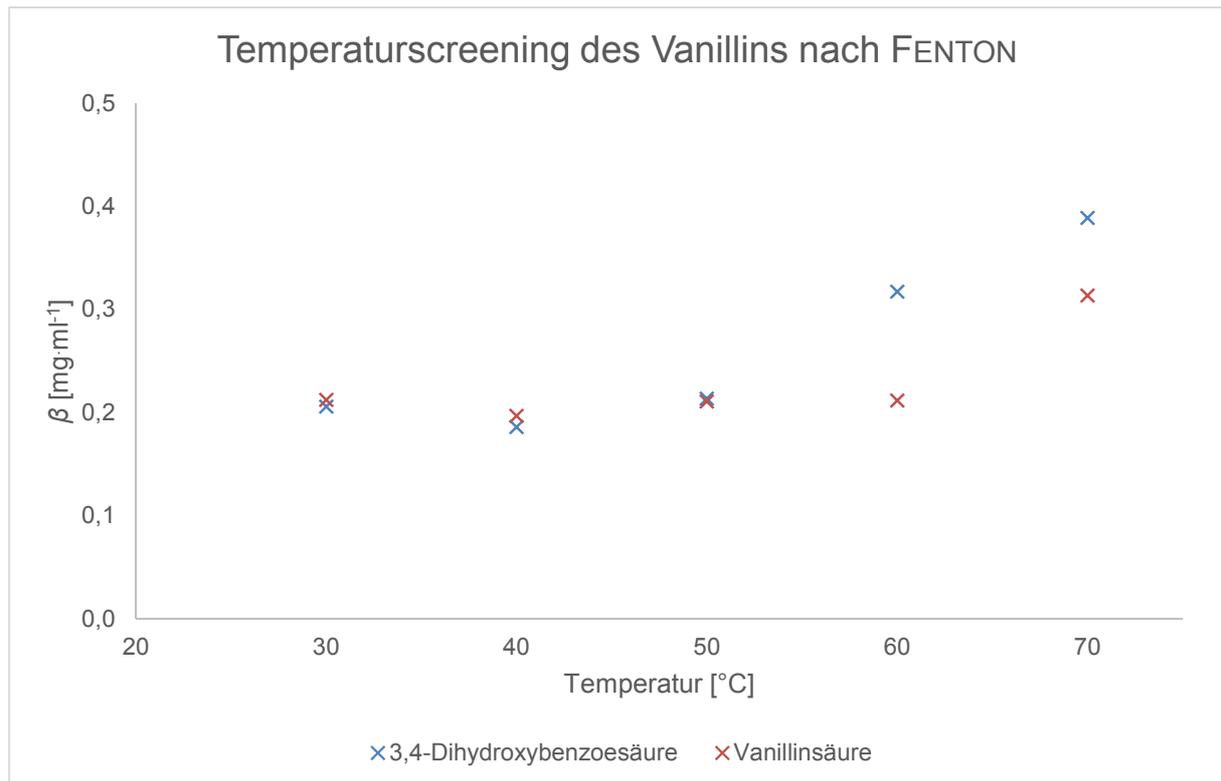


Abbildung 74: Temperaturscreening des Vanillins nach FENTON

Bei den Oxidationen mit basischem Wasserstoffperoxid konnten Fumarsäure, Vanillicsäure und 3,4-Dihydroxybenzoesäure als Oxidationsprodukte qualifiziert werden (Abbildung 75). Als Hauptprodukt über alle durchgeführten Oxidationen in den gescreentten Bereichen ist die 3,4-Dihydroxybenzoesäure zu nennen.



Abbildung 75: Oxidationsprodukte des Vanillins mit basischem Wasserstoffperoxid

Das Maximum der Massenkonzentration mit $\beta = 4,04\text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ liegt bei der Umsetzung mit fünf Äquivalenten Wasserstoffperoxid (Abbildung 76). Dies entspricht einer Aus-

beute von $\eta = 60\%$. Bei weiterer Zugabe von Wasserstoffperoxid sinkt die Massenkonzentration des Hauptproduktes. Da aber die Massenkonzentration von z.B. Fumarsäure nicht merklich anstieg, bleibt offen welche Produkte bei der Oxidation des Hauptproduktes entstehen könnten. Es ist denkbar, dass über eine DAKIN-Oxidation die Carbonsäure-Funktion in eine Hydroxygruppe überführt wird. Dann wäre die Oxidationsresistenz nicht mehr gegeben und es könnten weitere Umsetzungen folgen.

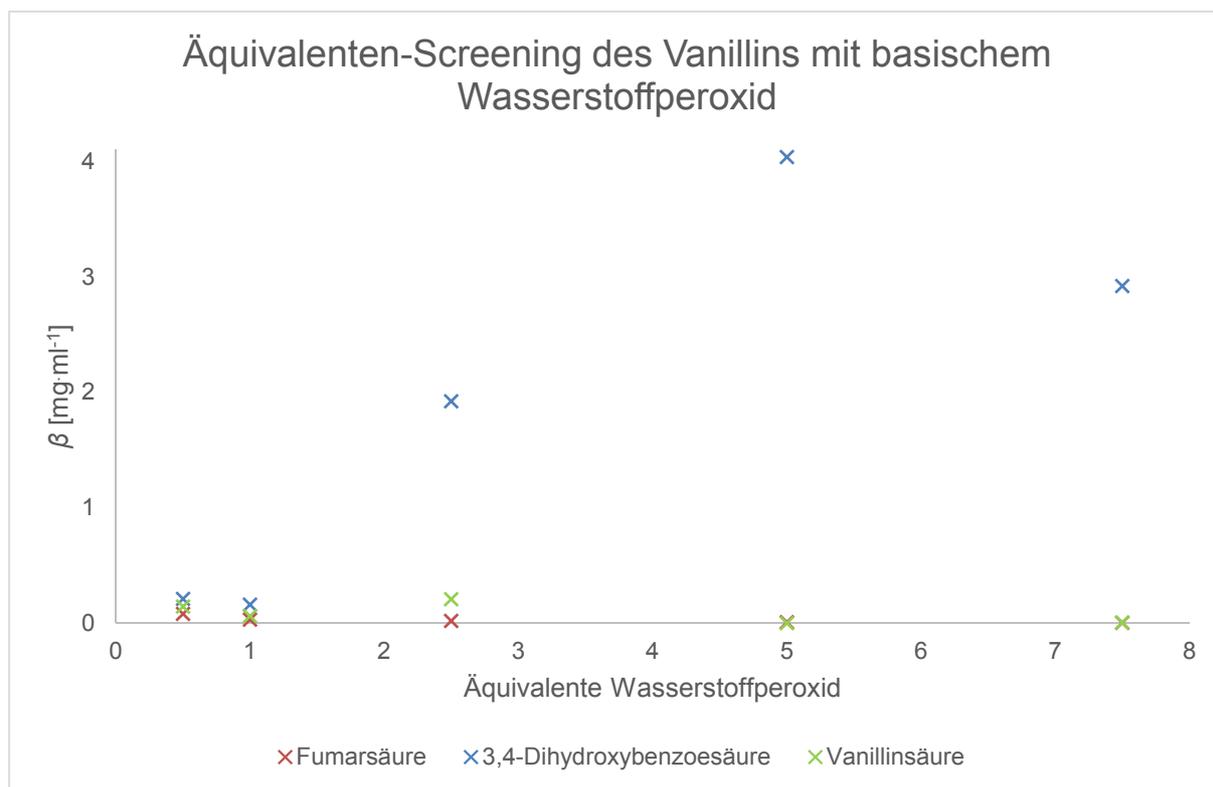


Abbildung 76: Äquivalenten-Screening des Vanillins mit basischem Wasserstoffperoxid

Das Temperaturscreening des Vanillins mit basischem Wasserstoffperoxid (Abbildung 77) zeigt eine vermehrte Bildung des Hauptproduktes bei der Reaktionstemperatur von $T = 70\text{ °C}$. Hier wird mit einer Massenkonzentration von $\beta = 5,36\text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ eine Ausbeute von $\eta = 82\%$ an 3,4-Dihydroxybenzoesäure erzielt. Höhere Reaktionstemperaturen bedingen also neben der Oxidation der Aldehydgruppe zur Carbonsäuregruppe die vermehrte Demethoxylierung des Vanillins. Im Vergleich mit den Oxidationen des Guajacols konnten hier aromatische Oxidationsprodukte nachgewiesen werden. Dies spricht für eine geringere Reaktivität des Vanillins im Vergleich zum Guajacol gegenüber den genutzten Oxidationsbedingungen. Hierfür kann nur die Aldehydgruppe in *para*-Stellung zur Hydroxygruppe verantwortlich sein, da dies der einzige strukturelle Unterschied der beiden Modellsubstrate ist.

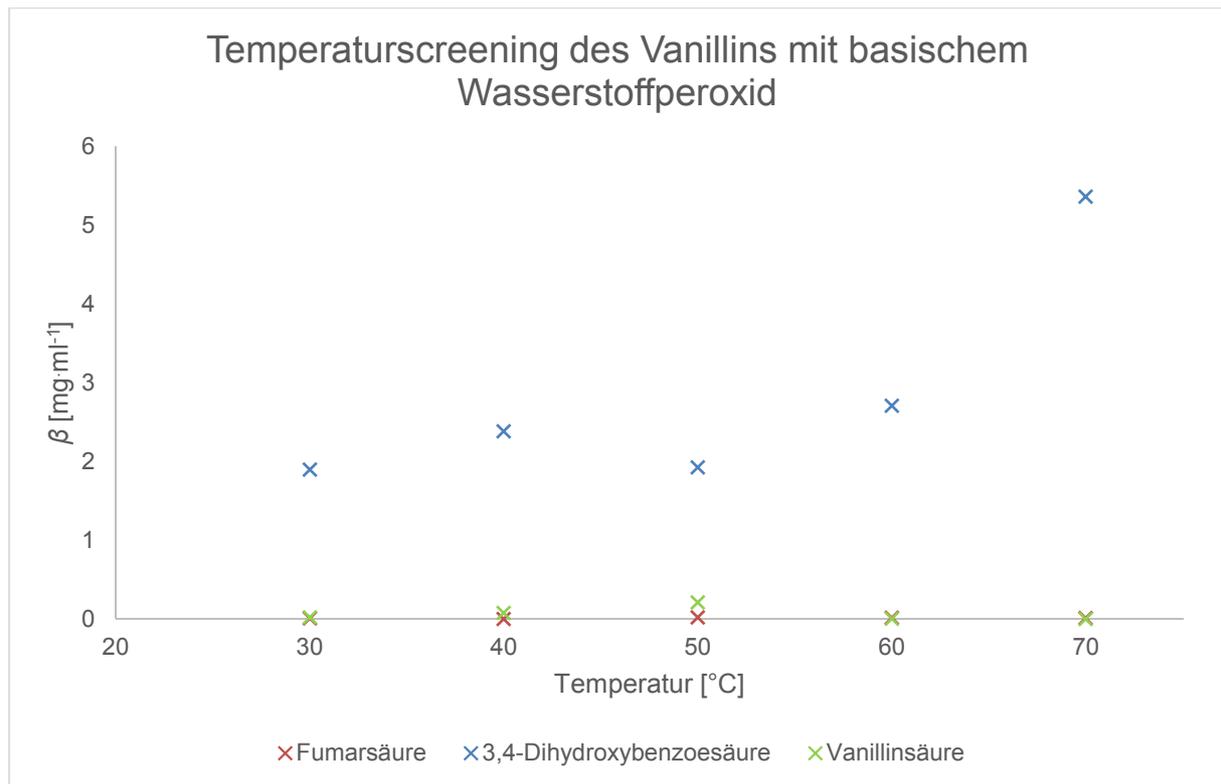


Abbildung 77: Temperaturscreening des Vanillins mit basischem Wasserstoffperoxid

3.4.5. Oxidation des Syringaldehyds

Die Produkte der Oxidationen des Syringaldehyds nach FENTON sind Weinsäure, Syringol und Syringasäure (Abbildung 78).

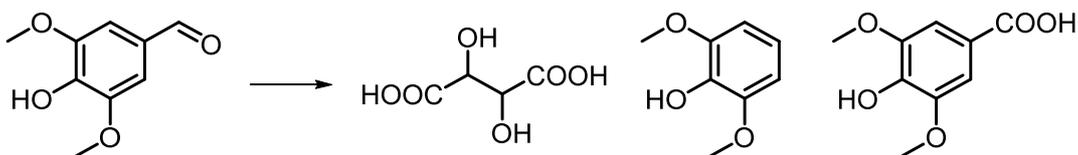


Abbildung 78: Oxidationsprodukte des Syringaldehyds nach FENTON

Mit steigender Menge an Oxidationsmittel steigen die Massenkonzentrationen zunächst für alle Oxidationsprodukte an (Abbildung 79). Ab einer Zugabe von 2,5 Äquivalenten Wasserstoffperoxid werden die beiden Produkte Syringasäure und Syringol abgebaut. Die Massenkonzentrationen der Weinsäure nehmen zu. Im Vergleich zu den analogen Untersuchungen der Oxidationen des Vanillins lässt sich feststellen, dass hier mit der Weinsäure ein Oxidationsprodukt ausgemacht werden kann, dass bei den Umsetzungen des Vanillins nicht auffindbar war. Ebenfalls konnte die Weinsäure nicht als Oxidationsprodukt bei der Umsetzung des Syringols nachgewiesen werden. Dies lässt die Vermutung zu, dass nur bei Edukten, die zwei Methoxygruppen

in *ortho*-Stellung und eine Carbonylgruppe in *para*-Stellung zur Hydroxygruppe tragen, Weinsäure als Oxidationsprodukt ausgebildet werden kann.

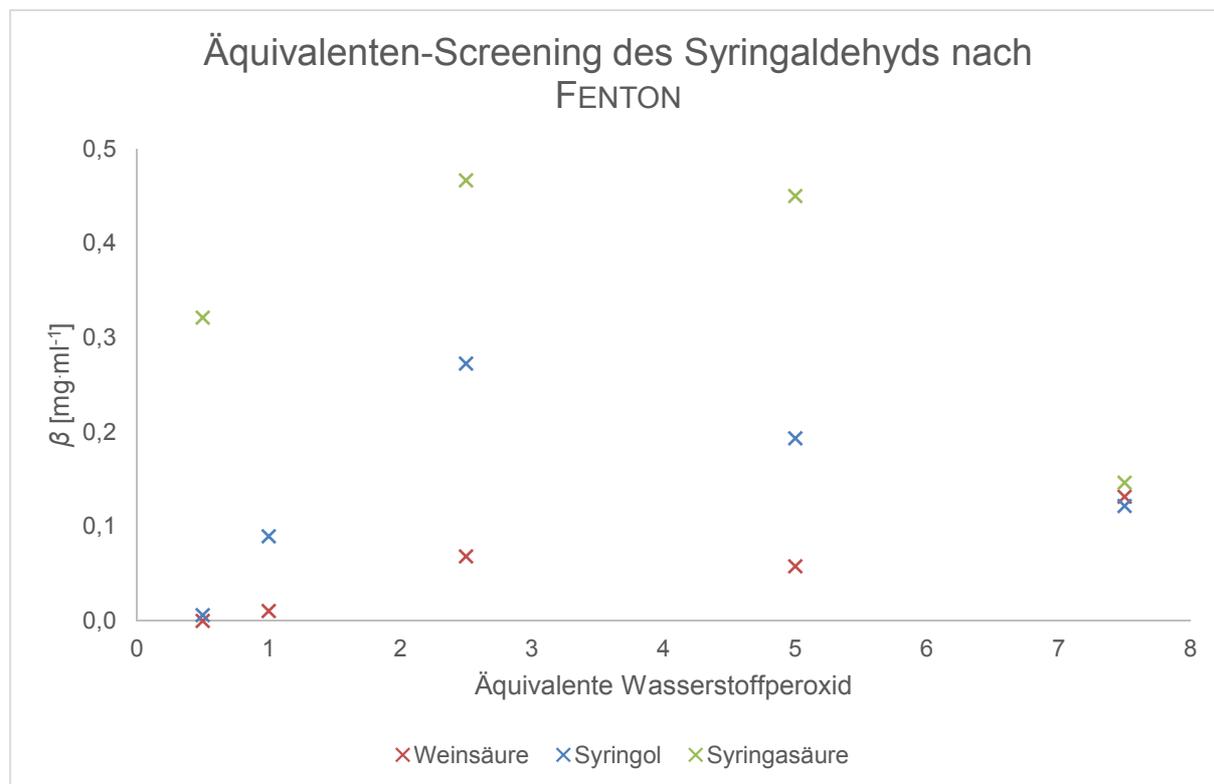


Abbildung 79: Äquivalenten-Screening des Syringaldehyds nach FENTON

Das Temperaturscreening der Oxidation des Syringaldehyds zeigt zunächst die Bildung von Syringol und Weinsäure bis zu einer Reaktionstemperatur von $T = 50\text{ °C}$. Bei höheren Temperaturen reagieren die beiden Analyten weiter. Über den gescreenten Bereich ist die Syringasäure als Hauptprodukt auszumachen. Ihr Massenkonzentrationsmaximum mit $\beta = 0,53\text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ ist bei $T = 70\text{ °C}$ zu finden (Abbildung 80).

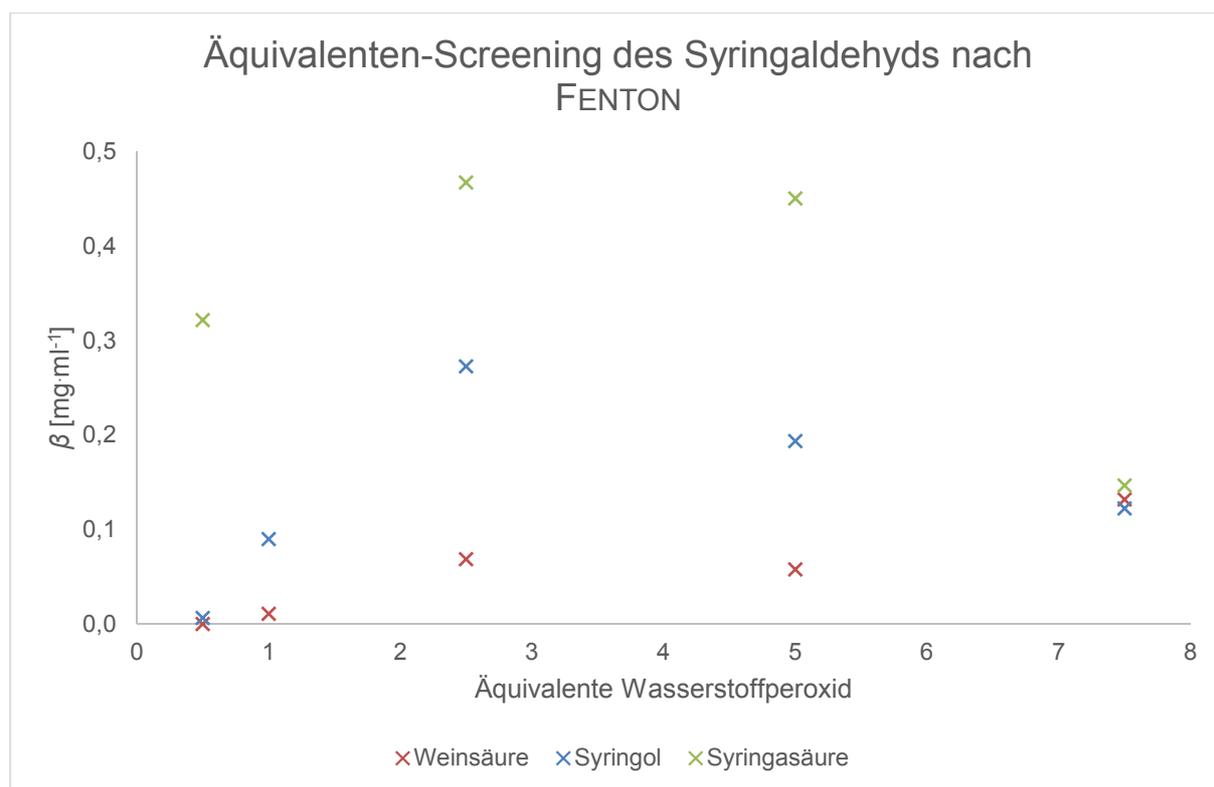


Abbildung 80: Temperaturscreening des Syringaldehyds nach FENTON

Bei den Reaktionen zur Umsetzung des Syringaldehyds mit Wasserstoffperoxid im basischen Milieu konnten Fumarsäure, Weinsäure, Syringol und Syringasäure als Oxidationsprodukte ausgemacht werden (Abbildung 81).

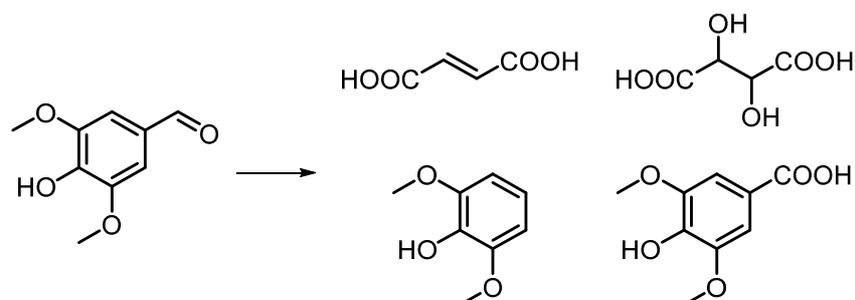


Abbildung 81: Oxidationsprodukte des Syringaldehyds mit basischem Wasserstoffperoxid

Bei Betrachtung des Äquivalenten-Screenings (Abbildung 82) fällt auf, dass bei Zugabe von geringen Mengen Wasserstoffperoxid die Syringasäure als Hauptprodukt mit einer Massenkonzentration von $\beta = 7,3 \text{ mg·ml}^{-1}$ gebildet wird. Dies entspricht einer Ausbeute von $\eta = 70 \%$. Sofern aber größere Mengen an Wasserstoffperoxid als Reaktionspartner zur Verfügung gestellt werden, reagiert die Syringasäure nahezu vollständig ab. Keines der gebildeten Oxidationsprodukte nimmt allerdings in ausreichendem Maße zu, um als Reaktionsprodukt der Umsetzung der Syringasäure mit Wasser-

stoffperoxid bezeichnet werden zu können. Möglicherweise werden die Oxidationsprodukte der Syringasäure aber auch direkt zu Kohlendioxid umgesetzt. Auffällig ist in jedem Fall, dass im Gegensatz zu analogen Untersuchungen mit Vanillin hier erneut nicht aromatische Produkte zu beobachten sind. Dies kann nur auf die zweite Methoxygruppe bzw. deren negativen induktiven und positiven mesomeren Effekt und die damit einhergehende erhöhte Reaktivität zurückzuführen sein.

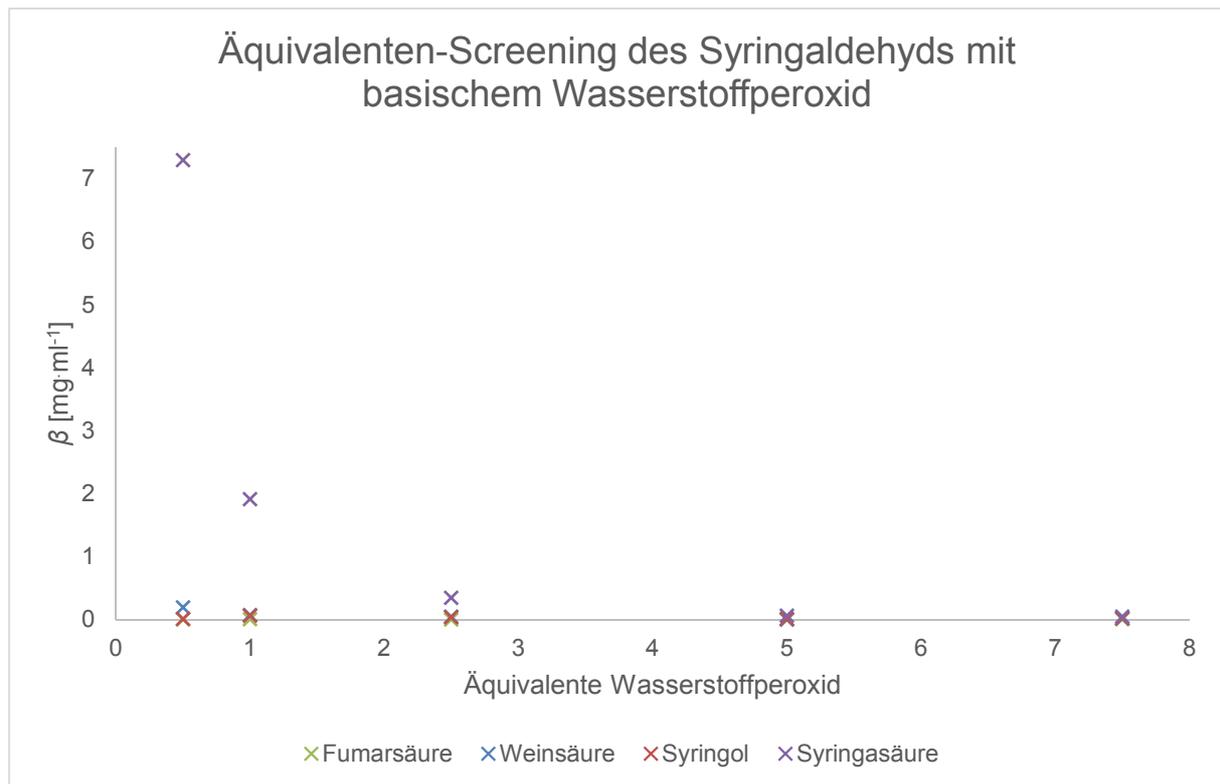


Abbildung 82: Äquivalenten-Screening des Syringaldehyds mit basischem Wasserstoffperoxid

Für Fumarsäure, Weinsäure und Syringol lässt sich beim Temperaturscreening ein Massenkonzentrationsmaximum bei einer Reaktionstemperatur von $T = 40\text{ °C}$ finden (Abbildung 83). Das Maximum der Massenkonzentration wird beim Hauptprodukt, der Syringasäure, bei $T = 50\text{ °C}$ erreicht. Die Massenkonzentration liegt hier bei $\beta = 0,23\text{ mg ml}^{-1}$ (Ausbeute: $\eta = 2\%$). Zur Reaktionstemperatur von $T = 60\text{ °C}$ muss gesagt werden, dass an dieser Stelle ein Fehler in der Durchführung der Reaktion oder der Probenvorbereitung passiert sein muss. Die hier erhaltenen Massenkonzentrationen stehen in keinem Zusammenhang zu denen hier aufgeführten. Deswegen wurde auf eine explizite Aufführung der Werte verzichtet.

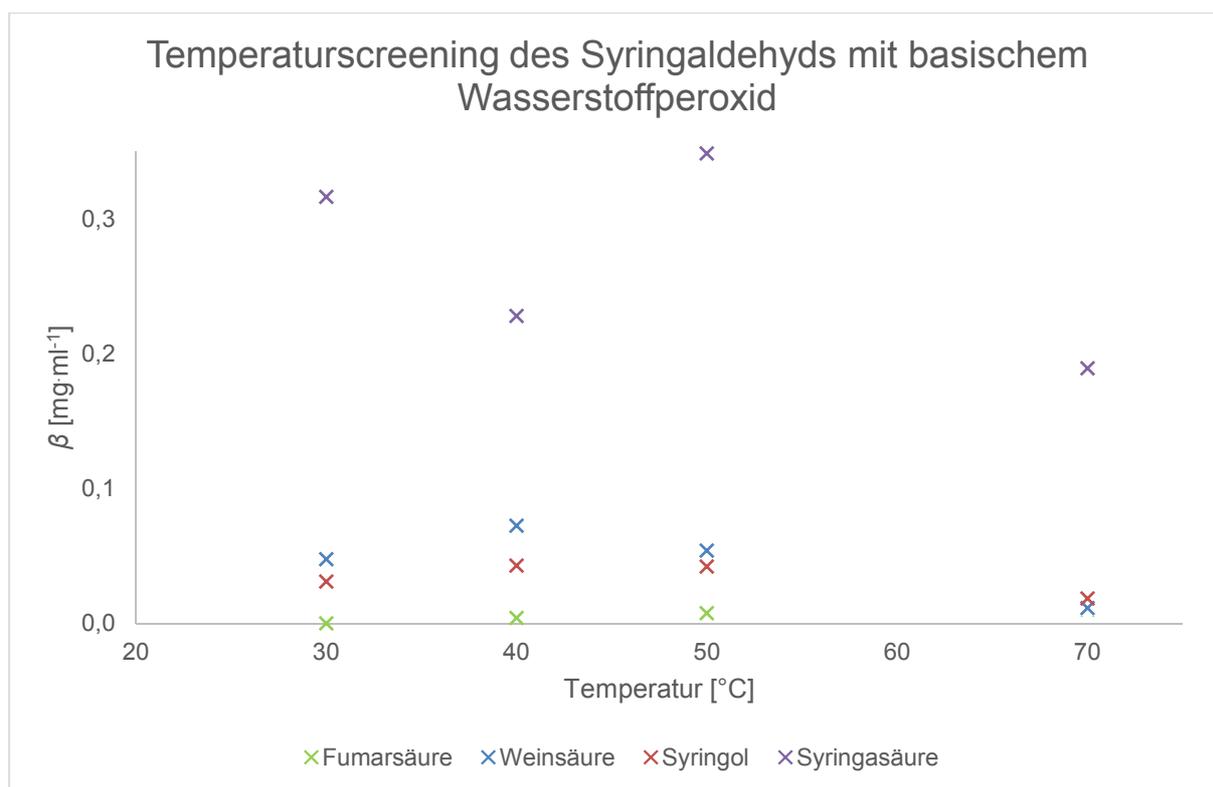


Abbildung 83: Temperaturscreening des Syringaldehyds mit basischem Wasserstoffperoxid

3.4.6. Betrachtung der Oxidationen der monomeren Aromaten

Unter Berücksichtigung der literaturbekannten Erklärungsversuche der Reaktionsabfolgen der Oxidationen nach FENTON (siehe 2.4.1.1), lassen sich folgende Aussagen treffen: Entscheidend für eine Dearomatisierung der genutzten Aromaten sind hauptsächlich die mesomeren Effekte der jeweiligen Substituenten. Sofern der Aromat über einen Substituent mit negativem mesomeren Effekt verfügt, muss er ebenfalls über mindestens zwei Substituenten mit positivem mesomeren Effekt verfügen um dearomatisiert werden zu können. Sofern eine Dearomatisierung vorliegt sind als Reaktionsprodukte die Dicarbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren Bernsteinsäure, Weinsäure und Fumarsäure gebildet worden. Sofern das Edukt über einen oder zwei Substituenten verfügt werden Bernsteinsäure und Fumarsäure als Oxidationsprodukte gebildet. Ist der Aromat dreifach substituiert konnte nur Fumarsäure als Produkt gefunden werden. Bei vier Substituenten zeigt sich nur die Weinsäure als Produkt (Abbildung 84). Diese Ergebnisse stehen nicht im vollständigen Einklang mit den oben genannten literaturbekannten Betrachtungen (Abbildung 26 und Abbildung 28). PRACHT und ZENG beschreiben die Dearomatisierung und geben als Produkte in erster Instanz ungesättigte Dicarbonsäuren mit sechs Kohlenstoffatomen an. Weitere Oxidationen dieser

Substanzen werden nur bei PRACT als Mineralisierung direkt zu Kohlenstoffdioxid benannt. Bei den hier durchgeführten Oxidationen konnten aber in keinem Fall C₆-Dicarbonsäuren beobachtet werden. Es scheint also, dass die gebildeten C₆-Dicarbonsäuren direkt zu C₄-Dicarbonsäuren umgesetzt werden.

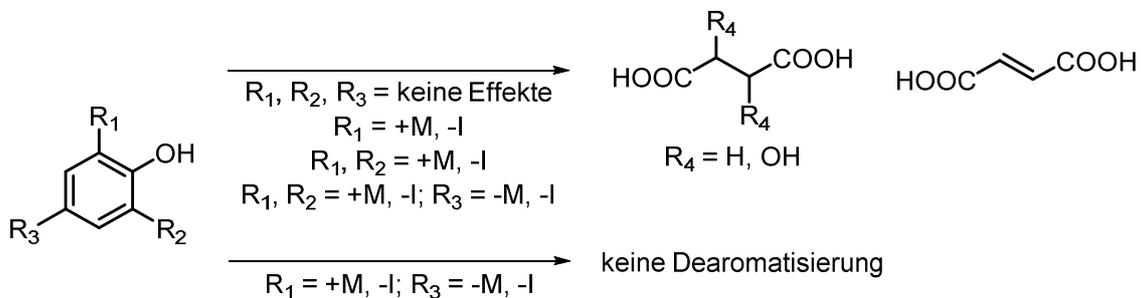


Abbildung 84: Allgemeines Reaktionsschema der Oxidationen von monomeren Aromaten nach FENTON

Die hier erzielten Ergebnisse der basischem Oxidation der monomeren Aromaten (Abbildung 85) bestätigen GIERERS mechanistische Betrachtungen aus 2.4.1.2 zu den elektrophilen und nucleophilen Angriffen an Monolignole (vergleiche Abbildung 42 und Abbildung 43). Ebenfalls konnte bei der Oxidation des Syringaldehyds zum Syringol eine DAKIN-Oxidation beobachtet werden (vgl. Abbildung 36). Eine wichtige Erkenntnis ist, dass die Produktspektren der hier durchgeführten Oxidationen stark abhängig von den Substituenten des Aromaten sind. Bei den Oxidationen des Phenols konnten keine Reaktionsprodukte nachgewiesen werden. Beim Guajacol konnten Oxalsäure und Bernsteinsäure identifiziert werden. Bei drei und vierfacher Substitution zeigte sich die Fumarsäure als Produkt. Bei der vierfachen Substitution, dem Syringaldehyd, konnte ebenfalls Weinsäure als Oxidationsprodukt ausgemacht werden.

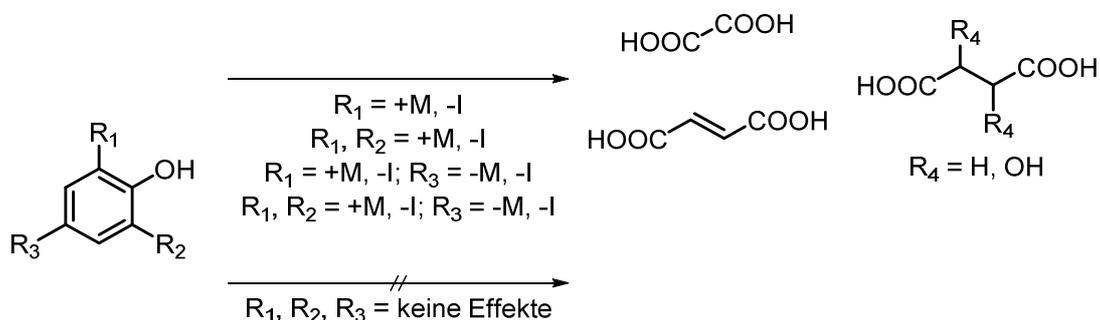


Abbildung 85: Allgemeines Reaktionsschema der Oxidationen von monomeren Aromaten mit basischem Wasserstoffperoxid

3.5. Oxidationen von dimeren Aromaten

Um nach obiger Ausführung Aussagen über die Auswirkungen der genutzten Oxidationsbedingungen auf Verknüpfungen zwischen den aromatischen Systemen treffen zu können, wurden vier dimere Modellsubstrate bei analogen Reaktionsbedingungen umgesetzt. Hierbei handelt es sich um ein Enolether-Dimer, ein Stilben-Dimer und zwei 5-5'-Dimere. Diese wurden genutzt, da die Verknüpfungen der Aromaten in den später genutzten technischen Ligninen auffindbar sind. Die Synthesevorschriften der einzelnen Dimere können 5.1.1, 5.1.2, 5.1.3 und 5.1.4 entnommen werden. Für die Oxidationen, Probenvorbereitungen, Analysen und Auswertungen wurden die gleichen Methoden genutzt, wie bei den Untersuchungen der monomeren Aromaten.

3.5.1. Oxidation des Enolether-Modellsubstrates

Die Enolether-Funktionalität zwischen zwei aromatischen Systemen in technischen Ligninen wurde bisher vermeintlich nur in der Schwarzlauge nachgewiesen. Aus diesem Grunde wurde auf eine Umsetzung nach FENTON verzichtet. Die detektierten Oxidationsprodukte sind in Abbildung 86 aufgeführt. Hierbei handelt es sich die kurzkettigen Hydroxy- und Dicarbonsäuren Oxalsäure, Glycolsäure und Milchsäure sowie um die Ferulasäure.

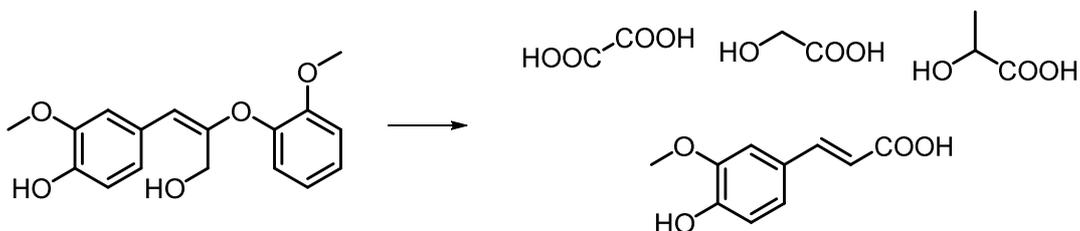


Abbildung 86: Oxidationsprodukte des Enolether-Modellsubstrates mit basischem Wasserstoffperoxid

Die Massenkonzentrationen der Analyten zeigen im Äquivalenten-Screening (Abbildung 87) wie auch im Temperaturscreening (Abbildung 88) keine speziellen Auffälligkeiten bezüglich der Bildung oder des Abbaus einzelner Oxidationsprodukte. Es ist jedoch erkennbar, dass hier zum ersten Mal Glycolsäure und Milchsäure als Reaktionsprodukte detektiert werden konnten. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass diese Oxidationsprodukte der Propyl-Kette sind. Ebenfalls liegt die Vermutung nahe, dass pro Äquivalent gebildeter Ferulasäure ein Äquivalent Guajacol gebildet wird durch die Spaltung der C_{β} -O-Bindung des Modellsubstrates. Die Glycolsäure kann durch DAKIN-ähnliche Spaltungen der C_{α} - C_{β} -Bindung (vergleiche Abbildung 31 und Abbildung 35) gebildet werden. Hierbei entsteht Guajacol als Kuppelprodukt.

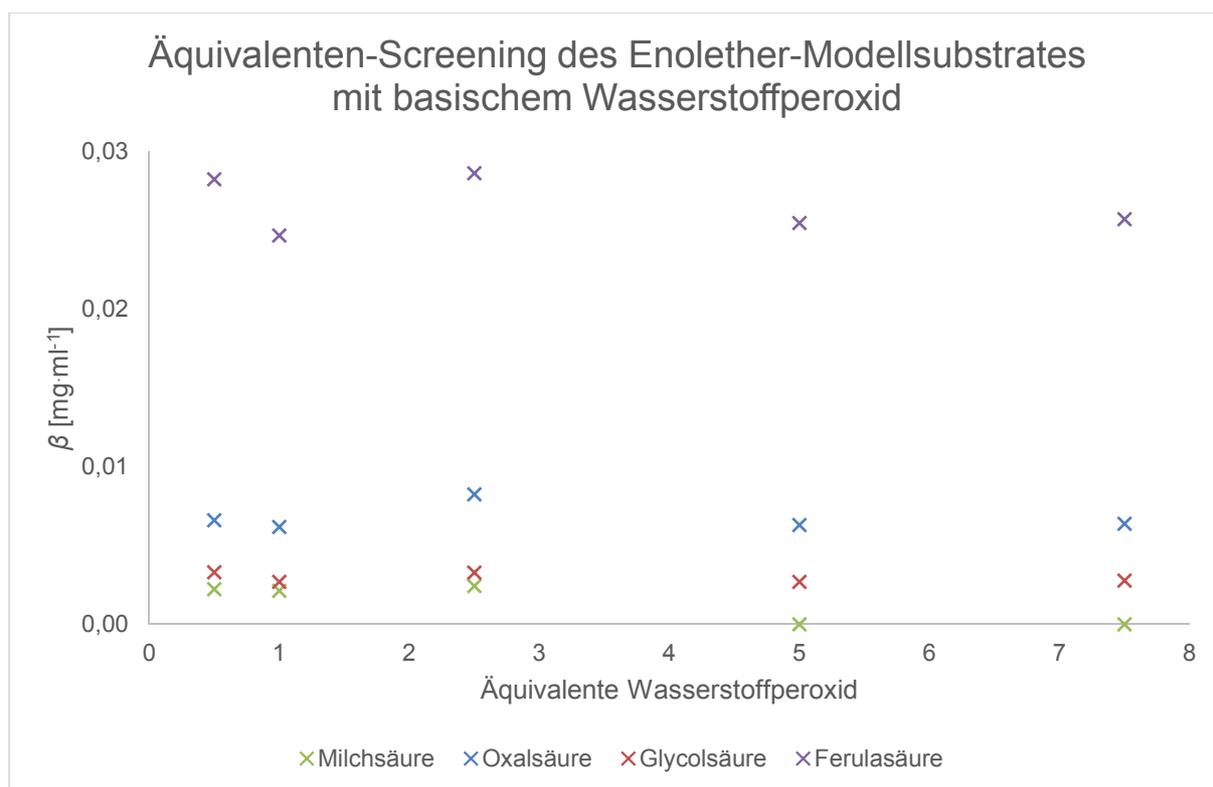


Abbildung 87: Äquivalenten-Screening des Enolether-Modellsubstrates mit basischem Wasserstoffperoxid

Die Milchsäure hingegen kann nur durch eine DAKIN-Oxidation (siehe Abbildung 36) generiert werden, wobei 2-Methoxy-1,4-benzodiol ebenfalls gebildet wird. Der Hauptanalyt ist bei den hier durchgeführten Oxidationen die Ferulasäure. Deren Massenkonzentrationen liegen zwischen $\beta = 0,02 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ und $\beta = 0,03 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$, was einer maximalen Ausbeute von $\eta = 1 \%$ entspricht. Diese niedrige Ausbeute lässt sich dadurch erklären, dass hier die fortschreitende Mineralisierung zu nicht analysierbaren Substanzen und die Bildung der Ferulasäure im Gleichgewicht stehen. Um diese Aussage zu untermauern bedarf es einer alternativen Probenvorbereitungsmethode, da wie in 3.4 bereits erwähnt, bei der Trocknung der Reaktionslösung Substanzen wie Guajacol und 2-Methoxy-1,4-benzodiol aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

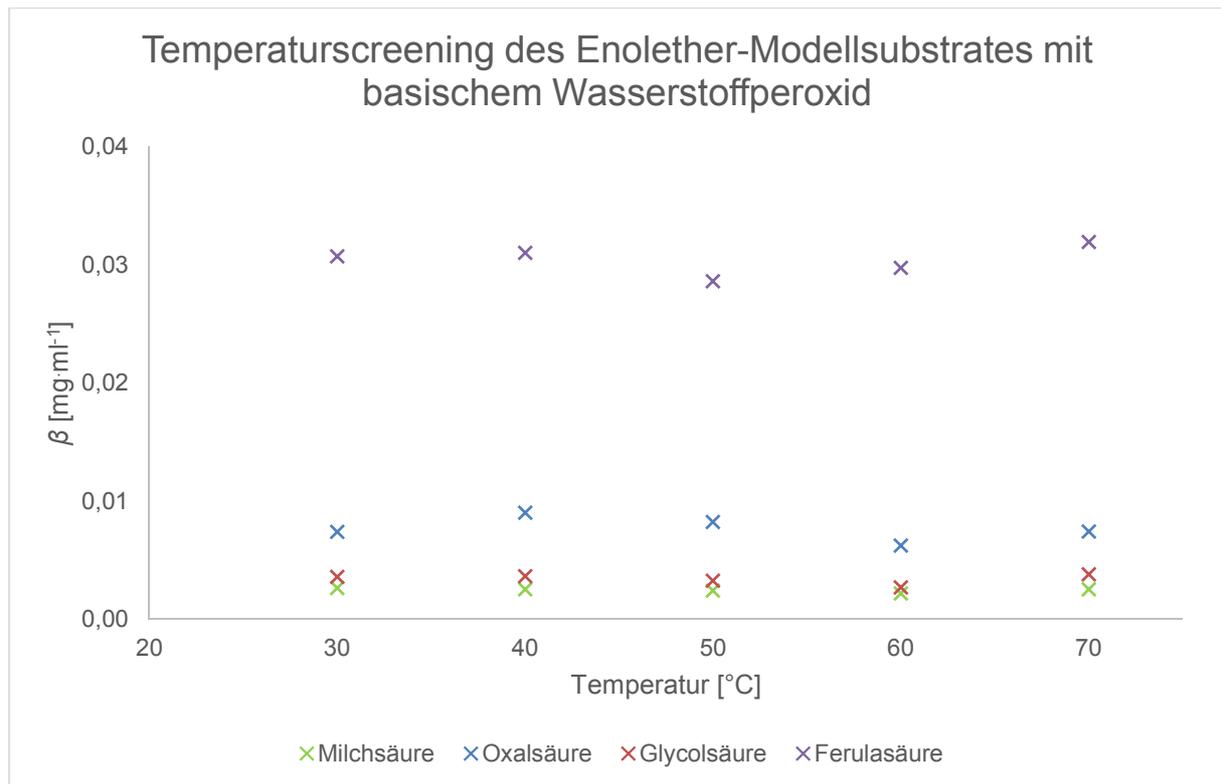


Abbildung 88: Temperaturscreening des Enolether-Modellsubstrates mit basischem Wasserstoffperoxid

3.5.2. Oxidation des Stilben-Modellsubstrates

Da die einzige bislang bekannte Möglichkeit der Bildung von stilbenen Systemen im Organosolv-Lignin die Acidolyse von β -5'-Bindungen (siehe Abbildung 22) ist und der prozentuale Anteil der β -5'-Bindungen im nativen Holz bei etwa 10 % liegt (vergleiche Tabelle 1), wird auf die Untersuchung der Oxidationen des Stilben-Modellsubstrates im Sauren nach FENTON verzichtet. In Abbildung 89 sind die Oxidationsprodukte des Stilben-Modellsubstrates aufgezeigt. Hierbei handelt es sich um Oxalsäure als Hauptprodukt. In Spuren konnte in vereinzelt Reaktionen Vanillin nachgewiesen werden. Auf eine explizite Quantifizierung des Vanillins wird aufgrund der in 3.4 erwähnten Thematik verzichtet.

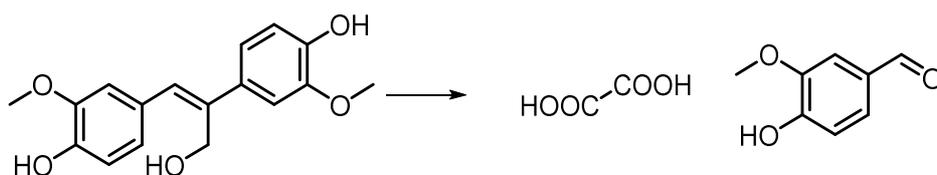


Abbildung 89: Oxidationsprodukte des Stilben-Modellsubstrates mit basischem Wasserstoffperoxid

Das Äquivalenten-Screening, wie auch das Temperaturscreening lassen keine Tendenz bezüglich der Bildung oder des Abbaus der Oxalsäure erkennen. Die Massenkonzentrationen liegen über alle durchgeführten Messungen im Bereich von $\beta = 0,008 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ (Abbildung 90 und Abbildung 91).

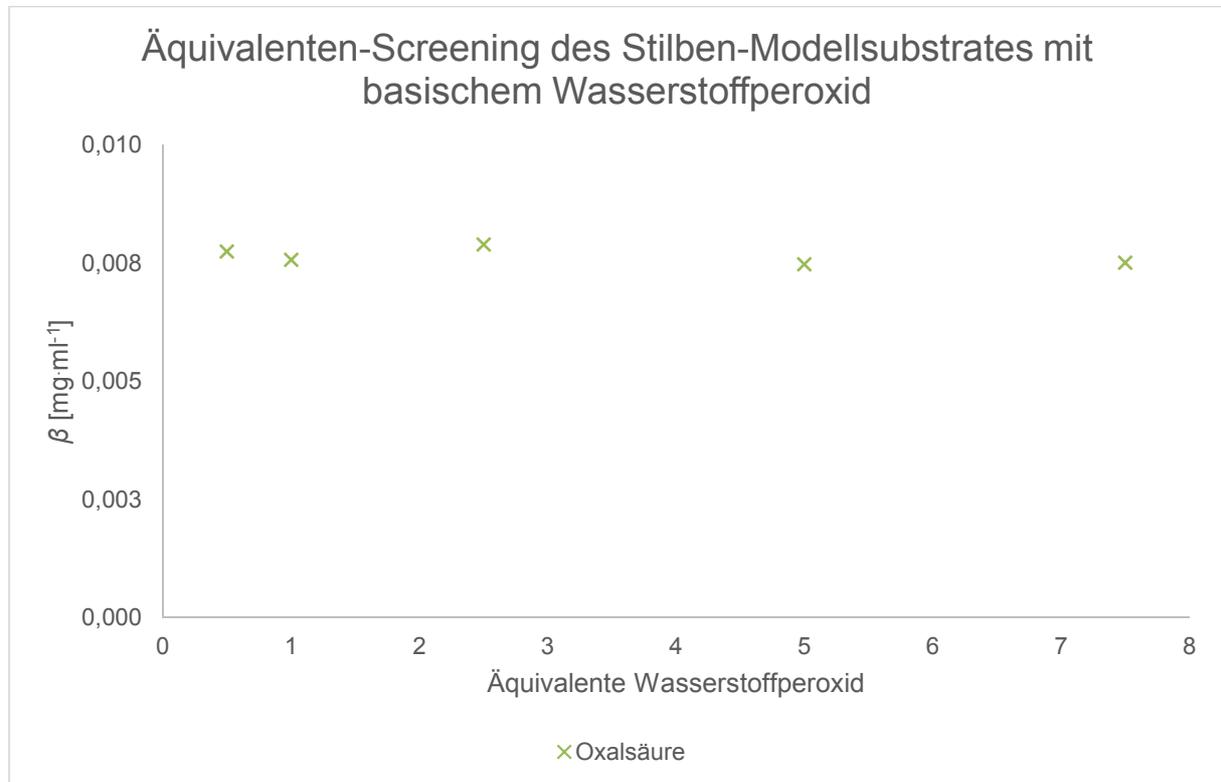


Abbildung 90: Äquivalenten-Screening des Stilben-Modellsubstrates mit basischem Wasserstoffperoxid

Diese Ergebnisse lassen sich über die Anwendung des Ansatzes von GIERER erklären (vergleiche Abbildung 42 und Abbildung 43). Durch die Oxidation am C_γ -Kohlenstoff zur Carbonsäure und die Spaltung der C_α - C_β -Bindung entstehen Vanillin und Vanilloylameisensäure. Letztere kann entweder über eine Decarboxylierung in Vanillin oder durch eine DAKIN-Oxidation in Oxalsäure und 4-Hydroxyguajacol überführt werden. Abgesehen von der Oxalsäure können die genannten Reaktionsprodukte nicht durch die genutzte Analysemethode detektiert werden. Die geringen Massenkonzentrationen und Ausbeuten von $\eta = 1 \%$ der Oxalsäure erklären sich über die bereits erwähnte fortschreitende Mineralisierung und die nicht optimale Probenvorbereitung (vergleiche 3.4).

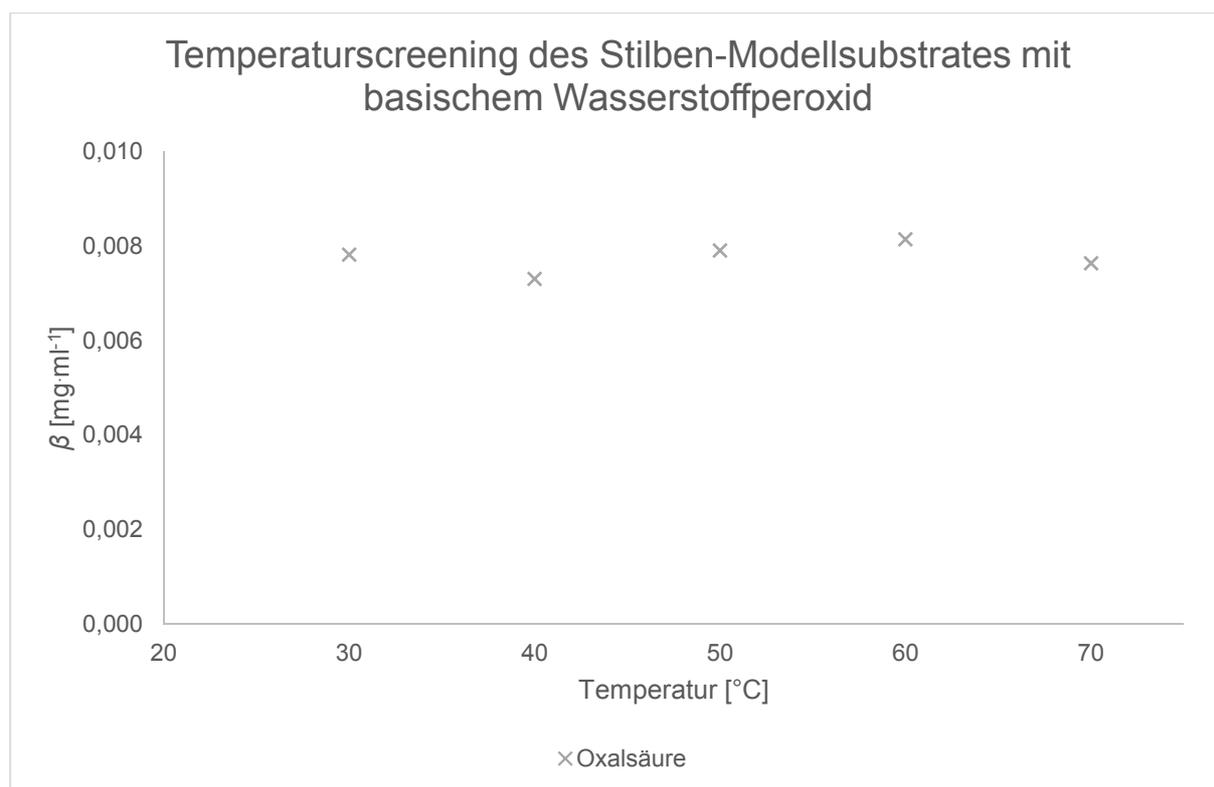


Abbildung 91: Temperaturscreening des Stilben-Modellsubstrates mit basischem Wasserstoffperoxid

3.5.3. Oxidation des Dehydrodivanillins

Bei den Oxidationsscreenings des Dehydrodivanillins nach FENTON und mit basischem Wasserstoffperoxid konnten keine Produkte detektiert werden. Als Ursache kann die gegenseitige Substituierung der Aromaten in *ortho*-Position zu den Hydroxygruppen durch die C-C-Verknüpfung betrachtet werden. Diese Bindung besitzt eine sehr hohe Bindungsdissoziationsenergie (vergleiche Tabelle 2). Unter den gewählten Reaktionsbedingungen kann diese nicht gespalten werden. Zudem bedingen die Carbonylgruppen wie bereits bei den Oxidationen des Vanillins gesehen eine geringere Reaktivität bezüglich der genutzten Oxidationsbedingungen. Im Gegensatz zu den Oxidationen des Syringols scheint der aromatische Substituent die Reaktivität des Substrates nicht genügend herabzusetzen.

3.5.4. Oxidation des Dehydrodikresols

In Analogie zu den Untersuchungen der Oxidationen des Dehydrodivanillins zeigen die Analysen der Oxidationen des Dehydrodikresols keine Produktbildung. Obige Begründung hat hier ebenfalls Gültigkeit.

3.5.5. Betrachtung der Oxidationen der dimeren Aromaten

Die Screenings der Oxidationen der dimeren aromatischen Modellsubstrate zeigten, dass 5-5'-verknüpfte Substrate keine Reaktivität bezüglich der Oxidationsbedingungen haben. Dies ist erstaunlich, da SUN bereits zeigen konnte, dass das Dehydrodikresol mit Wasserstoffperoxid umgesetzt, die 5-5'-Bindung gespalten und die aromatischen Systeme partiell dearomatisiert werden können (vergleiche 2.4.1.3).^[122] Allerdings muss hier beachtet werden, dass in SUNS Untersuchungen die Reaktionstemperatur $T = 80\text{ °C}$ und die Reaktionszeit zwei Stunden betrug. Zudem wurden Metallsalze als Katalysatoren eingesetzt und die Reaktionen in Druckreaktoren durchgeführt. Diese Reaktionsbedingungen unterscheiden sich von den hier genutzten stark und so ist ein direkter Vergleich nicht möglich. Die Silben- und Enoether-Modellsubstrate hingegen reagieren unter den genutzten Reaktionsbedingungen wie oben bereits beschrieben. Als oxidationsanfällige Bindungen lassen sich die C_{α} - C_{β} -, die C_{β} -O- und C_4 - C_{α} -Bindungen ausmachen. Ebenfalls zu erwähnen ist die Oxidationsmöglichkeit am C_{γ} -Kohlenstoff zur Carbonsäure.

3.6. Oxidation der technischen Lignine

Die oben erzielten Ergebnisse der Oxidationen der monomeren und dimeren Ligninmodellsubstrate sollen nun auf technischen Lignine im Hinblick auf eine Anwendung als Rohstoff zur Phenoplastherstellung übertragen werden. Die genutzten technischen Lignine sind das Organosolv-Lignin und das Kraft-Lignin. Die Oxidationen wurden nach 5.1.6 und 5.1.7 durchgeführt. Die Massenkonzentrationen wurden wie oben bereits beschrieben berechnet. Aufgrund der Heterogenität der technischen Lignine wird auf die Angabe von Ausbeuten verzichtet. Stattdessen werden Massenverhältnisse nach $\zeta_{(i)} = m_{(i)} / m_{(\text{Edukt})}$ angegeben. Die eingesetzten Mengen an Wasserstoffperoxid werden auf Mol pro Gramm Trockenmasse (der organischen Bestandteile beim Kraft-Lignin) bezogen. Die Probenvorbereitungen sind in 5.1.10 zu finden.

3.6.1. Oxidation des Kraft-Lignins

Bei den Oxidationen des Kraft-Lignins ist bei konstanter Reaktionstemperatur von 50 °C , wie bei den Oxidationen des Organosolv-Lignins, ein Massenverlust zu beobachten. Es wurde zur Bestimmung des Massenverlustes auf eine Abtrennung der anorganischen Bestandteile durch eine pH-Wert Erniedrigung verzichtet, da potentielle

kurzkettige Oxidationsprodukte durch senken des pH-Wertes auf $\text{pH} = 2$ nicht ausfallen würden. Unter Betrachtung des Massenverlustes beim Äquivalenten-Screening der Oxidationen des Kraft-Lignins zeigt sich eine exponentielle Abnahme der verbleibenden Masse bei steigender Menge an verwendetem Wasserstoffperoxid (Abbildung 92). Ab einer Zugabe von 0,08 Mol Wasserstoffperoxid pro Gramm Trockenmasse der organischen Bestandteile zeigen sich keine gravierenden Änderungen in der verbleibenden Masse. Es scheint, als ob eine vollständige Mineralisierung bei der Oxidation unter basischen Bedingungen bei einer Reaktionstemperatur von $T = 50\text{ °C}$ nicht möglich ist.

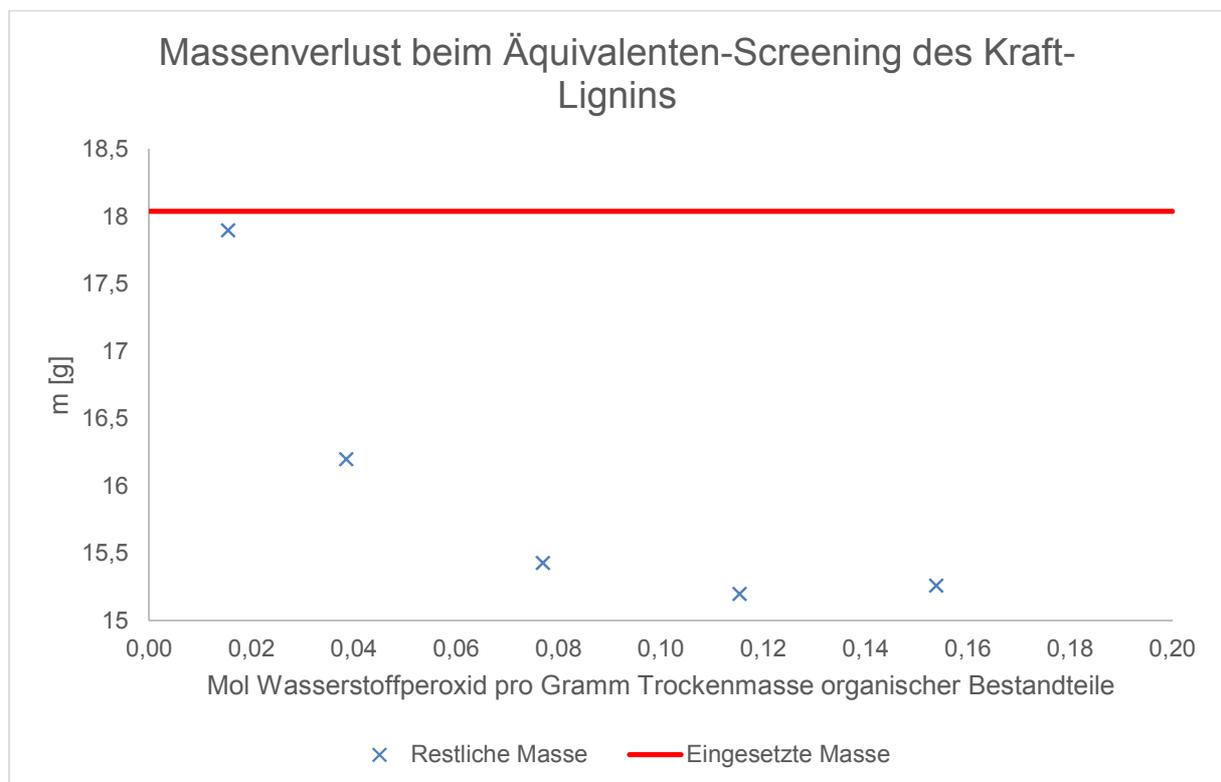


Abbildung 92: Massenverlust beim Äquivalenten-Screening des Kraft-Lignins

In Analogie zum Masseverlust beim Temperaturscreening des Organosolv-Lignins ist bei den entsprechenden Oxidationen des Kraft-Lignins ebenfalls kein Trend erkennbar (Abbildung 93). Hier wurden jeweils 0,08 mol H_2O_2 pro Gramm Trockenmasse organischer Bestandteile eingesetzt.

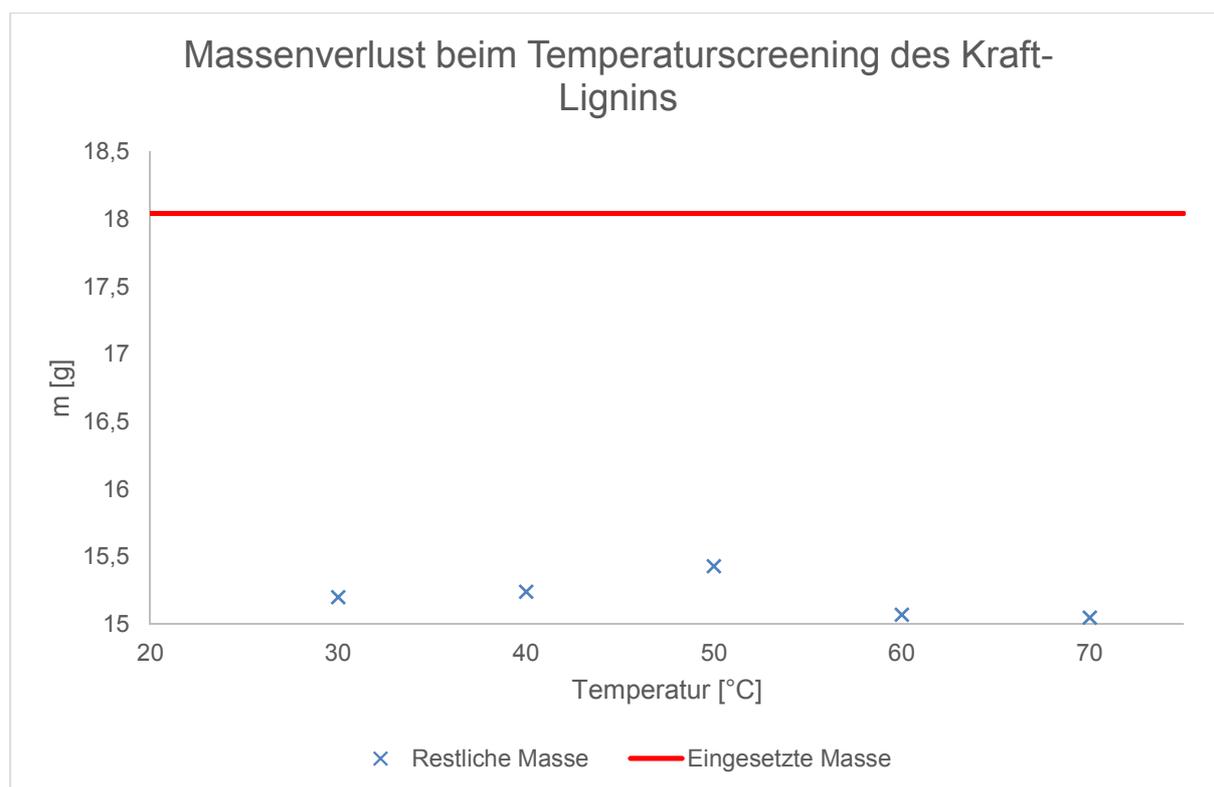


Abbildung 93: Massenverlust beim Temperaturscreening des Kraft-Lignins

3.6.1.1. Kernresonanzspektroskopie des Kraft-Lignins

Aufgrund von mangelnder Löslichkeit des Kraft-Lignins und des oxidierten Kraft-Lignins in DMSO, wurden die hier aufgeführten Untersuchungen in deuterierter Natronlauge aufgenommen. Die Reaktionstemperatur für die hier exemplarisch aufgeführte Oxidation liegt bei $T = 50\text{ °C}$ und es wurden $0,08\text{ mol H}_2\text{O}_2$ pro Gramm Trockenmasse organischer Bestandteile eingesetzt. Es lassen sich im Hochfeld Signale für die Kopplungen zwischen aliphatischen CH_3 - und CH_2 -Gruppen sowie für aliphatische CH_2 -Gruppen in direkter Nachbarschaft zu Carbonsäurefunktionen finden. Diese Signale stammen vermutlich von Palmitin- und Ölsäure. Leicht tieffeldverschoben sind Signale auf der Raumdiagonale zu finden, die den Verschiebungen von substituierten und nicht substituierten Formaldehydkondensaten entsprechen ($\delta = 4$, $\delta = 4,1$ und $\delta = 3,84$). Diese sind im Spektrum des oxidierten Kraft-Lignins nicht mehr auffindbar. Ebenfalls sind diesem Bereich einige Signale für Kopplungen zu finden, die nicht eindeutig anhand von Literaturwerten zugeordnet werden können. Sie könnten allerdings von z.B. Harzsäurebestandteilen wie der Abietinsäure stammen. Es könnte sich aber ebenso um Cellulose- oder Hemicellulosefragmente handeln.

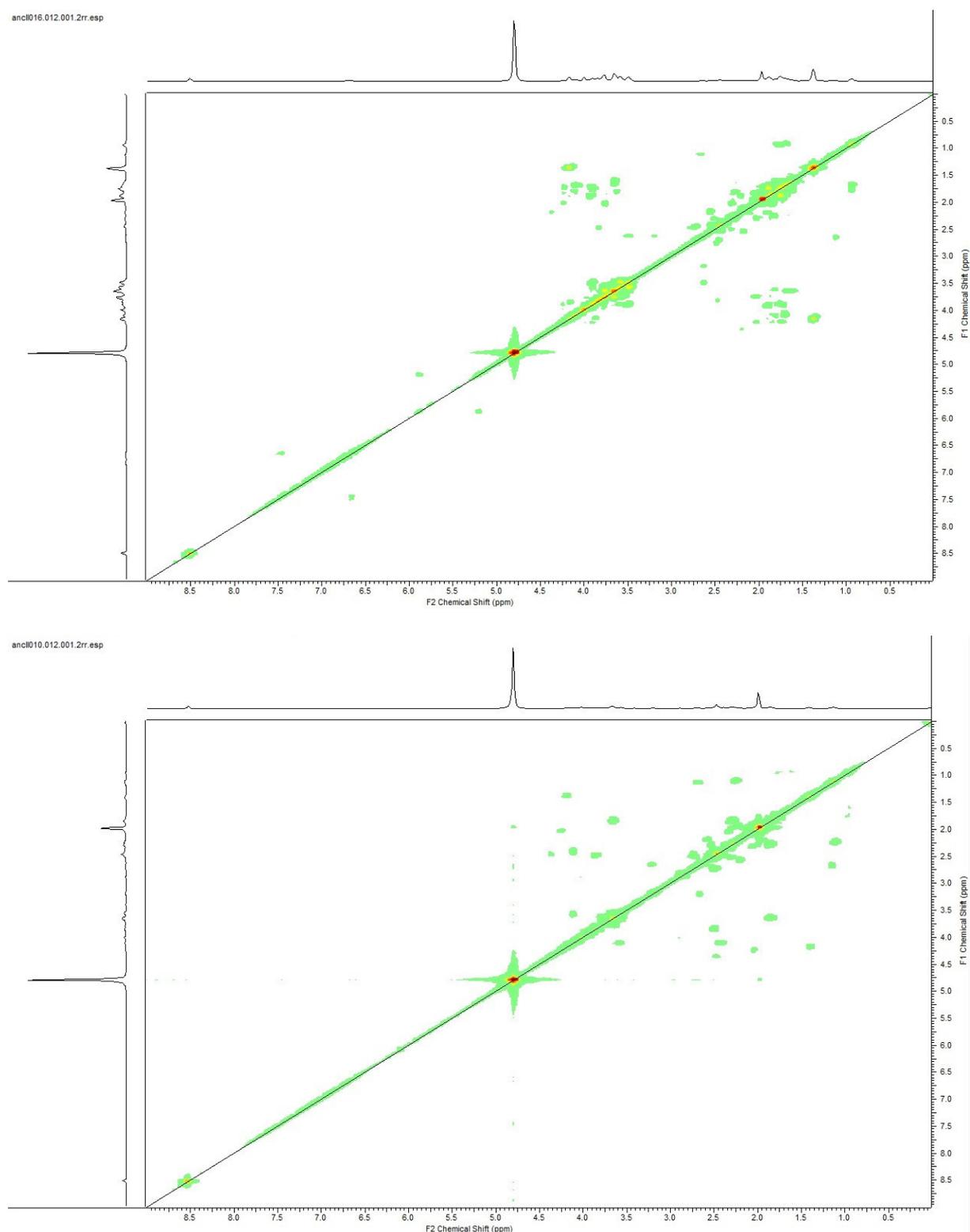


Abbildung 94: ^1H - ^1H -COSY NMR-Spektren von Kraft-Lignin (oben) und oxidiertem Kraft-Lignin (unten)
Im Bereich der konjugiert aromatischen Systeme lassen sich Signale für die Kopplung bei $\delta = (5,19/5,88)$ und $\delta = (5,22/5,87)$ finden. Diese Verschiebungen mit den Kopplungen von $\delta = (2,51/5,88)$ und $\delta = (2,45/5,87)$ (durch Variation der Zoomebene erkennbar) lassen auf 2-Methyl-but-3-en-Einheiten schließen, die aus Terpenen stam-

men können. Diese sind nach der Oxidation nicht mehr zu erkennen. Bei der Schwarzlauge ist bei $\delta = (6,68/6,83)$ ein Signal von Butadien-Bindungen zwischen aromatischen Systemen zu finden. Die Signale bei $\delta = (6,65/7,44)$ und $\delta = (6,65/7,5)$ stammen von aromatisch substituierten Acrylsäurestrukturelementen. Die Butadien- und Acrylsäurestrukturelemente sind im oxidierten Kraft-Lignin nicht auffindbar. Stattdessen sind Signale bei $\delta = (5,89/6,71)$ und $\delta = (6,05/6,72)$ sowie bei $\delta = (1,86/6,71)$ und $\delta = (1,98/6,72)$ beim oxidierten Kraft-Lignin erkennbar. Diese können aus 4-Methylpent-2-ensäure-Einheiten stammen (Abbildung 94).

3.6.1.2. Infrarotspektroskopie des Kraft-Lignins

Um weiterhin Aussagen über die Strukturelemente des Kraft-Lignins im Vergleich zum oxidierten Kraft-Lignin treffen zu können, wurden Infrarotspektren aufgenommen. Die Analyseverfahren ist in 5.1.10.4 aufgeführt. Die Reaktionsbedingungen der Oxidation sind analog zu den in 3.6.1.1. Hier zeigen sich im Vergleich der beiden Spektren Valenzschwingungen aromatischer Hydroxygruppen bei $\nu = 3416,63$ bzw. $\nu = 3429,4$, CH_2 -Gruppen bei $\nu = 2936$ bzw. $\nu = 2937,69$ und aromatische Gerüstschwingungen im Wellenzahlbereich $\nu = (1463,02 - 1600,84)$. Unterschiede zeigen die beiden Spektren bei den Banden bei $\nu = 1719,01$ beim Kraft-Lignin und $\nu = 1724,11$ beim oxidierten Kraft-Lignin. Beim Kraft-Lignin handelt es sich hierbei um die Banden der Valenzschwingungen von aromatischen Carbonsäureestern und beim oxidierten Kraft-Lignin um Banden der Valenzschwingungen von aromatischen Carbonsäuren (siehe Abbildung 95). Diese Ergebnisse korrespondieren mit den gezeigten kernresonanzspektroskopischen Analysen und mit denen aus Vorversuchen.

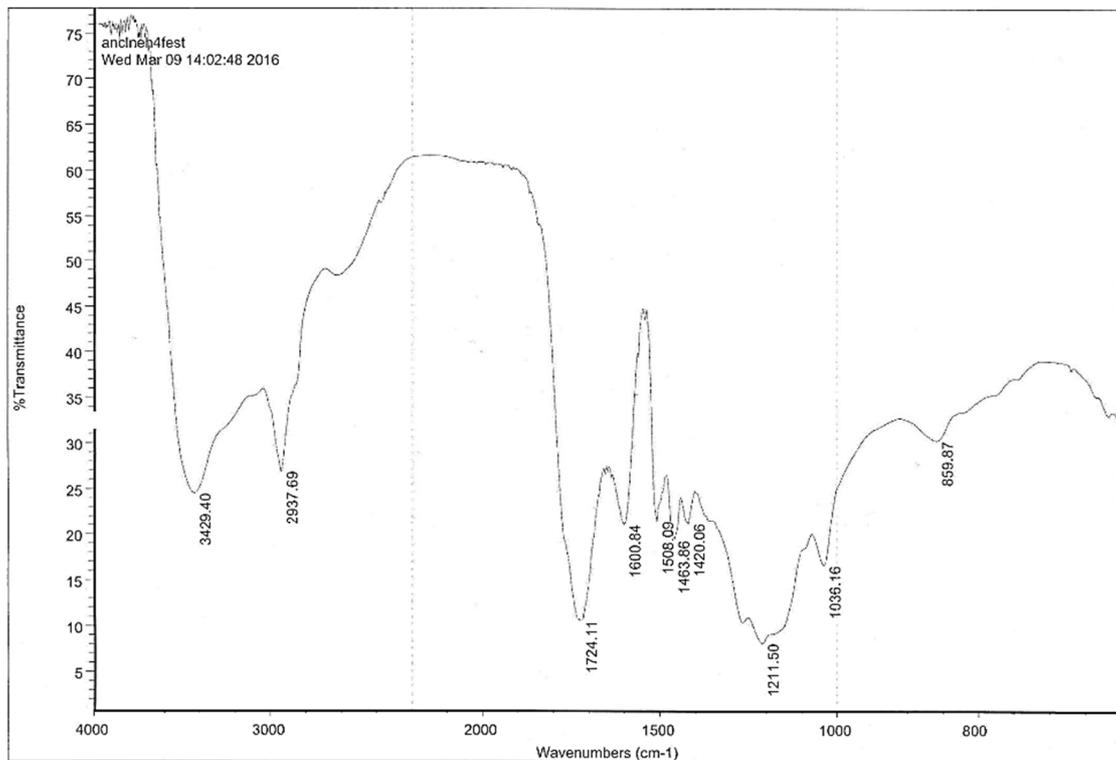
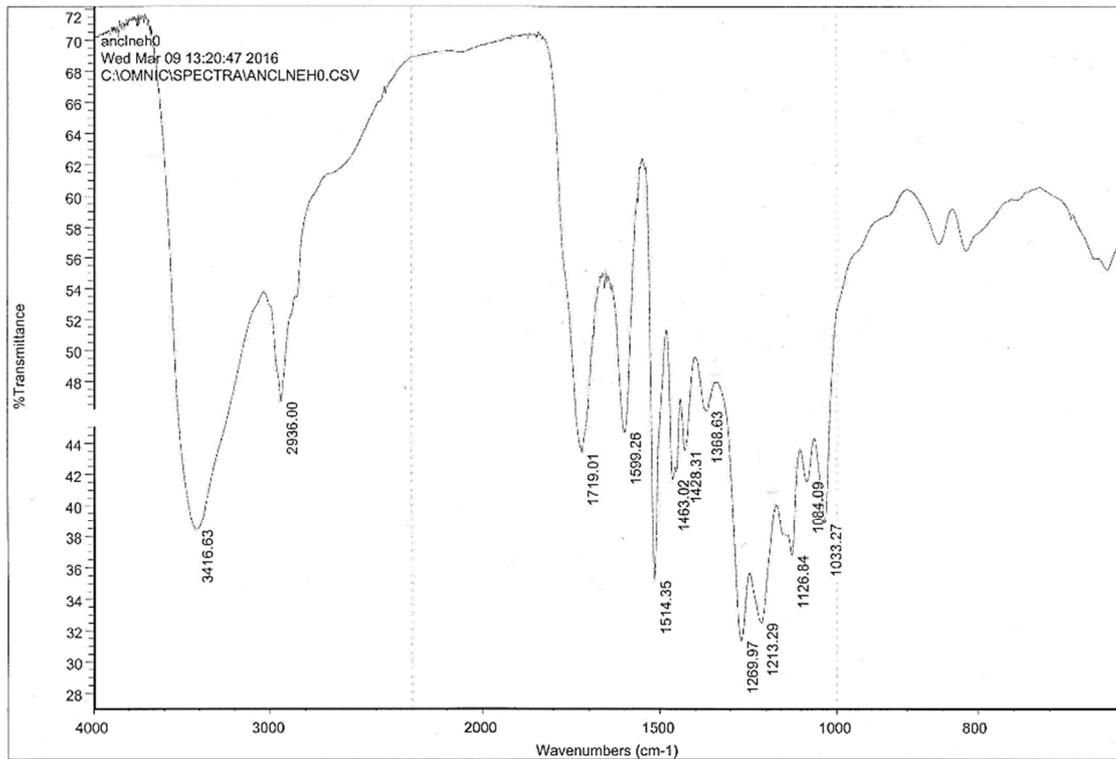


Abbildung 95: IR-Spektren von Kraft-Lignin (oben) und oxidiertem Kraft-Lignin (unten)

3.6.1.3. GC-FID und GC-TOF/MS des Kraft-Lignins

Um einen ersten Einblick in die niedermolekulare Zusammensetzung des Kraft-Lignins zu bekommen, ist in Abbildung 96 ein GC-TOF/MS der derivatisierten Schwarzlauge gegeben. Die Analyten sind weit gefächert und beinhalten Hydroxycarbonsäuren, Dicarbonsäuren, sauerstoffhaltige Heterocyclen, Aromaten, elementaren Schwefel und die Bestandteile des Tallöls, bestätigen aber die bisherigen literaturbekannten Daten. Da das Kraft-Verfahren wie bereits erwähnt nicht auf ein möglichst einheitliches oder gleichbleibendes Kraft-Lignin abzielt, sind die Analyten nicht immer deckungsgleich und auch die Intensitäten der einzelnen Analyten können stark variieren.

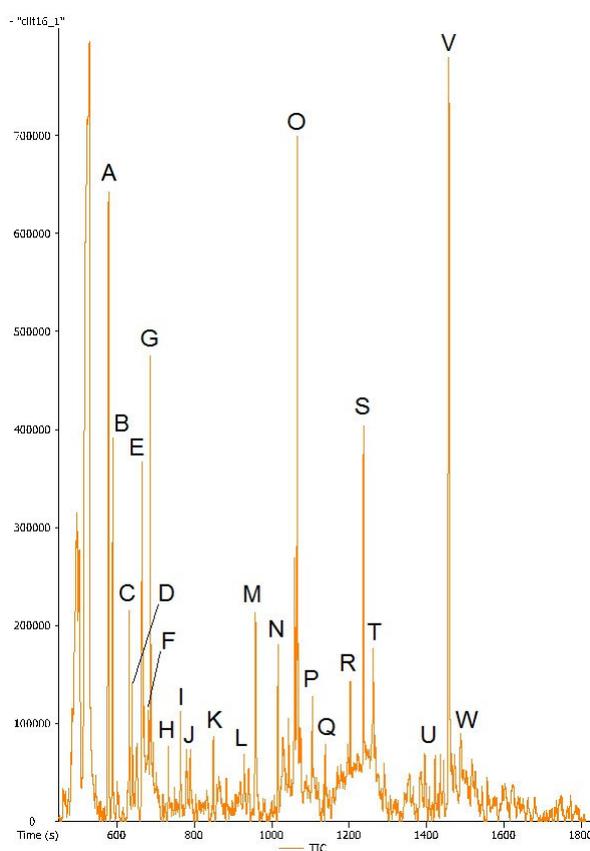


Abbildung 96: GC-TOF/MS von Kraft-Lignin (A: Milchsäure, B: Glycolsäure, C: 4-Hydroxybutansäure, D: Brenzschleimsäure, E: Oxalsäure, F: 3-Methylbrenzschleimsäure, G: Phenol, H: Benzoesäure, I-K: abreagiertes MSTFA, L: C₅-Zucker, M: Vanillin, N: Apocynin, O: 2-Oxotetrahydrofuran-3-hydroxy-3,5-methylalkohol, P: Vanillinsäure, Q: Dihydroconiferylalkohol, R: S₆, S: S₈, T: Palmitinsäure, U: Ölsäure, V: Dehydroabietinsäure, W: Abietinsäure)

Ein GC-TOF/MS von oxidiertem Kraft-Lignin ist in Abbildung 97 dargestellt. Die genutzte Reaktionstemperatur ist $T = 50\text{ °C}$ und es wurde mit 0,08 Mol Wasserstoffperoxid pro Gramm Trockenmasse der organischen Bestandteile des Kraft-Lignins umgesetzt. Es lassen sich so drei neue Analyten ausmachen. Diese sind die Lävulinsäure,

die Bernsteinsäure und die 2-Methylbernsteinsäure. Wie ein Vergleich beider Chromatogramme zeigt, sind die Peakintensitäten diverser Analyten beim oxidierten Kraft-Lignin geringer. Besonders vorteilhaft bezüglich einer Anwendung des oxidierten Kraft-Lignins als Rohstoff zur Phenoplastherstellung sind die Abnahmen der geruchsgebenden Analyten wie z.B. der monomeren aromatischen Systeme, der sauerstoffhaltigen Heterocyclen und des elementaren Schwefels. Zudem ist eine Abnahme der Peakintensitäten bei Analyten zu erkennen, die nicht an einer Polymerisation nach 2.5.1 teilnehmen, wie die Zucker und die Bestandteile des Tallöls. Aus rein olfaktorischen Gesichtspunkten reichen die genutzten Oxidationsbedingungen aus, um das Kraft-Lignin vollständig zu desodorieren.

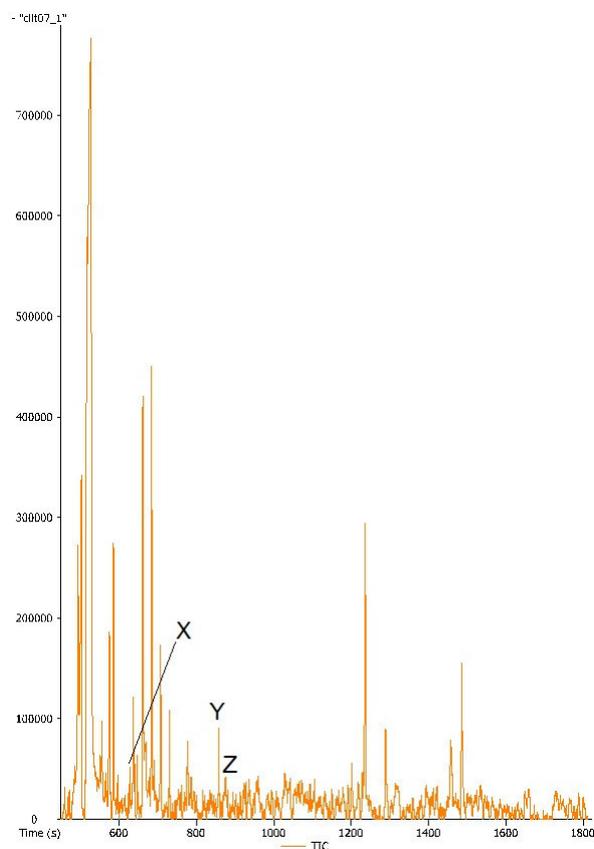


Abbildung 97: GC-TOF/MS von oxidiertem Kraft-Lignin (X: Lävulinsäure, Y: Bernsteinsäure, Z: 2-Methylbernsteinsäure)

Die Vielzahl der Analyten des Kraft-Lignins und des oxidierten Kraft-Lignins im Zusammenspiel mit der rudimentär bekannten Struktur von oligomeren Ligninfragmenten machen es schwierig die Erkenntnisse der Oxidationen der Modellsubstrate direkt zu übertragen. Eine Schlussfolgerung der Oxidationen der Modellsubstrate ist jedoch, dass die Bernsteinsäure und deren Derivate nur als Produkt der oxidativen Dearomatisierung gebildet werden können. Weitere Hydroxycarbonsäuren können durch die

oxidative Umsetzung der Propyl-Ketten der Monolignole oder durch die Umsetzung der Tallölbestandteile entstehen. Zur Quantifizierung werden deswegen hier Milchsäure, Lävulinsäure, Glycolsäure, Bernsteinsäure und 2-Methylbernsteinsäure herangezogen (Abbildung 98). Hier ist keine Tendenz der meisten Analyten über den gescreenten Bereich zu sehen. Nur die Milchsäure wird bei der Umsetzung mit 0,08 Mol Wasserstoffperoxid pro Gramm Trockenmasse organischer Bestandteile vermehrt gebildet. Hier beträgt die Massenkonzentration $\beta = 0,21 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$. Die Summe der Massenverhältnisse beträgt an diesem Punkt $\zeta = 0,07$. Die Bildung der Lävulinsäure könnte in ähnlicher Weise zu deren industriellen Herstellung geschehen sein. Hier werden Hexosen mit Salzsäure in der Hitze umgesetzt und so wird Lävulinsäure und als Kuppelprodukt Ameisensäure erhalten. Zur Probenvorbereitung wurden die Proben mit Salzsäure vom stark basischen auf $\text{pH} = 2$ gebracht. Die entstehende Neutralisationswärme wurde nicht kontrolliert. Es besteht also durchaus die Möglichkeit, dass die Lävulinsäure durch die Probenvorbereitung entstanden ist.

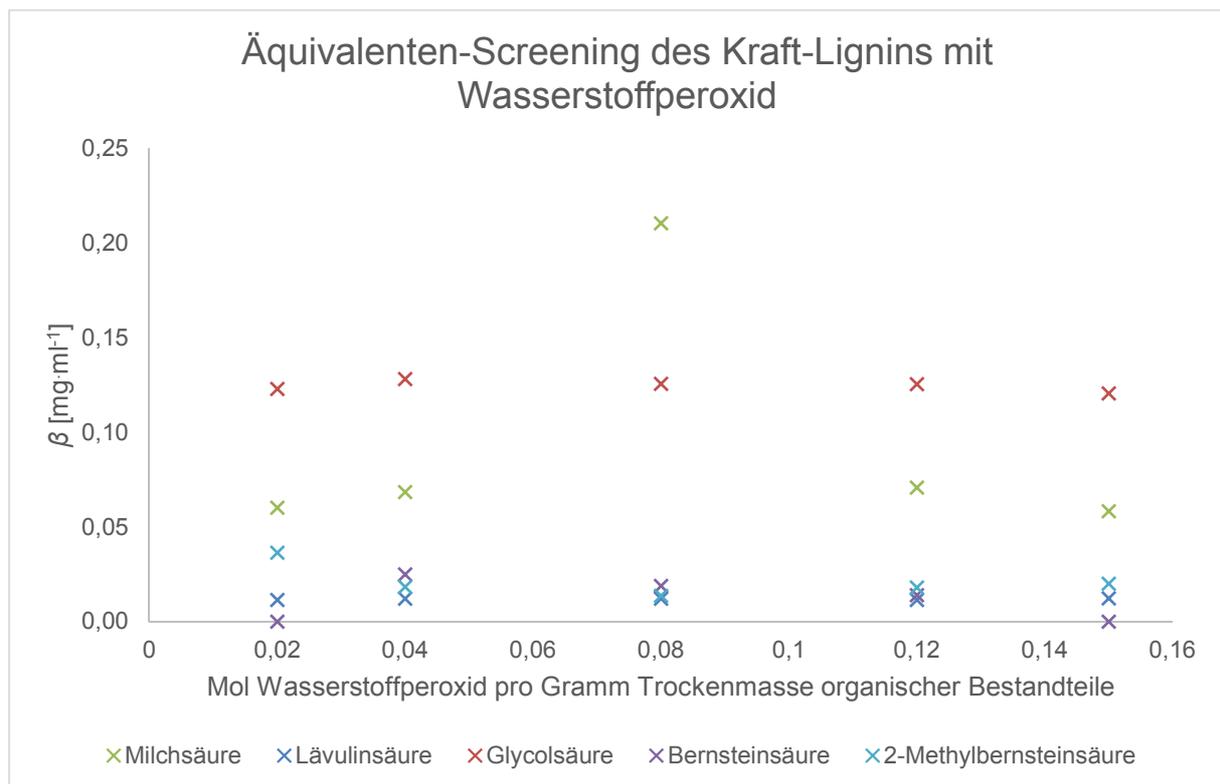


Abbildung 98: Äquivalenten-Screening der Oxidationen des Kraft-Lignins

Im Temperaturscreening (Abbildung 99) zeigt sich ein Massenkonzentrationsmaximum der Milchsäure von $\beta = 0,54 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ bei einer Reaktionstemperatur von $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$. Hieraus lassen sich Massenverhältnisse von $\zeta = 0,08$ für die Milchsäure und von $\zeta = 0,1$ für alle Analyten errechnen. Neben der Milchsäure zeigen die weiteren

Analyten keine tendenzielle Änderung ihrer Massenkonzentrationen über den gescreentemperaturbereich.

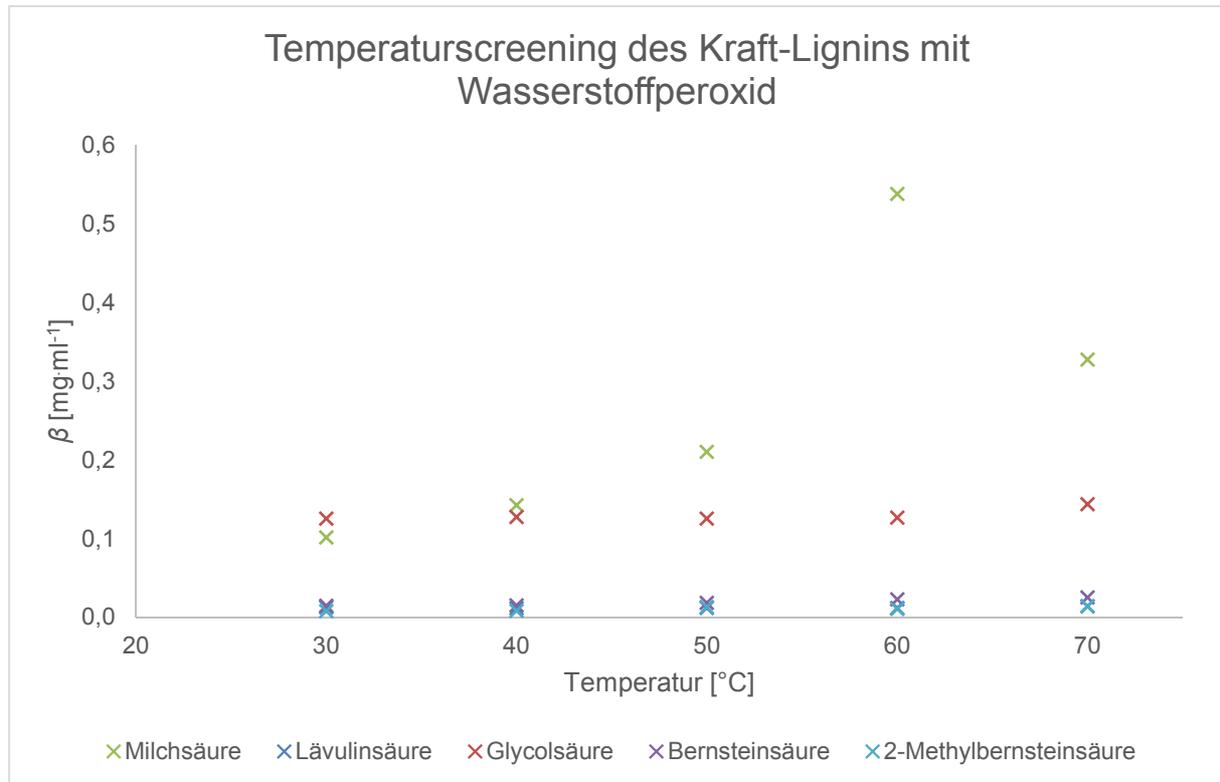


Abbildung 99: Temperaturscreening der Oxidationen des Kraft-Lignins

3.6.2. Oxidation des Organosolv-Lignins

Bei den Oxidationen des Organosolv-Lignins bei 50 °C zeigten sich nach den Trocknungen der Reaktionslösung ebenfalls Massenverluste. Diese werden durch die fortschreitende Mineralisierung bedingt. In Abbildung 100 sind die Massenverluste des Äquivalenten-Screenings aufgeführt. Hier ist eine nahezu lineare Abhängigkeit des Massenverlustes bzw. der restlichen Masse zur eingesetzten Menge an Wasserstoffperoxid zu erkennen. Bemerkenswert ist, dass bei einer Zugabe von 0,16 Mol Wasserstoffperoxid pro Gramm Trockenmasse des eingesetzten Organosolv-Lignins eine restliche Masse von 1,6 g erhalten wird, was einem Massenverlust von 74 % entspricht. Es ist durchaus denkbar, dass bei der genutzten Reaktionstemperatur von $T = 50\text{ °C}$ eine vollständige Mineralisierung des Organosolv-Lignins erzielt werden kann, sofern mehr Wasserstoffperoxid eingesetzt wird.

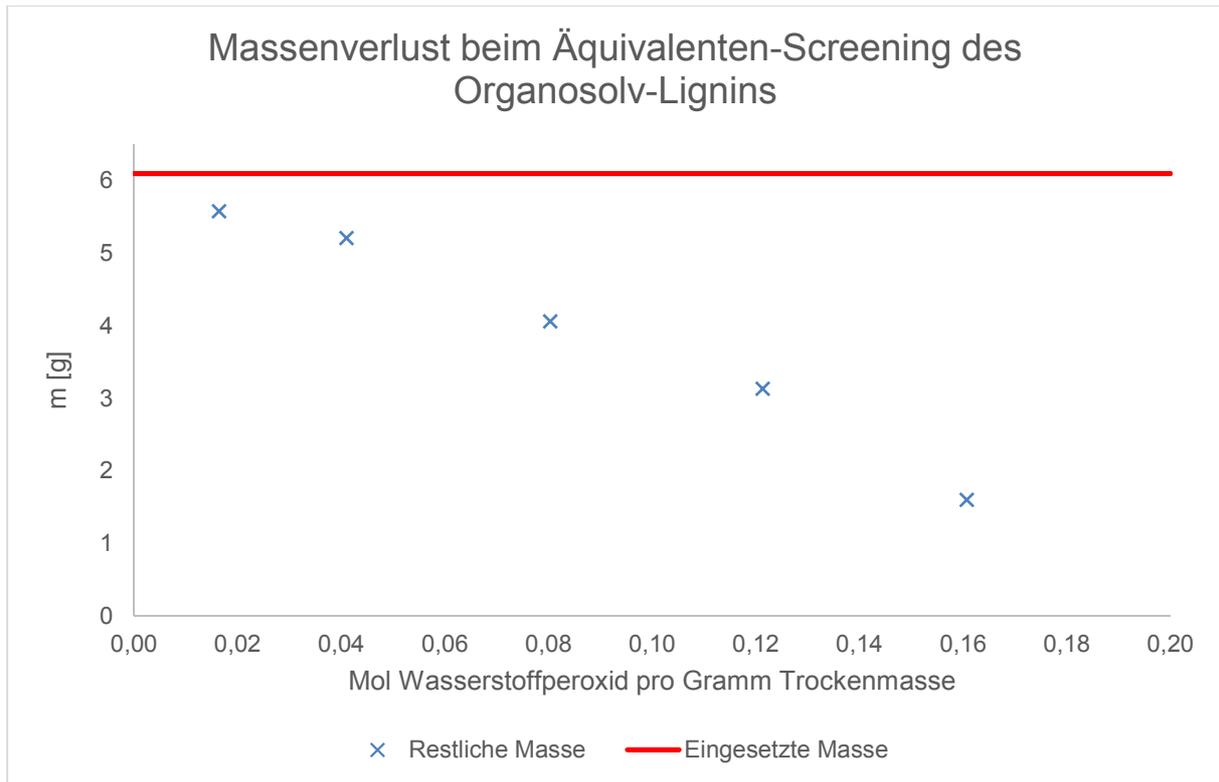


Abbildung 100: Massenverlust beim Äquivalenten-Screening des Organosolv-Lignins

In Abbildung 101 ist der Massenverlust beim Temperaturscreening dargestellt. Hier zeigt sich bei gleicher Menge eingesetztem Wasserstoffperoxid nur eine geringe Änderung der restlichen Masse der oxidierten Organosolv-Lignine.

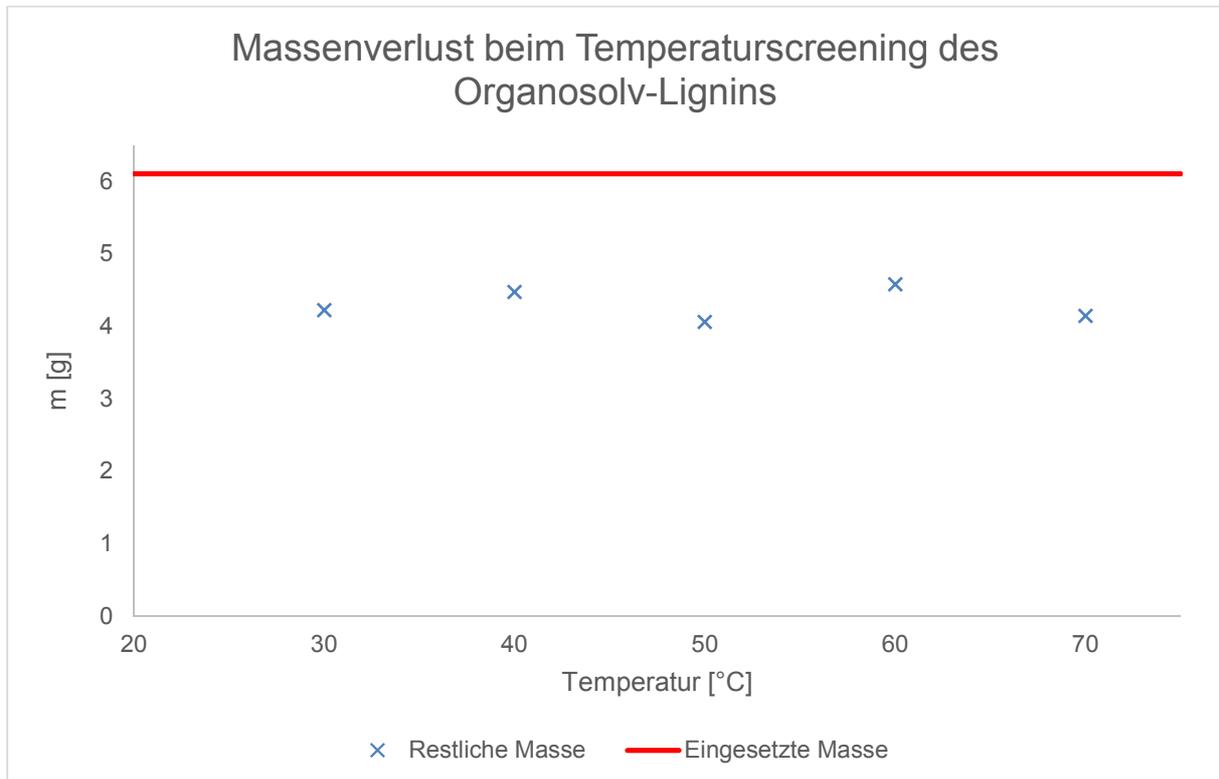


Abbildung 101: Massenverlust beim Temperaturscreening des Organosolv-Lignins

3.6.2.1. Kernresonanzspektroskopie des Organosolv-Lignins

Um zunächst einen Eindruck über die Bindungsverhältnisse des Organosolv-Lignins und deren Änderungen zu bekommen, wurden HSQC-DEPT-Spektren des Organosolv-Lignins und aller Oxidationen aufgenommen (hier aufgeführt: Oxidation bei 50 °C mit 0,08 mol·g⁻¹ H₂O₂). Im hohen Feld zeigen sich drei weitere Signale, die über die Oxidation eingeführt werden. Die Verschiebungen liegen bei $\delta = (2,42/28,99)$, $\delta = (2,49/28,8)$ und $\delta = (2,59/28,74)$. Auffällig ist, dass es sich hierbei ausschließlich um CH₂-Gruppen handelt. Die Verschiebungen lassen auf eine Doppelbindung oder einen Aromaten in Nachbarstellung schließen. In den Bereichen der chemischen Verschiebungen von $\delta = (3 - 5/50 - 110)$ sind die meisten Änderungen in den aufzufindenden Signalen zu erkennen. Die Signale der β - β' -Bindungen bei $\delta = (3,05/53,84)$, $\delta = (3,62/75,63)$ und $\delta = (4,63/85,29)$ sind im oxidierten Organosolv-Lignin nicht zu erkennen. Analog verhält es sich mit den Signalen der β -5-Bindungen bei $\delta = (3,45/56,14)$ und $\delta = (3,62/62,89)$. Es konnten im Organosolv-Lignin keine Signale für β -O-4'-Bindungen ausgemacht werden. Die Signale für CH₂-Gruppen im Bereich der Verschiebung von $\delta = (3,4 - 3,71/62,58 - 66,11)$ sprechen für die Kohlenstoffe des primären Alkohols in Zuckern. Diese Signale sind in der Analyse des oxidierten Organosolv-Lignins ebenfalls nicht zu finden. Allerdings sind tieffeldverschobene Signale für CH₂-Gruppen im Bereich von $\delta = (3,55 - 4,64/58,99 - 60,9)$ zu finden. Hierbei kann es sich um Signale von primären Alkoholen aus Zuckerzersetzungsfragmenten handeln. Beispielhaft seien hierfür aus obiger Qualifizierung die Glycerinsäure und die Threonsäure genannt. Ebenfalls auffällig ist die Tatsache, dass das Signal für die Methoxygruppen im Spektrum des oxidierten Organosolv-Lignins bei $\delta = (3,75/56,14)$ nicht auffindbar ist. Im Bereich der Signale der Aromaten und konjugiert aromatischen Systeme ($\delta = (6,46 - 7,54/103,88 - 126,38)$) zeigen sich mit $\delta = (6,46/110,64)$ C $_{\alpha}$ -H $_{\alpha}$ -Bindungen aus Enolether-Strukturelementen. Signale bei der zu erwartenden Verschiebung für Stilbene konnten nicht detektiert werden. Betrachtet man nun diesen Bereich im Spektrum des oxidierten Organosolv-Lignins, zeigen sich keine detektierten Signale (Abbildung 102). Dies bedeutet allerdings nicht, dass bereits bei diesen Oxidationsbedingungen eine vollständige Dearomatisierung stattgefunden hat. Vielmehr bedingt die steigende Heterogenität der Reaktionsmischung bei fortschreitender Oxidation, dass die einzelnen Analyten und Strukturfragmente sich unterhalb der Nachweisgrenze der genutzten Analyseverfahren befinden.

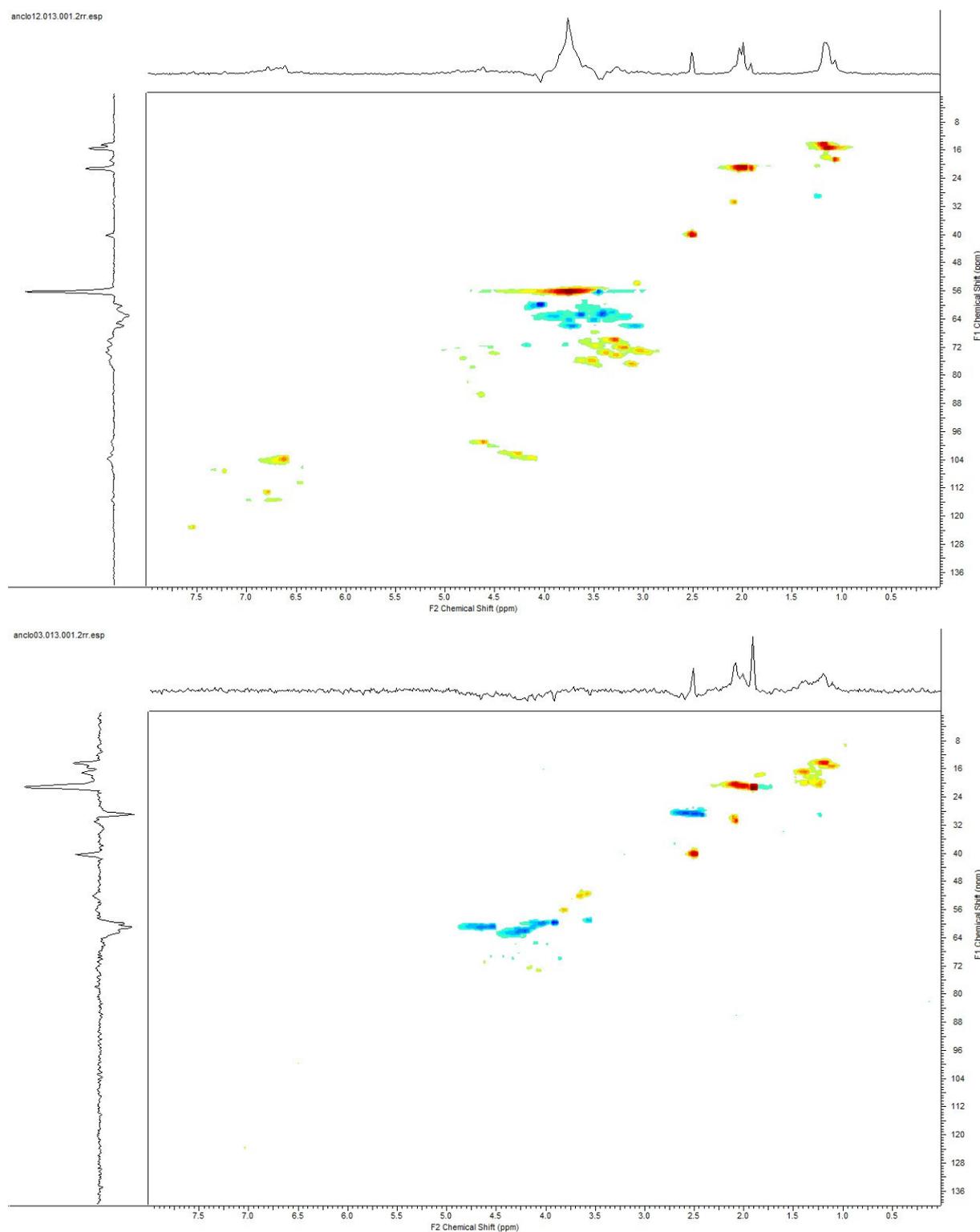


Abbildung 102: HSQC-DEPT NMR-Spektren von Organosolv-Lignin (oben) und oxidiertem Organosolv-Lignin (unten)

3.6.2.2. GC-FID und GF-TOF/MS des Organosolv-Lignins

In Analogie zur Darstellung der entsprechenden Untersuchungen des Kraft-Lignins ist im Folgenden zunächst das GC-TOF/MS des derivatisierten Organosolv-Lignins aufgeführt (Abbildung 103). In den rot markierten Bereichen finden sich mit steigender

Retention die C₅-Zucker, dann die C₆-Zucker und als letztes die C₆-Zuckerdimere. Eine explizite Qualifizierung dieser Signale ist mit der genutzten Derivatisierungsmethode nicht eindeutig möglich. Da bei der Silylierung das anomere Zentrum des Zuckers erhalten bleibt führt dies zu mehreren Peaks. Untersuchungen an Reinsubstanzen zeigten, dass silylierte Glucose und silylierte Xylose jeweils drei Peaks ausbilden. Sofern man die Zucker des Organosolv-Lignins explizit untersuchen möchte, würde sich eine Oximierung mit anschließender Acetylierung anbieten. Da die Zucker aber für die weitere Verwendung als Rohstoff zur Phenoplastherstellung keine Bedeutung haben, wurde darauf verzichtet.

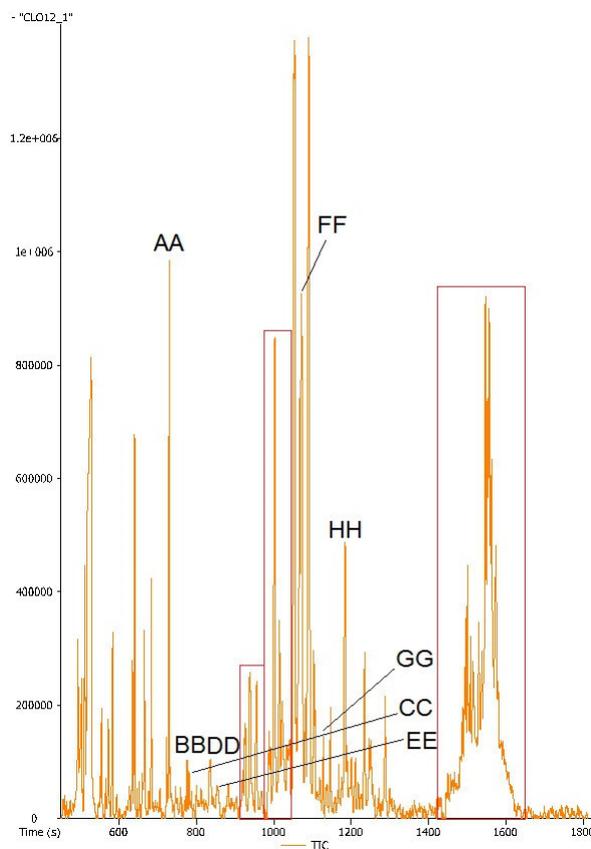


Abbildung 103: GC-TOF/MS von Organosolv-Lignin (AA: 3-Hydroxypropionsäure, BB: Fumarsäure, CC: Katechol, DD: Erythrosäure- γ -lacton, EE: Syringol, FF: Syringaldehyd, GG: 3,4-Dihydroxybenzoesäure, HH: Syringasäure)

Vergleicht man das Organosolv-Lignin-Chromatogramm mit dem Kraft-Lignin-Chromatogramm zeigt sich, dass im Organosolv-Lignin ein höherer Methoxylierungsgrad der aromatischen Systeme vorzufinden ist. Dies ist auf das genutzte Holz des jeweiligen Prozesses zurückzuführen. Im Kraft-Verfahren werden ausschließlich Nadelhölzer und in der Bioraffinerie nur Laubhölzer verwendet. Zudem zeigen sich beim Organo-

solv-Lignin C₆-Zucker und deren Dimere. Dies lässt auf eine nicht vollständige Trennung der einzelnen Holzbestandteile durch die Aufarbeitung schließen. Allerdings sind im Organosolv-Lignin keine Tallölbestandteile erkennbar. Da das zur Verfügung gestellte Organosolv-Lignin aus einer Versuchsreihe einer Miniplant stammt ist es nicht sinnvoll einen Vergleich mit literaturbekannten Daten heranzuziehen.

Im Vergleich der Chromatogramme des Organosolv-Lignins mit einem oxidierten Organosolv-Lignin (T = 50 °C, 0,08 Mol·H₂O₂ pro Gramm Trockenmasse) ist die generelle Abnahme der Peakintensitäten direkt ersichtlich. Zudem sind die Peaks der Zuckerfraktionen bei diesen Oxidationsbedingungen nicht mehr auffindbar. Die Zucker sind hier also komplett umgesetzt.

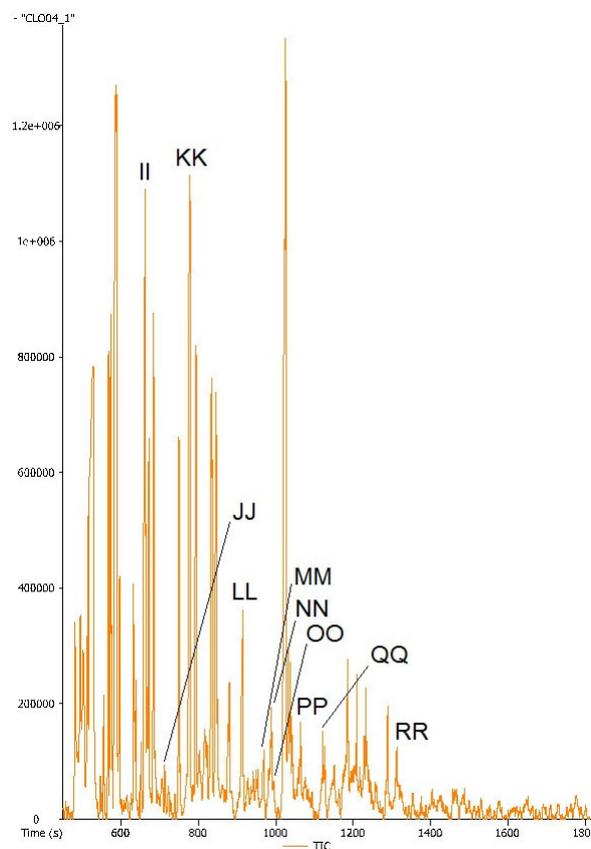


Abbildung 104: GC-TOF/MS von oxidiertem Organosolv-Lignin (II: Tiglinsäure, JJ: 2-Hexensäure, KK: Glycerinsäure, LL: Äpfelsäure, MM: Threonsäure, NN: 2-Hydroxyglutarsäure, OO: Weinsäure, PP 2-Oxotetrahydrofuran-4,5-dicarbonsäure, QQ: Terephthalsäure, RR: 4,5-Dihydroxyvaleriansäure)

Als neue Analyten sind diverse Hydroxycarbonsäuren und Dicarbonsäuren auszumachen. Auffällig ist, dass die Hydroxycarbonsäuren Glycerinsäure, Threonsäure und 4,5-Dihydroxyvaleriansäure in keiner vorhergehenden Analyse nachgewiesen werden konnten. Weder bei den Oxidationen des Kraft-Lignins, noch bei den Oxidationen der

Modellsubstrate. Dies lässt vermuten, dass diese Substanzen aus der Oxidation der C₆-Zuckerfraktionen stammen.

Um in Analogie zur Quantifizierung der Oxidationen des Kraft-Lignins eine Aussage über die Ausbeuten der Hydroxycarbonsäuren und Dicarbonsäuren treffen zu können werden für die Screenings die Analyten Milchsäure, 3-Hydroxypropionsäure, Tiglinsäure, Bernsteinsäure, Glycerinsäure, Fumarsäure, Threonsäure, 2-Hydroxyglutarsäure, Äpfelsäure, und Weinsäure betrachtet.

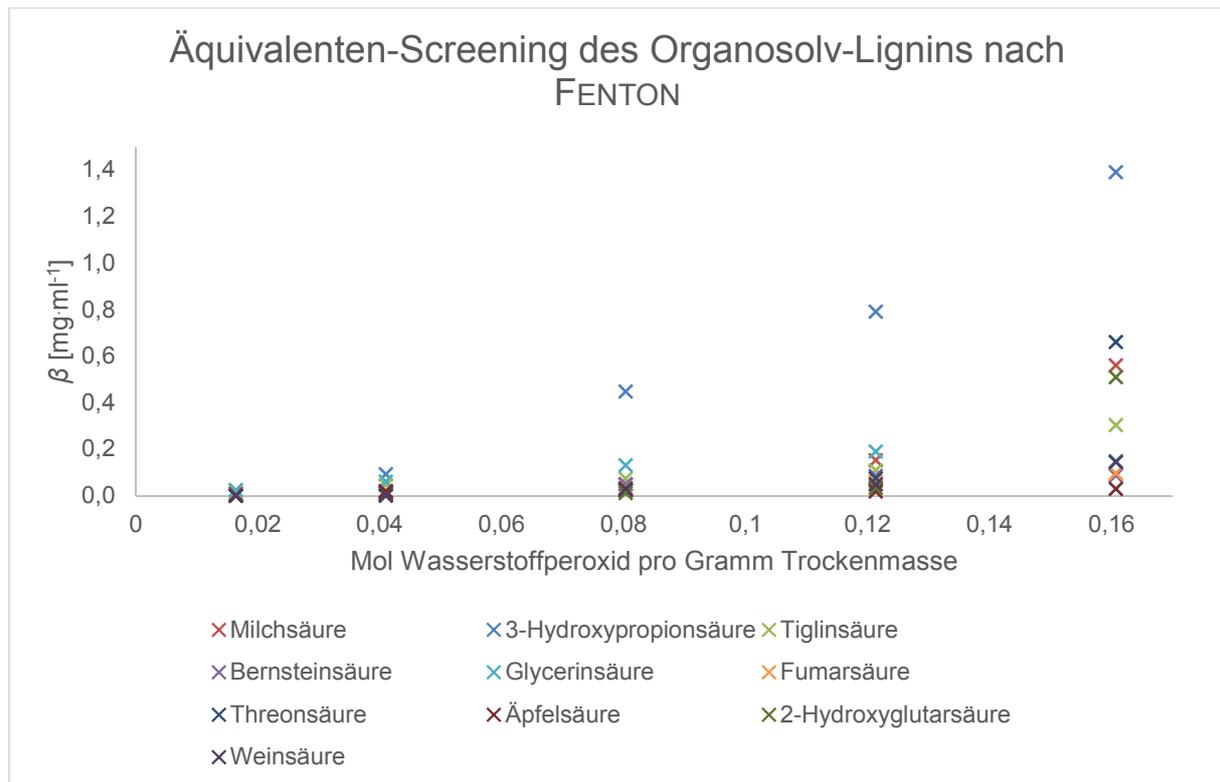


Abbildung 105: Äquivalenten-Screening der Oxidationen des Organosolv-Lignins nach FENTON

Im direkten Vergleich zu den Oxidationen des Kraft-Lignins ist ersichtlich, dass bei den Oxidationen des Organosolv-Lignins zehn statt fünf kurzkettige Oxidationsprodukte gebildet werden. Während die Bernsteinsäure und deren Derivate aus Dearomatisierungen gebildet werden und die Milchsäure und die 3-Hydroxypropionsäure Oxidationsprodukte der Propyl-Ketten der Monolignole sind, sind die Glycerinsäure und die Threonsäure Oxidationsprodukte der Zucker im Organosolv-Lignin, da diese in keiner vorhergehenden Analyse detektiert werden konnten. Im Äquivalenten-Screening (Abbildung 105) zeigt sich eine steigende Massenkonzentration für alle Analyten mit steigendem Einsatz von Wasserstoffperoxid. Die größten Massenkonzentrationen sind beim Umsatz mit 0,16 Mol Wasserstoffperoxid pro Gramm Trockenmasse zu finden. Für die vier Hauptanalyten liegen sie bei $\beta = 1,4 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ für 3-Hydroxypropionsäure,

$\beta = 0,7 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ für Threonsäure, $\beta = 0,6 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ für Milchsäure und $\beta = 0,5 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ für 2-Hydroxyglutarsäure. In Summe lässt sich bei diesen Oxidationsparametern eine Massenkonzentration von $\beta = 3,9 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ über alle quantifizierten Analyten erzielen. Dies entspricht einem Massenverhältnis von $\zeta = 0,5$. Allein die 3-Hydroxypropionsäure verfügt hier über ein Massenverhältnis von $\zeta = 0,17$.

Die Ergebnisse des Temperaturscreenings sind in Abbildung 106 zu finden. Die Reaktionstemperatur im gescreenten Bereich hat keinen großen Einfluss auf die Bildung oder den Abbau der Analyten. Die Massenverhältnisse bezogen auf die Summe aller Analyten liegen zwischen $\zeta = 0,1$ und $\zeta = 0,14$.

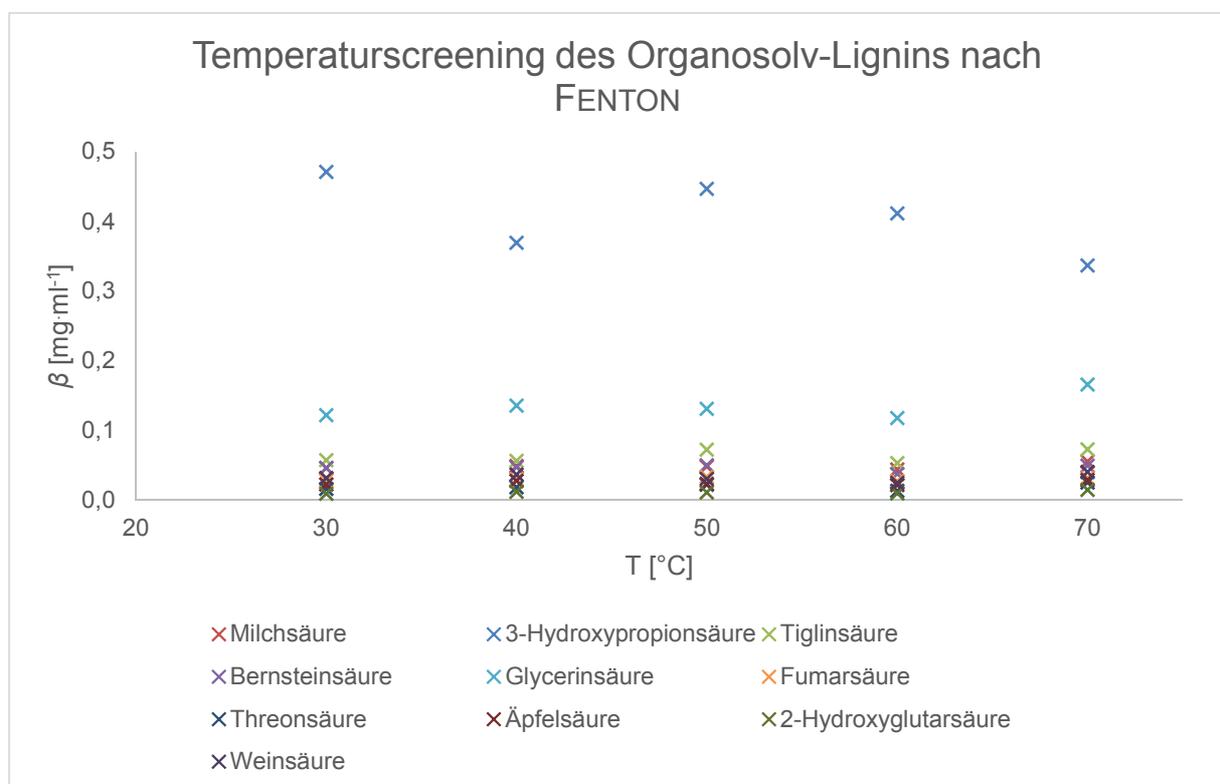


Abbildung 106: Temperaturscreening der Oxidationen des Organosolv-Lignins nach FENTON

3.6.3. Betrachtung der Oxidationen der technischen Lignine

Ein Vergleich mit bereits veröffentlichten Ergebnissen der Oxidationen technischer Lignine ist aufgrund der Heterogenität der Lignine schwierig. Die Reaktionsbedingungen sind zudem nicht deckungsgleich (vergleiche KADLA^[127], HASEGAWA^[124], SRINIVAS^[129]). Nichtsdestotrotz konnten durch die hier durchgeführten Oxidationsscreenings desodorierte Rohstoffe zur Phenoplastherstellung erzeugt werden. Die in 2.2.2 und 2.3.2 bereits erwähnten und in 3.6.1.3 und 3.6.2.2 detektierten geruchsgebenden Komponenten (die monomeren Aromaten und im Falle des Kraft-Lignins ebenfalls die kurzkettigen

gen schwefelhaltigen Substanzen) können durch die genutzten Oxidationsbedingungen vollständig aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Ebenfalls können so Nebenkomponenten der technischen Lignine, die nicht an der folgenden Polykondensation teilnehmen (wie z. B. Harzsäuren und Zucker) aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Die ablaufenden Reaktionen folgen den Erkenntnissen der Modellsubstratoxidationen und den literaturbekannten Reaktionssequenzen der Bleichprozesse (siehe 2.4). Speziell bilden sich bei den Oxidationen des Kraft-Lignins Milchsäure und Bernsteinsäure, welche bei den Oxidationen des Guajacols bzw. des Enolether-Modellsubstrates nachgewiesen wurden. Dies spricht für analoge Strukturen innerhalb des Kraft-Lignins. Die Lävulinsäure, Glycolsäure und 2-Methylbernsteinsäure konnte bei den Oxidationen der Modellsubstrate nicht nachgewiesen werden. Deren Bildung muss bei den Oxidationen des Kraft-Lignins muss also aus anderen Strukturfragmenten stammen. Bei den Untersuchungen des Vanillins, Syringaldehyds und des Syringols wurden Fumarsäure und Weinsäure als Oxidationsprodukte ausgemacht. Diese sind bei den Oxidationen des Kraft-Lignins nicht nachweisbar. Dies legt die Annahme nahe, dass analoge Strukturelemente nicht im Kraft-Lignin vorhanden sind. Beim Vergleich der Oxidationen des Organosolv-Lignins mit den entsprechenden Oxidationen der Modellsubstrate können Bernsteinsäure, Fumarsäure und Weinsäure als Oxidationsprodukte ausgemacht werden. Allein bei den Oxidationen des Vanillins ist keiner der genannten Analyten nachweisbar. Zudem konnten Milchsäure, 3-Hydroxypropionsäure, Tiglinsäure, Glycerinsäure, Threonsäure, Äpfelsäure und 2-Hydroxyglutarsäure als Oxidationsprodukte des Organosolv-Lignins detektiert werden. Diese sind entweder Produkte der Oxidationen im Organosolv-Lignin befindlichen Zucker oder der Propylketten der Monolignole. Die so gewonnenen kurzkettigen Hydroxycarbonsäuren und Dicarbonsäuren können als Plattformchemikalien dienen und als Rostentferner, Avivierungsmittel, Bleichmittel, Entkalker, Weichmacher und Polymerrohstoff Anwendungen finden. Es ist allerdings eine Balance zu finden, zwischen dem Massenverlust durch die fortschreitende Mineralisierung und der erwünschten Desodorierung. Zudem muss immer in Betracht gezogen werden, dass die gebildeten Oxidationsprodukte einfach von den oligomeren Ligninfragmenten abgetrennt werden können, um einen möglichst reinen Rohstoff für die Phenoplastherstellung zu generieren. Da die technischen Lignine aber wie bereits erwähnt sehr heterogen sind und sie in den technischen Prozessen bis dato keine große Beachtung finden, ist die Übertragbarkeit der hier gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der Ausbeuten der quantifizierten Analyten schwierig.

Die verbleibenden oligomeren Ligninfragmente besitzen aber an den aromatischen Systemen freie Reaktionszentren, die für eine Vernetzung nach 2.5 genutzt werden können.

3.7. Phenoplaste auf Basis technischer Lignine

3.7.1. Festphasenpolymerisation des Kraft-Lignins

Die nach 5.1.9 hergestellten Kraft-Lignin-Phenoplaste (Abbildung 107; hinten Rohlinge, vorne durch spanabhebende Bearbeitung hergestellte Werkstücke) zeigen keine Löslichkeit in *n*-Hexan, Aceton, Chloroform, Ethylacetat, Methanol, halbkonzentrierter und konzentrierter Salz- sowie Schwefelsäure. Ebenfalls ist in Reinstwasser eine Quellung von <0,5 % feststellbar. Allerdings sind die Polymere basenlabil. In 6 M Natronlauge und flüssigem Ammoniak werden die Polymere drucklabil und schließlich gelöst. Tests zur Brennbarkeit bedingten keine Flammannahme in der Flamme eines Bunsenbrenners (ca. 1300 °C), jedoch glühten die Werkstücke und Zersetzten sich langsam unter formaldehydartigem Geruch. Analoges Verhalten konnte in einem Porzellantiengel beobachtet werden.



Abbildung 107: Kraft-Lignin-Phenoplaste (links: Kraft-Lignin-Phenol-Phenoplast; Mitte: Kraft-Lignin-4-Ethylphenol-Phenoplast; rechts: Kraft-Lignin-Resorcin-Phenoplast)

In Abbildung 108 sind linksseitig (750 x) über alle hergestellten Werkstücke Kraft-Ligninstücke mit einer Korngröße von ca. 10 µm bis zu 0,1 mm zu erkennen. Diese sind auch unter lichtmikroskopischer Betrachtung des genutzten oxidierten, gefällten Kraft-

Lignins erkennbar. Durch diese Kraft-Ligninpartikel wird eine hohe offene Porosität bedingt, die allerdings nicht explizit bestimmt wurde. Es sind die kleineren Kraft-Ligninpartikel bei der Verbrückung der größeren Partikel behilflich, da sie Hohlräume zwischen größeren Partikeln partiell ausfüllen. Sofern bei der Zerkleinerung des oxidierten, gefällten Kraft-Lignins die Partikelgrößenverteilung enger gehalten werden könnte, wäre es möglich direkt die offene Porosität zur geschlossenen bzw. Dead-End-Porosität oder sogar bis hin zur Solidität zu variieren und damit direkten Einfluss auf die Druckfestigkeit, Härte und die Oberflächenstruktur und so auch die Haptik zu nehmen. Ein weiteres Steuerungselement wäre der Druck mit dem die Pressformen in Kontakt gebracht werden. Ein höherer Druck würde eine kompaktere Oberflächenstruktur bedingen. Im Kraft-Lignin-Resorcin-Phenoplast sind Bruchstellen erkennbar, an denen größere Partikel aus dem Polymer gebrochen sind. Auf diese Bruchstellen wird weiter unten eingegangen. Auf der rechten Seite (30000 x) der Abbildung 108 sind über alle Werkstücke Poren mit Größen bis zu 3 μm erkennbar, was die Aussage über die poröse Oberflächenstruktur bestätigt. Allerdings bedingen die geschlossenen Strukturen eine hohe Druckfestigkeit. Explizite Darstellungen der Porenstruktur sind am Beispiel des Kraft-Lignin-4-Ethylphenol-Phenoplasts weiter unten zu finden.

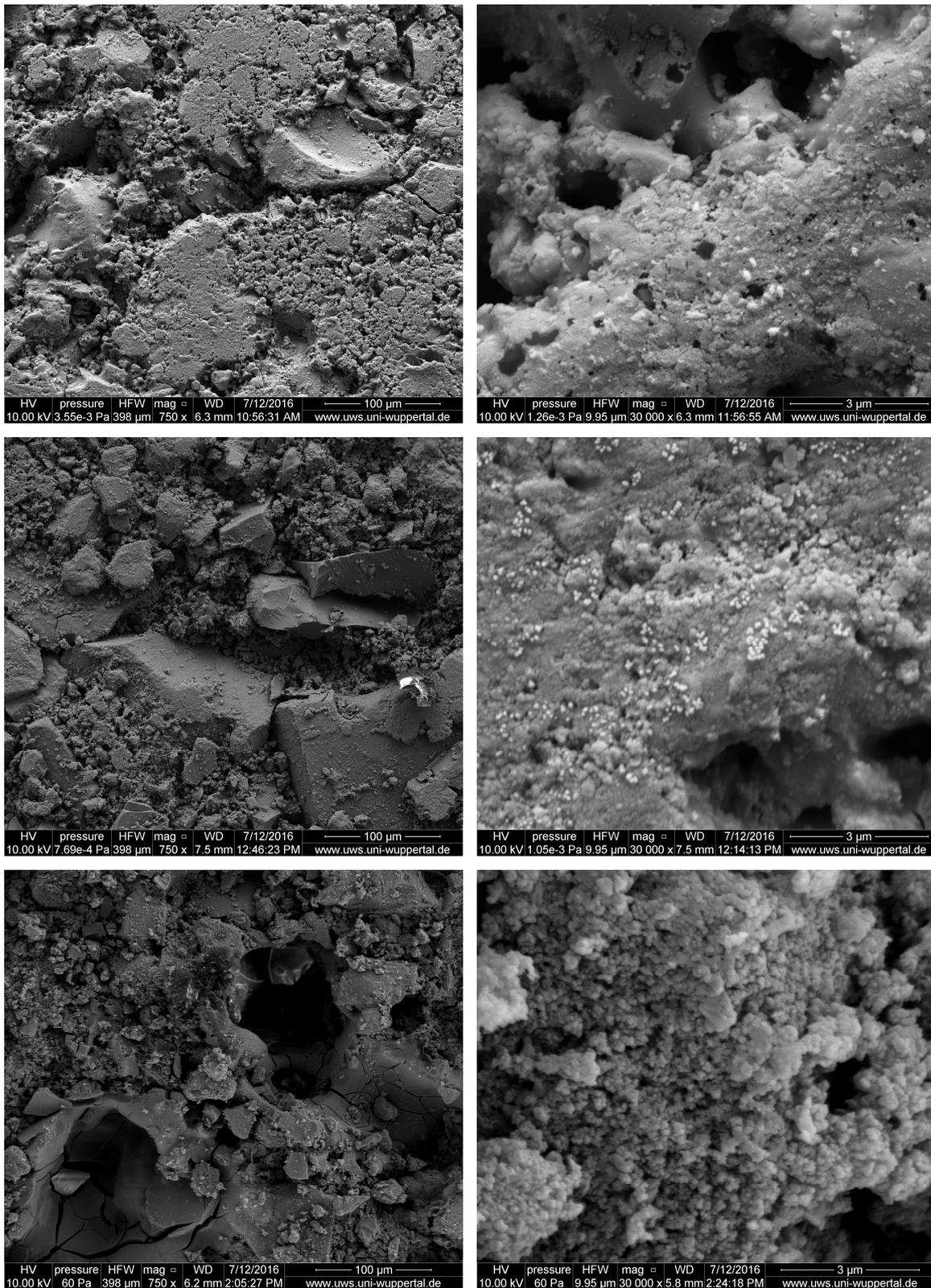


Abbildung 108: REM-Bilder der Kraft-Lignin-Polymerisate (oben: Kraft-Lignin-Phenol-Phenoplast; Mitte: Kraft-Lignin-4-Ethylphenol-Phenoplast; unten: Kraft-Lignin-Resorcin-Phenoplast; links: 750 x; rechts: 30000 x)

In Abbildung 109 ist bei 8000- & 16000-facher Vergrößerung die Struktur des Polymerisats an der Oberfläche gegeben. Diese Abbildung gibt einen Aufschluss über die

dreidimensionale Vernetzung der Kraft-Ligninpartikel und den daraus resultieren Poren. Die Kraft-Ligninpartikel scheinen das Polymerwachstum an mehreren räumlich voneinander getrennten Stellen zu bedingen (siehe weiße Pfeile), was im Zusammenschluss einzelner Partikel mündet und so das halbsynthetische Makromolekül generiert. Es lassen sich auch vereinzelt etwa 1 μm große kubische Strukturen ausmachen (siehe gelbe Pfeile), welche vermutlich aus Resten von Natriumchlorid bestehen.

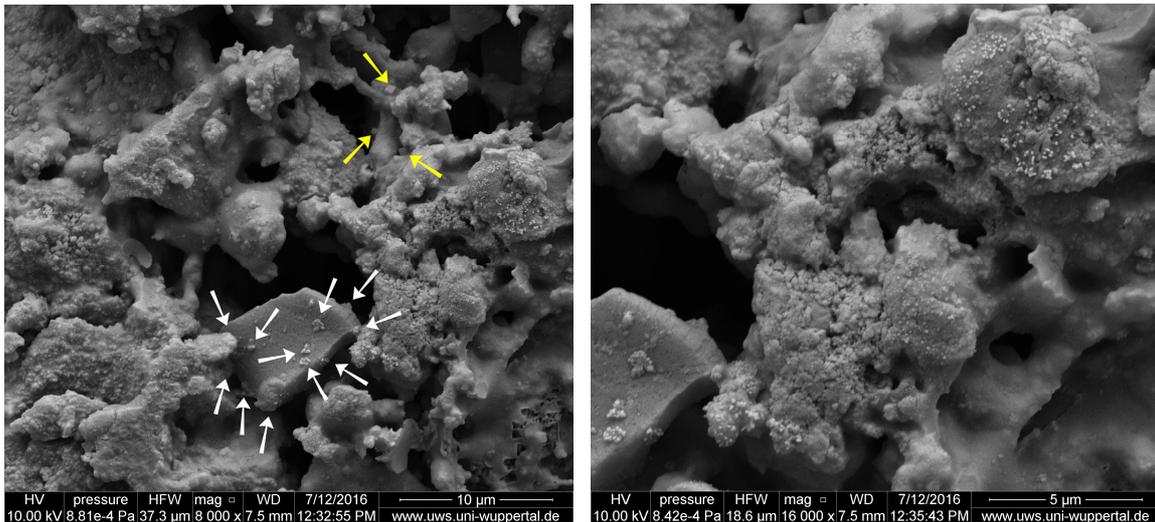


Abbildung 109: REM-Bilder eines Kraft-Lignin-4-Ethylphenol-Phenoplasts (links: 8000 x; rechts: 16000 x)

Eine Bruchfläche des Kraft-Lignin-Resorcin-Phenoplasts ist in Abbildung 110 zu finden. Hier zeigt sich deutlich die innere Struktur der Werkstücke, welche kompakt ist und keine Poren aufweist.

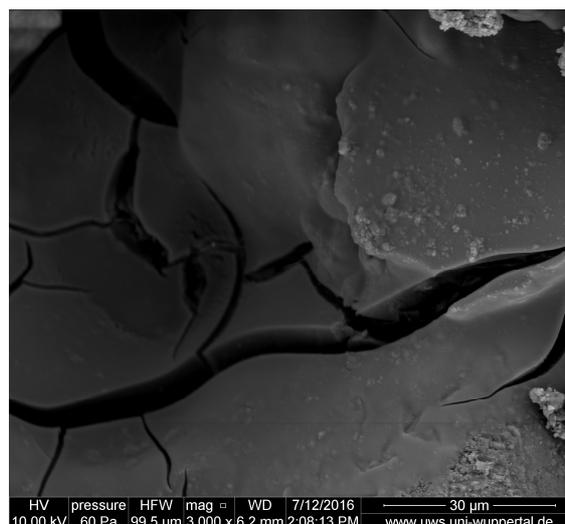


Abbildung 110: REM-Bild einer Bruchstelle eines Kraft-Lignin-Resorcin-Phenoplasts (3000 x)

Durch die Füllung der Poren haben die Probenkörper eine hohe Dichte und so lassen sich einige Eigenschaften, wie z.B. die geringe Quellung erklären. Allerdings sind auch

tiefe Bruchkanten zu erkennen, was für eine hohe Sprödigkeit spricht. Es ist ebenfalls gelungen beim Kraft-Lignin-Resorcin-Phenoplast (Abbildung 111) REM-Bilder mit den Zoomfaktoren 60000 x und 120000 x der Oberfläche aufzunehmen. Hier sind kugelförmige Strukturen in der Größen von bis zu 100 nm zu finden. Diese Nanopartikel verbinden sich untereinander zu dreidimensional vernetzten Clustern, was die Annahme bestätigt, dass über das genutzte Verfahren zur Herstellung der Werkstücke dreidimensional verknüpfte Polymere entstehen, die an der Oberfläche Poren mit der sehr geringen Größe von 50 nm aufweisen (siehe Pfeile).

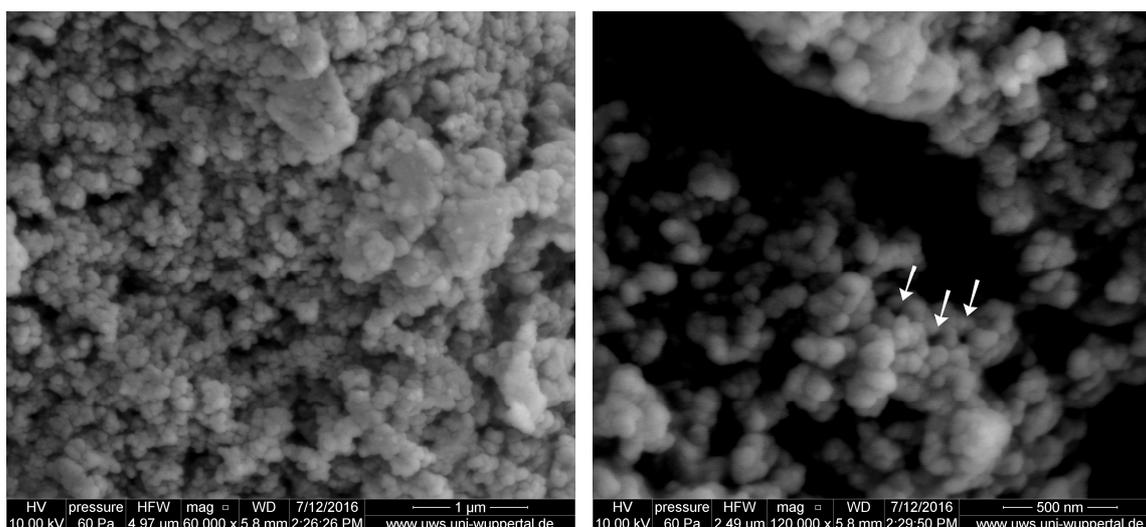


Abbildung 111: REM-Bilder eines Kraft-Lignin-Resorcin-Phenoplasts (links: 60000 x; rechts: 120000 x)

3.7.2. Festphasenpolymerisation des Organosolv-Lignins

Bei den nach 5.1.9 hergestellten Organosolv-Lignin-Phenoplasten zeigen sich ein analoge Löslichkeitsverhalten zu den Kraft-Lignin-Phenoplasten. Es besteht keine Löslichkeit in *n*-Hexan, Aceton, Chloroform, Ethylacetat, Methanol, halbkonzentrierter und konzentrierter Salz- sowie Schwefelsäure. Die Quellung in Reinstwasser ist ebenfalls nahezu identisch mit <0,5 %. Die Polymere sind ebenfalls basenlabil in 6 M Natronlauge und flüssigem Ammoniak. Tests zur Brennbarkeit zeigten analoges Verhalten zu den Kraft-Lignin-Phenoplasten. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 112 Organosolv-Lignin-Phenoplaste zu sehen.



Abbildung 112: Organosolv-Lignin-Phenoplaste (links: Organosolv-Lignin-Phenol-Phenoplast; Mitte: Organosolv-Lignin-4-Ethylphenol-Phenoplast; rechts: Organosolv-Lignin-Resorcin-Phenoplast)

Die Korngrößen des Organosolv-Lignins der in Abbildung 113 linksseitig (1000 x) aufgeführten Werkstücke sind 10 μm bis zu 0,1 mm. Zudem sind in allen Werkstücken Holzschnitzel mit Korngrößen bis zu 50 μm zu erkennen. Diese heben sich farblich deutlich von den Phenoplasten ab. Durch lichtmikroskopische Betrachtung des Organosolv-Lignins und des oxidierten Organosolv-Lignins sind diese Holzschnitzel ebenfalls zu beobachten. Im Gegensatz zum genutzten Kraft-Lignin ist im Organosolv-Lignin Holz zu sehen und damit mit natürlichem Lignin, Hemicellulose und Cellulose versetzt. Die Oberflächenstruktur der Organosolv-Lignin-Phenoplaste zeigt in analoger Weise zu den Kraft-Lignin-Phenoplasten eine hohe offene Porosität. Dies wird vermutlich auf die Fertigung zurückzuführen sein. Sofern die Polymerisation bei erhöhtem Druck durchgeführt werden kann, wird die offene Porosität direkt beeinflussbar sein. Zudem kann die Porosität durch die Porengröße des genutzten Rohstoffes beeinflusst werden. Über die Variation der Werkstoffe hin zur Solidität wäre die Druckfestigkeit und Härte sowie die Oberflächenstruktur und damit die Haptik der Werkstücke direkt beeinflussbar. Die kleineren Organosolv-Ligninpartikel finden sich vermehrt in den Zwischenräumen zwischen den größeren Organosolv-Ligninpartikeln und bedingen so mit den binären Vernetzern die dreidimensionale Polymerisation der Werkstücke. In Abbildung 113 sind rechts (16000 x) beim Organosolv-Lignin-Phenol-Phenoplast (oben) Holzpartikel zu erkennen. Diese zeigen Korngrößen von $<1 \mu\text{m}$. Unterhalb der Holzpartikel ist ein Organosolv-Ligninpartikel zu sehen. Auf dessen nahezu ebener Oberfläche lässt sich die beginnende Polymerisation analog den Kraft-Lignin-Phenoplasten beobachten.

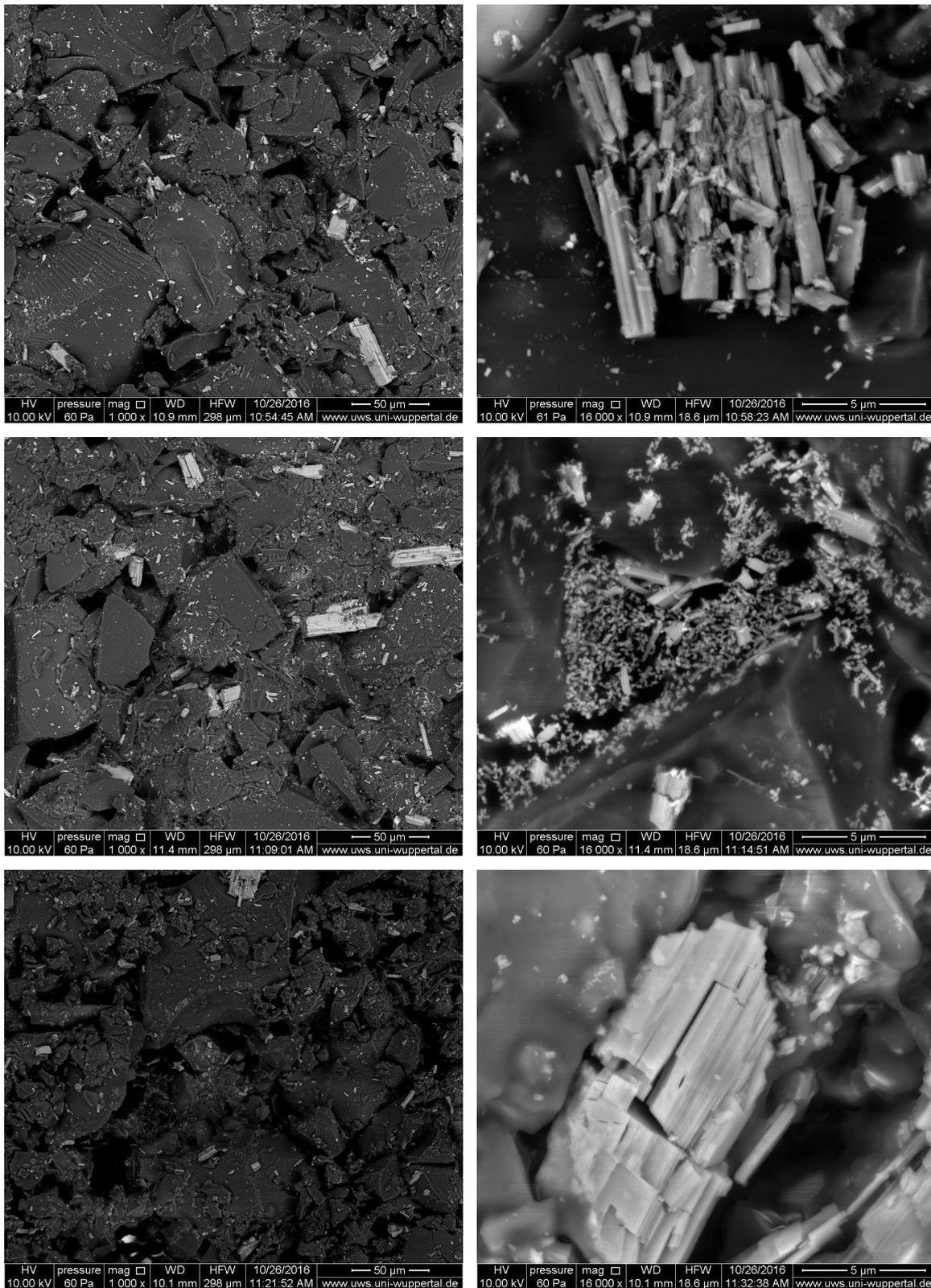


Abbildung 113: REM-Bilder der Organosolv-Lignin-Polymerisate (oben: Organosolv-Lignin-Phenol-Phenoplast; Mitte: Organosolv-Lignin-4-Ethylphenol-Phenoplast; unten: Organosolv-Lignin-Resorcin-Phenoplast; links: 1000 x; rechts: 16000 x)

In Abbildung 113 rechts, Mitte ist eine Pore des Organosolv-Lignin-4-Ethylphenol-Phenoplasts gezeigt. In dieser Tiefendarstellung ist die fortschreitende Polymerisation,

ausgehend von Organosolv-Lignin- und Holzpartikeln zu sehen. An multiplen Stellen innerhalb der Pore und den darin befindlichen Holzpartikeln beginnen Polymerisationsreaktionen, die schlussendlich zur vollständigen Füllung der Pore führen werden. Dies ist der ausschlaggebende Punkt für die mechanischen Eigenschaften der Werkstücke. Die dreidimensionale Vernetzung an multiplen Stellen der einzelnen Partikel mit benachbarten Partikeln bedingt eine hohe Druckfestigkeit und Härte, allerdings auch eine hohe Sprödigkeit. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass hier auf den Holzpartikeln die Anzeichen der beginnenden Polymerisation zu finden sind. Dies spricht für die Anwendungen der Phenoplaste als Prozesswerkstoffe zum Kleben von Hölzern und als Verbundwerkstoffe (speziell Faserverbundwerkstoffe und Schichtverbundwerkstoffe) mit Aromaten tragenden Materialien. Rechts unten in Abbildung 113 ist ein Organosolv-Lignin-Resorcin-Polymerisat mit einer 16000-fachen Vergrößerung aufgeführt. Hier ist der partielle Einbau an multiplen Stellen eines 10 μm großen Holzpartikels in das Polymergeflecht sehr gut erkennbar. Dies bestätigt die Annahme, dass die genutzten Polymerisationsmischungen des Organosolv-Lignins (und auch des Kraft-Lignins) als Prozesswerkstoff zur Herstellung von Verbundwerkstoffen genutzt werden können.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Anhand von Oxidationsreaktionen wurde hier die Nutzbarmachung von technischen Ligninen als Rohstoff für die Herstellung von desodorierten Phenoplasten sowie die Nutzung in der Phenoplastherstellung untersucht. Ebenso wurden durch die Desodorierung wertvolle multifunktionale Substanzen hergestellt, die als Polymerbausteine dienen können. Die gewonnenen Erkenntnisse der Oxidationen von monomeren und dimeren aromatischen Modellsubstraten wurden auf die Oxidationen der technischen Lignine übertragen. Durch die genutzten Analysemethoden konnte ein Einblick in die niedermolekulare Zusammensetzung und die Struktureinheiten der technischen Lignine und deren Änderung bei den Oxidationen gewonnen werden. Die Oxidation mit Wasserstoffperoxid stellte sich als erfolgreiches Verfahren dar um geruchsgebende Komponenten und Inhaltsstoffe, die negative Auswirkungen auf die Phenoplastherstellung haben, aus den technischen Ligninen zu entfernen. Bei der anschließenden Herstellung der Phenoplaste konnte die Syntheseverleistung der Natur inklusive der strukturellen Änderung des Lignins durch das Kraft-Verfahren bzw. die Bioraffinerie effizient und elegant ausgenutzt werden, um ein Wertprodukt mit exzellenten chemischen und mechanischen Eigenschaften und damit einer Vielzahl an möglichen Anwendungen zu generieren.

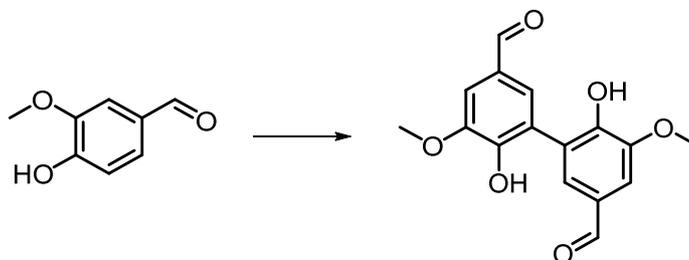
Aus technischer Sicht konnten Durchführungen gefunden werden, die es ermöglichen desodorierte Phenoplaste auf der Basis technischer Lignine unter Zuhilfenahme eines dualen Vernetzers mit einem Masseanteil von (78 – 82) % an oxidiertem, gefällten Kraft-Lignin bzw. oxidiertem Organosolv-Lignin herzustellen. Zudem können so 3,6 kg an Hydroxy- und Dicarbonsäuren beim Kraft-Lignin und 9,4 kg beim Organosolv-Lignin pro eingesetzter Tonne technischer Lignine erhalten werden. Es wäre auf diesem Wege möglich aus einer Tonne Schwarzlauge (60 kg Trockenmasse an Rückstand nach der pH 2-Fällung) 41 kg Kraft-Lignin-Phenoplaste zu generieren. Aus einer Tonne Organosolv-Lignin (65 kg Trockenmasse) können 42,5 kg Organosolv-Lignin-Phenoplaste gefertigt werden. Verbesserungspotential bietet dieser Ansatz in mehreren Bereichen. Bei der Oxidation könnte gegebenenfalls weniger H_2O_2 genutzt werden, um so die Ausbeute des Rückstandes nach der pH 2-Fällung beim Kraft-Lignin zu erhöhen. Die Oxidation des Organosolv-Lignins kann ebenso optimiert werden. Es muss dabei aber eine ausreichende Desodorierung des verbleibenden Lignins gegeben sein. Die zur Fällung genutzte Salzsäure kann ebenfalls substituiert werden. Bei

der Phenoplastherstellung kann über eine verbesserte Verfahrensführung der Anteil des dualen Vernetzers und über die Zugabe von Faserstoffen, Additiven oder Weichmachern die mechanischen Eigenschaften und der Herstellungspreis der desodorierten Phenoplaste variiert werden. Zudem bestehen die Möglichkeiten der spanabhenden Oberflächenbearbeitung zur Variation der Haptik und die Lackierung der Oberfläche zur Veredlung der Phenoplaste. Des Weiteren könnte die potentielle Anwendung der Phenoplaste als Prozesswerkstoff explizit untersucht werden. Die Aufarbeitung und Verwendung der gewonnen kurzkettigen Hydroxy- und Dicarbonsäuren lag nicht im Fokus dieser Arbeit, kann aber ebenfalls Gegenstand von Optimierungen werden. Es könnten über eine geeignete Verfahrensführung durch Polykondensationen Polyester oder Polyamide auf Basis nachwachsender Rohstoffe hergestellt werden. Der hier genutzte Ansatz bietet also eine Vielzahl der möglichen Nutzbarmachungen technischer Lignine. Allen untersuchten und potentiellen Anwendungen ist gemein, dass so effizient und kostengünstig Güter hergestellt werden können. Hier ist besonders zu beachten, dass die potentiellen Werte dieser Güter über den Erträgen der Subvention der Verbrennung im Falle des Kraft-Lignins in Deutschland liegen können. Um dieses Wertschöpfungspotential nutzen zu können müssen die genutzten technischen Lignine einer Qualitätskontrolle unterliegen. Es ist beim Kraft-Verfahren derzeit so, dass das Kraft-Lignin nicht analysiert wird. Dies ist für die geplante Verbrennung auch nicht nötig. Sofern das Kraft-Lignin aber für die hier beschriebenen Anwendungen genutzt werden soll, bedarf es einer möglichst gleichbleibenden Qualität. So ist es ratsam eine online oder inline Analysemethode beim Kraft-Prozess zu implementieren, die nicht nur die Qualität des Zellstoffes sondern auch die des Kraft-Lignins darstellen kann. Dies gilt in analoger Weise für das Organosolv-Verfahren der Lignocellulose-Bioraffinerie.

5. Experimenteller Teil

5.1. Versuchsdurchführungen

5.1.1. Dehydrodivanillin



Vanillin

152,15 g·mol⁻¹

Dehydrodivanillin

302,28 g·mol⁻¹

Die Synthese des Dehydrodivanillin erfolgt strikt nach ELBS und LERCH.^[138] Aus einer Ansatzgröße von 100 mmol (15,2 g) Vanillin kann eine Ausbeute von 49 % (40 mmol; 12,1 g) Dehydrodivanillin (farbloser Feststoff) erhalten werden.

[IUPAC: 3-(5-Formyl-2-hydroxy-3-methoxyphenyl)-4-hydroxy-5-methoxybenzaldehyd]

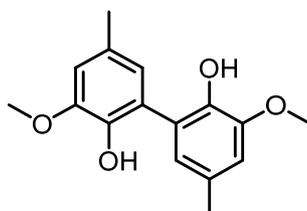
¹H NMR (600 MHz, DMSO-D₆): δ [ppm] 3,93 (OCH₃, s, 6 H), 7,43 (Ar-H, m, 4 H), 9,81 (CHO, s, 2 H).

¹³C{¹H} NMR (600 MHz, DMSO-D₆): δ [ppm] 56,01, 109,19, 124,55, 127,73, 128,09, 148,14, 150,41, 191,08.

5.1.2. Dehydrodikresol

Das Dehydrodikresol (farbloser Feststoff) wurde von Prof. Dr. MOHR der Bergischen Universität Wuppertal zur Verfügung gestellt.

[IUPAC: 3,3'-Dimethoxy-5,5'-dimethyl-(1,1'-biphenyl)-2,2'-diol]



Dehydrodikresol

274,32 g·mol⁻¹

^1H NMR (400 MHz, Aceton- D_6): δ [ppm] 2,28 (2 Ar- CH_3 , s, 6 H), 3,85 (2 OCH_3 , s, 6 H), 6,68 (2 Ar-H, dd, 2 H, $J = 2$ Hz, $J = 0,8$ Hz), 6,78 (2 Ar-H, d, 2 H, $J = 2$ Hz), 7,25 (2 OH, s, 2 H).

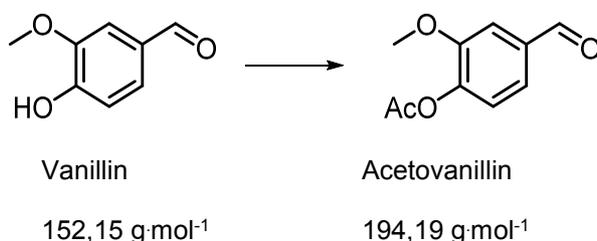
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (400 MHz, Aceton- D_6): δ [ppm] 11,27, 46,57, 102,51, 114,65, 116,60, 119,28, 132,50, 138,77.

HRMS (ESI_{pos}): m/z berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Na}^+$: 297,1097 [$\text{M}+\text{Na}^+$]; gefunden: 297,1094.

HRMS (ESI_{neg}): m/z berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_4^-$: 273,1132 [$\text{M}-\text{H}^-$]; gefunden: 273,1119.

5.1.3. Enolether-Modellsubstrat

5.1.3.1. Acetylierung des Vanillins



Die genutzte Synthese des Acetovanillins ist von TAKAYA veröffentlicht worden.^[139] Aus einer Ansatzgröße von 60 mmol (9,1 g) Vanillin kann eine quantitative Ausbeute von 60 mmol (11,6 g) Acetovanillin (farbloser Feststoff) synthetisiert werden.

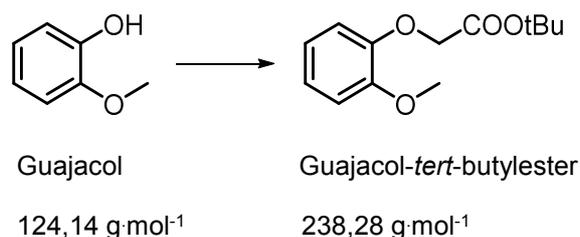
[IUPAC: 3-Methoxy-4-acetyloxybenzaldehyd]

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] 2,32 ($\text{CH}_3\text{-COO}$, s, 3 H), 3,87 (OCH_3), 7,2 (Ar-H, d, 1 H, $J = 7,9$ Hz), 7,45 (Ar-H, dd, 1 H, $J = 1,9$ Hz, $J = 7,9$ Hz), 7,48 (Ar-H, d, 1 H, $J = 1,9$ Hz), 9,92 (CHO, s, 1 H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] 20,55, 56,05, 110,97, 123,41, 124,56, 135,26, 144,95, 151,98, 168,27, 190,98.

HRMS (ESI_{pos}): m/z berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Na}^+$: 217,0471 [$\text{M}+\text{Na}^+$]; gefunden: 217,0462.

5.1.3.2. WILLIAMSON-Ethersynthese des Guajacols



Dieses Zwischenprodukt kann nach einer leicht modifizierten Synthese von HANSON und SILKS synthetisiert werden.^[140]

65 mmol (9 g) K₂CO₃ werden in Aceton vorgelegt und zum Rückfluss erhitzt. Dann erfolgt die tropfenweise Zugabe von 65 mmol (9,5 ml) *tert*-Butylbromoacetat und 60 mmol (6,6 ml) Guajacol. Die Reaktionsmischung wird für 2 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung und Filtration werden die Lösungsmittel des Filtrates evaporiert. Der verbliebene Rückstand wird zu Kristallisation mit 5 ml *n*-Hexan versetzt und für 12 h auf -15 °C gekühlt. Die Kristalle werden filtriert, mit 2 · 10 ml *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es werden 93 % (60 mmol; 14,4 g) des Guajacol-*tert*-butylesters (farbloser Feststoff) erhalten.

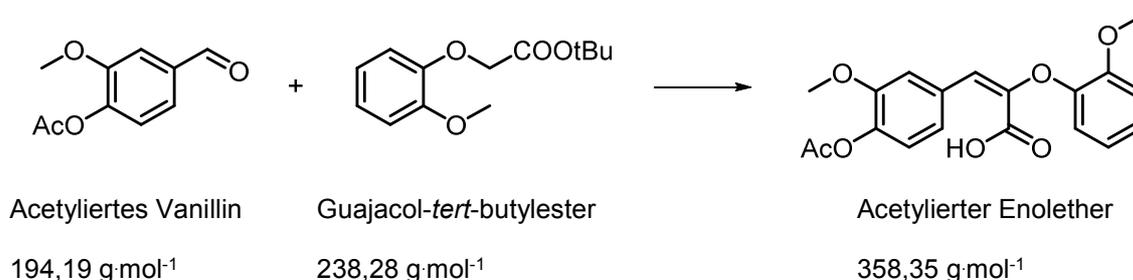
[IUPAC: 2-(2-Methoxyphenoxy)-essigsäure-*tert*-butylester]

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] 1,48 (C(CH₃)₃, s, 9 H), 3,88 (OCH₃, s, 3 H), 4,59 (CH₂, s, 2 H), (6,85 – 6,98) (Ar-H, m, 4 H).

¹³C{¹H} NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] 27,94, 55,81, 66,57, 81,99, 112,08, 113,87, 120,58, 122,05, 149,51, 167,96.

HRMS (ESI_{pos}): *m/z* berechnet für C₁₃H₁₈O₄Na⁺: 261,1075 [M+Na⁺]; gefunden: 261,1076.

5.1.3.3. KNOEVENAGEL-Reaktion zum acetylierten Enolether



Basierend auf den Ausarbeitungen von GIERER^[141] kann der acetylierte Enolether wie folgt synthetisiert werden. 10,4 mmol (2,02 g) des acetylierten Vanillins, 8 mmol (1,92 g) des Guajacol-*tert*-butylesters und 17,2 mmol (2,4 ml) Triethylamin werden in

22 ml Essigsäureanhydrid für 24 h zum Rückfluss erhitzt. Dann wird überschüssiges Essigsäureanhydrid und Triethylamin destilliert und der Rückstand mit Reinstwasser gewaschen. Zur Kristallisation wird der Rückstand mit wenig Toluol/*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1:1,25 versetzt. Nach Evaporation der Waschwässer wird deren Rückstand ebenfalls mit dem genannten Kristallisationsmedium zur Generierung weiterer Rohprodukte versetzt. Abschließend erfolgt eine Rekristallation der vereinigten Rohprodukte aus Ethanol und erhält 41 % (3,3 mmol, 1,2 g) der E- und Z-Isomere des acetylierten Enolethers (farbloser Feststoff) in einem Verhältnis von etwa 1:1.

[IUPAC: 3-(4-Acetoxy-3-methoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)-acrylsäure]

E-Isomer:

¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] 2,26 (CH₃-COO, s, 3 H), 3,82 (2 OCH₃, s, 6 H), 6,56, (CH, s, 1 H), 7,11 (Ar-H, d, 2 H, *J* = 8,3 Hz), 7,26 (Ar-H, dd, 2 H, *J* = 8,3 Hz, *J* = 1,9 Hz), 7,47 (Ar-H, d, 2 H, *J* = 1,9 Hz), 7,56 (Ar-H, s, 1 H), 12,42 (COOH, s, 1 H).

Z-Isomer:

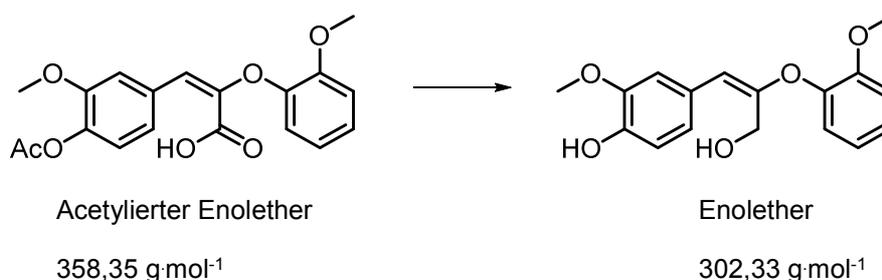
¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] 2,26 (CH₃-COO, s, 3 H), 3,82 (2 OCH₃, s, 6 H), 6,59, (CH, s, 1 H), 7,11 (Ar-H, d, 2 H, *J* = 8,3 Hz), 7,26 (Ar-H, dd, 2 H, *J* = 8,3 Hz, *J* = 1,9 Hz), 7,48 (Ar-H, d, 2 H, *J* = 1,9 Hz), 7,59 (Ar-H, s, 1 H), 12,42 (COOH, s, 1 H).

¹³C{¹H} NMR (600 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] 20,36, 55,96, 111,85, 119,53, 121,26, 123,15, 128,51, 129,21, 129,8, 132,78, 133,23, 140,79, 143,26, 151,13, 167,52, 168,36.

HRMS (ESI_{pos}): *m/z* berechnet für C₁₉H₁₈O₇Na⁺: 381,0945 [M+Na⁺]; gefunden: 381,0946.

HRMS (ESI_{neg}): *m/z* berechnet für C₁₉H₁₇O₇⁻: 357,0980 [M-H⁻]; gefunden: 357,0959.

5.1.3.4. Reduktion zur Herstellung des Enolether-Modellsubstrates



Die Reduktion zur Synthese des Enolether-Modellsubstrates kann bei GIERER gefunden werden.^[141] Statt sieben werden jedoch 9,2 Äq. Lithiumaluminiumhydrid genutzt.

Mit einem Ansatz von 1,1 mmol (0,38 g) des acetylierten Enolethers können so 85 % (0,94 mmol, 282 mg) der E- & Z-Isomere des Enolether-Modellsubstrates (schwarzer Feststoff) im Verhältnis von etwa 1:1 erhalten werden.

[IUPAC: 4,4'-(3-Hydroxyprop-1-ene-1,2-diyl)bis(2-methoxyphenol)]

E-Isomer:

¹H NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] 3,81 (CH₂OH, s, 2 H), 3,93 (2 OCH₃, s, 6 H), 6,39 (CH=C, s, 1 H), 6,87 (Ar-H, d, 2 H, *J* = 8,3 Hz), 7,14 (Ar-H, dd, 2 H, *J* = 8,3 Hz, *J* = 1,9 Hz), 7,33 (Ar-H, d, 2 H, *J* = 1,9 Hz), 7,59 (Ar-H, s, 1 H).

¹H¹³C-HSQC (600 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] (3,81/55,88), (3,93/56,1), (6,39/115,66), (6,88/115,66), (7,14/123,55), (7,33/111,1), (7,59/145,66).

Z-Isomer:

¹H NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] 1,96 (CH₂OH, s, 2 H), 3,93 (2 OCH₃, s, 6 H), 6,36 (CH=C, s, 1 H), 6,87 (Ar-H, d, 2 H, *J* = 8,3 Hz), 7,14 (Ar-H, dd, 2 H, *J* = 8,3 Hz, *J* = 1,9 Hz), 7,33 (Ar-H, d, 2 H, *J* = 1,9 Hz), 7,61 (Ar-H, s, 1 H).

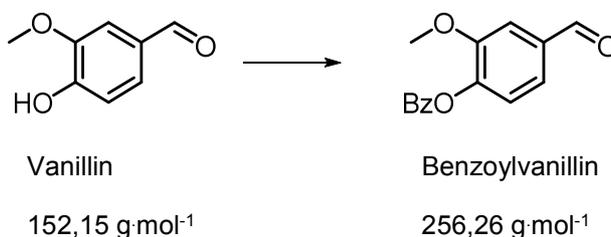
¹H¹³C-HSQC (600 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] (3,81/55,88), (3,93/56,1), (6,37/115,64), (6,88/115,66), (7,14/123,55), (7,33/111,1), (7,62/145,68).

¹³C{¹H} NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] 57,05, 112,07, 116,67, 116,72, 124,53, 128,24, 129,72, 130,45, 146,63, 149,43, 150,64.

HRMS (ESI_{neg}): *m/z* berechnet für C₁₈H₁₉O₇⁻: 347,0956 [M+HCOOH-H⁻]; gefunden: 347,0958.

5.1.4. Stilben-Modellsubstrat

5.1.4.1. Benzoylierung des Vanillins



Die Benzoylierung des Vanillins kann direkt nach CLAISEN durchgeführt werden.^[142] Bei einer Ansatzgröße von 60 mmol (10 g) des Vanillins können 93 % (56 mmol, 14,4 g) des Benzoylvanillins (farbloser Feststoff) hergestellt werden.

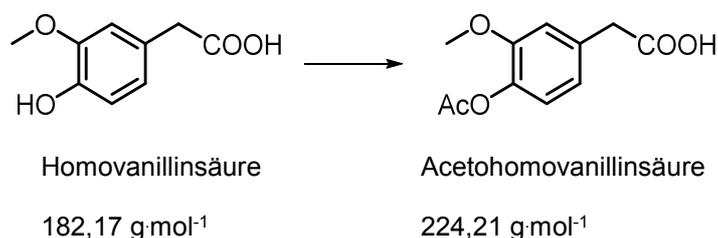
[IUPAC: 3-Methoxy-4-benzoyloxybenzaldehyd]

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] 3,89 (OCH_3 , s, 3 H), 7,36 (Ar-H, d, 1 H, $J = 8,1$ Hz), (7,51 – 7,68) (Ar-H, m, 5 H), (8,23 – 8,24) (Ar-H, m, 2 H), 9,96 (CHO, s, 1 H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] 56,0, 110,89, 123,48, 124,56, 128,54, 128,77, 130,26, 133,71, 135,19, 145,13, 152,11, 164,01, 190,92.

HRMS (ESI_{pos}): m/z berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Na}^+$: 279,0628 [$\text{M}+\text{HCOOH}-\text{H}$]; gefunden: 279,0622.

5.1.4.2. Acetylierung der Homovanillinsäure



Die Synthesevorschrift zur Acetylierung der Homovanillinsäure kann bei McDONNELL eingesehen werden.^[143] Aus einem Einsatz von 12 mmol (2,2 g) Homovanillinsäure kann das Produkt Acetohomovanillinsäure quantitativ (12 mmol, 2,7 g) (farbloser Feststoff) dargestellt werden.

[IUPAC: 4-(Acetyloxy)-3-methoxy-benzolessigsäure]

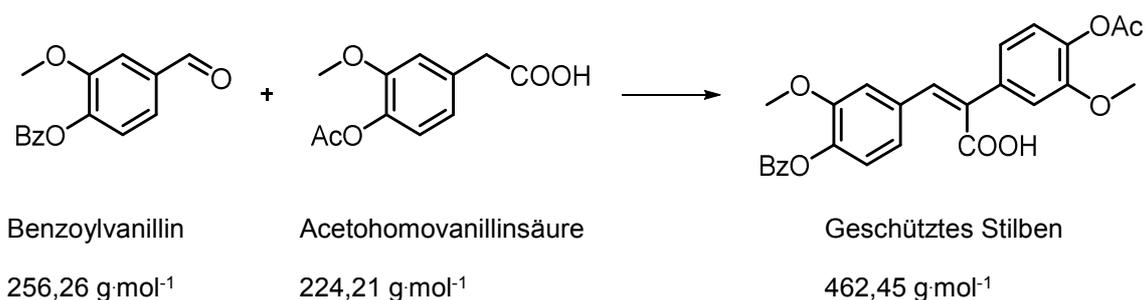
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] 2,31 ($\text{CH}_3\text{-COO}$, s, 3 H), 3,63 ($\text{CH}_2\text{-COO}$, s, 2 H), 3,83 (OCH_3 , s, 3 H), 6,88 (Ar-H, dd, 1H, $J = 1,9$ Hz, $J = 7,9$ Hz), 6,92 (Ar-H, d, 1H, $J = 1,9$ Hz), 6,99 (Ar-H, d, 1H, $J = 7,9$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] 20,76, 41,02, 56,04, 113,74, 121,8, 122,82, 132,173, 139,22, 151,2, 169,22, 177,37.

HRMS (ESI_{pos}): m/z berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5^-$: 247,0577 [$\text{M}+\text{Na}^+$]; gefunden: 247,0573.

HRMS (ESI_{neg}): m/z berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5^-$: 223,0612 [$\text{M}-\text{H}^-$]; gefunden: 223,0610.

5.1.4.3. KNOEVENAGEL-Kondensation zum geschützten Stilben



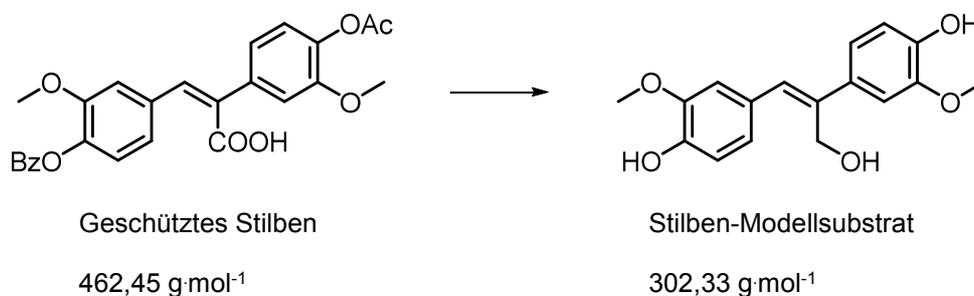
Die Kondensation des Benzoylvanillins und der Acetohomovanillinsäure wird in analoger Weise zu GIERER durchgeführt, wobei die Reaktionszeit von 45 min auf 2 h erhöht wird.^[141] Aus 2 mmol (0,5 g) Acetohomovanillinsäure und 2,6 mmol (0,73 g) Benzoylvanillin können so 84 % (1,7 mmol, 0,8 g) des geschütztem Stilbens (brauner Feststoff) synthetisiert werden.

[IUPAC: 4-(Acetyloxy)- α -((4-(benzoyloxy)-3-methoxyphenyl)methyl)-3-methoxybenzolessigsäure]

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] 2,27 (CH₃-COO, s, 3 H), 3,39 (OCH₃, s, 3 H), 3,73 (OCH₃, s, 3 H), 6,74 (Ar-CH=C, s 1 H), 6,81 (Ar-H, d, 1 H, $J = 7,3$ Hz), 6,98 (Ar-H, d, 1 H, $J = 7,8$ Hz), 7,01 (Ar-H, s, 1H), 7,14 (Ar-H, d, 1 H, $J = 7,8$ Hz), 7,18 (Ar-H, d, 1 H, $J = 8,3$ Hz), 7,59 (Ar-H, m, 2 H), 7,74 (Ar-H, m, 1 H), 7,81 (Ar-H, s, 1 H), 8,08 (Ar-H, d, 2 H, $J = 7,3$ Hz), 12,77 (COOH, s, 1 H).

¹³C{¹H} NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] 20,35, 55,21, 55,95, 113,31, 113,99, 116,09, 121,63, 122,94, 123,11, 124,08, 128,39, 128,97, 129,77, 132,8, 133,22, 134,07, 134,09, 135,07, 138,45, 138,85, 139,89, 150,26, 151,09, 163,73, 168,06, 168,51.

5.1.4.4. Reduktion zur Generierung des Stilben-Modellsubstrates



Die genutzte Synthesevorschrift zur Reduktion des geschützten Stilbens zur Herstellung des Stilben-Modellsubstrates ist analog zur Reduktion des acetylierten Enolethers zum Enolether-Modellsubstrat, wobei hier 7 Äq. Lithiumaluminiumhydrid genutzt werden.^[141] Aus 1 mmol (0,46 g) des geschützten Stilbens können 85 % (0,85 mmol, 0,26 g) des Stilben-Modellsubstrates (schwarzer Feststoff) synthetisiert werden.

[IUPAC: 3-(4-acetoxy-3-methoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)-acrylsäure]

¹H NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] 2,07 (CH₂OH, s, 2 H), 3,51 (OCH₃, s, 3 H), 3,82 (OCH₃, s, 3 H), 6,65 (Ar-H, s, 1 H), 6,74 (Ar-H, m, 2 H), 6,84 (Ar-H, d, 1 H, $J = 7,2$ Hz), 6,86 (Ar-H, s, 1 H), 6,91 (Ar-H, d, 1 H, $J = 7,9$ Hz), 7,19 (3 OH, s, 3 H), 7,75 (CH=C, s, 1 H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (600 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] 29,7, 55,62, 56,49, 113,93, 114,47, 115,57, 116,12, 123,65, 126,51, 127,73, 129,2, 130,78, 140,79, 147,14, 147,74, 148,68, 148,83.

$^1\text{H}^{13}\text{C}$ -HSQC (600 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] (2,07/30,66), (3,5/56,14), (3,81/56,98), (6,65/114,46), (6,73/124,19), (6,74/116,09), (6,83/127,05), (6,86/115,03), (6,9/116,62), (7,74/141,32).

HRMS (ESI_{neg}): m/z berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4$: 271,1057 [M-CH₂OH]; gefunden: 271,1060.

5.1.5. Oxidationen der Modellsubstrate

Als Modellsubstrate dienen die in 3.4 und 3.5 genutzten Substanzen. Der gescreente Temperaturbereich liegt zwischen $T = 30\text{ °C}$ und $T = 70\text{ °C}$ mit einem $\Delta T = 10\text{ °C}$. Die genutzten Äquivalente an Wasserstoffperoxid sind 0,5, 1, 2,5, 5 und 7,5.

5.1.5.1. Nach FENTON

In 1 ml einem mit Schwefelsäure auf den pH-Wert 3,8 eingestellten Gemisch aus Ethanol/Reinstwasser 1:1 werden 0,05 mmol des Eduktes gelöst. Anschließend wird die Lösung auf die Reaktionstemperatur erwärmt und es werden die benötigten Äquivalente H_2O_2 (3 %) zugegeben. Es folgt die Hinzugabe von 2 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{ H}_2\text{O}$. Sofern der Abbau der Peroxide erfolgt ist, wird das Produktgemisch bei 105 °C zur Gewichtskonstanz getrocknet.

5.1.5.2. Basisch

0,05 mmol des Eduktes werden in 1 ml einer Natronlauge mit dem pH-Wert von 12,88 gelöst. Nachdem dies auf Reaktionstemperatur erwärmt wird, folgt die Zugabe des Wasserstoffperoxids (3 %). Wenn die Peroxide abgebaut sind wird die Probe bei 105 °C zur Gewichtskonstanz getrocknet.

5.1.6. Oxidationen des Organosolv-Lignins

Zu 100 ml (6,1 g Trockenmasse) Organosolv-Lignin des CBP wird bei der gewünschten Reaktionstemperatur unter Rühren H_2O_2 (30 %) tropfenweise zugegeben. Nach vollständiger Zugabe des H_2O_2 werden 25 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{ H}_2\text{O}$ hinzugefügt und der Reaktionsfortschritt über den Abbau der Peroxide verfolgt. Wenn alle Peroxide abgebaut sind, wird eine Stunde bei Reaktionstemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reak-

tion wird bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der gescreente Temperaturbereich liegt zwischen $T = 30\text{ °C}$ und $T = 70\text{ °C}$, wobei das $\Delta T = 10\text{ °C}$ beträgt. Die genutzte Stoffmenge liegt zwischen $n = 0,02$ und $n = 0,16\text{ mol H}_2\text{O}_2$ pro Gramm Trockenmasse.

5.1.7. Oxidationen des Kraft-Lignins

100 ml (18,3 g Trockenmasse, davon 6,4 g organische Bestandteile) Schwarzlauge der Zellstoff- und Papierfabrik ROSENTHAL GmbH & Co.KG (ZPR) werden auf Reaktionstemperatur gebracht und unter Rühren tropfenweise mit der gewünschten Stoffmenge H_2O_2 (30 %) versetzt. Der Reaktionsfortschritt wird über den Abbau der Peroxide verfolgt. Sofern die Peroxide abgebaut sind, wird eine Stunde bei Reaktionstemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die gesamte Probe bei 105 °C zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Temperaturbereich des Screenings liegt zwischen $T = 30\text{ °C}$ und $T = 70\text{ °C}$ mit $\Delta T = 10\text{ °C}$. Die benutzte Stoffmenge an H_2O_2 hat als Minimum 0,02 und als Maximum 0,16 mol H_2O_2 pro Gramm organischer Bestandteile der Trockenmasse.

5.1.8. Herstellung der Rohstoffe für die Polymerisation

5.1.8.1. Organosolv-Lignin

Zur Herstellung des oxidierten Organosolv-Lignins werden 100 ml (6,1 g Trockenmasse) Organosolv-Lignin des CBP bei 50 °C mit 25 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{ H}_2\text{O}$ versetzt. Es werden 50 ml H_2O_2 (30 %) tropfenweise zugegeben. Wenn die Peroxide abgebaut sind, wird eine Stunde bei Reaktionstemperatur gerührt. Es wird bei 105 °C zur Gewichtskonstanz getrocknet.

5.1.8.2. Kraft-Lignin

Zur Herstellung des oxidierten, gefällten Kraft-Lignins werden 500 ml Schwarzlauge der ZPR mit 250 ml H_2O_2 (30 %) bei 50 °C umgesetzt. Es wird über Nacht bei 50 °C gerührt und anschließend mit konz. HCl ein pH-Wert von 2 eingestellt. Es wird zentrifugiert, mit wenig 1 M HCl gewaschen, erneut zentrifugiert und der Rückstand bei 105 °C zur Gewichtskonstanz getrocknet.

5.1.9. Festphasenpolymerisation

0,625 g des oxidierten, gefällten Kraft-Lignins werden mit 18,5 mg Paraformaldehyd und entweder 0,12 g Phenol, 0,15 g 4-Ethylphenol oder 0,14 g Resorcin versetzt und

gemörsert. Folgend wird die Reaktionsmischung gepresst und für 20 min auf 140 °C erhitzt.

5.1.10. Probenvorbereitungen

5.1.10.1. Zur gaschromatographischen Analyse via Flammenionisationsdetektor und Flugzeitmassenspektrometer

Kraft-Lignin – Probenvorbereitung inklusive Fällung

0,2 g Substanz werden mit 5 ml Reinstwasser versetzt und mit konzentrierter H₂SO₄ auf pH 2 eingestellt. Nach Zentrifugation und Abtrennung der flüssigen Phase wird der Rückstand mit wenig Reinstwasser gewaschen. Nach erneuter Zentrifugation und Abtrennung der flüssigen Phase wird der Rückstand in 795 µl Pyridin aufgenommen, mit 200 µl MSTFA und 3,65 mg (5 µl) *n*-Decan versetzt und nach Durchmischung für 1 h auf 80 °C temperiert. Sofern benötigt wird die flüssige Phase von der festen Phase abgetrennt und zur Analyse weiterverwendet.

Organosolv-Lignin

Die getrocknete Substanz kann in analoger Weise zum Kraft-Lignin direkt derivatisiert werden.

5.1.10.2. Zur Kernresonanzspektroskopie

Die zur Gewichtskonstanz getrockneten Proben werden in einem geeigneten deuterierten Lösungsmittel aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen werden auf die Restprotonensignale der jeweiligen verwendeten Lösungsmittel, bzw. auf die mit Deuterium gekoppelten Multipletts des Lösungsmittels referenziert. In Analysen, die mit D₂O oder NaOD erfolgen, wird Natriumtrimethylsilylpropionat (TMP) als Referenz zugesetzt.

5.1.10.3. Zur Massenspektrometrie

Die massenspektrometrischen Untersuchungen sind per Serviceeinrichtung der BERGISCHEN UNIVERSITÄT WUPPERTAL durchgeführt worden.

5.1.10.4. Zur Infrarotspektroskopie

Die pH 2 gefällten, getrockneten Proben werden in eine Matrix aus trockenem Kaliumbromid-Pulver eingebettet indem 10 mg der Probe mit KBr versetzt, gemörsert und unter Vakuum und Druck Presslinge geformt werden.

5.1.10.5. Zur Rasterelektronenmikroskopie

Die Kraft-Lignin-Phenoplaste aus 5.1.9 werden via Kathodenerstäubung mit Gold beschichtet und können dann direkt zur Analyse genutzt. Bei den Organosolv-Lignin-Phenoplasten ist auf die Goldbeschichtung verzichtet worden.

5.2. Analysegeräte und -parameter

5.2.1. Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor

5.2.1.1. GC-FID-System

Autosampler:	7683 Series AGILENT TECHNOLOGIES INC.; Santa Clara, CA, USA
GC:	HP 6890 G1530A AGILENT TECHNOLOGIES INC.; Santa Clara, CA, USA
Säule:	PHENOMENEX Zebron ZB-5MSi (30 m · 250 µm · 0,25 µm) 5 % Phenyl
Software:	GC-Chemstation Rev. A.09.03 AGILENT TECHNOLOGIES INC.; Santa Clara, CA, USA

5.2.1.2. GC-FID-Bedingungen

Injektionstemperatur:	320 °C
Injektionsvolumen:	1 µl, 3 · Samplewash, 5 · Solventwash
Trärgas:	Helium
Trärgasfluss:	1,6 ml·min ⁻¹
Split/Splitless:	Splitless
Temperaturprogramm:	50 °C (3 min) – 10 °C·min ⁻¹ – 300 °C (5 min)
FID: Temperatur:	320 °C, Airflow: 264 ml·min ⁻¹ , H ₂ -Flow: 45 ml·min ⁻¹ , N ₂ -Flow: 40 ml·min ⁻¹
Solvent delay:	400 s

5.2.2. Gaschromatographie mit Flugzeitmassenspektrometer

5.2.2.1. GCxGC-TOF/MS-System

Autosampler:	7683 Series AGILENT TECHNOLOGIES INC.; Santa Clara, CA, USA
GC:	6890 N AGILENT TECHNOLOGIES INC.; Santa Clara, CA, USA
Säule:	1. Säule: PHENOMENEX Zebron ZB-5MSi (30 m · 250 µm · 0,25 µm) 5 % Phenyl 2. Säule: MACHEREY NAGEL Optima 17 (1,49 m · 100 µm · 0,1 µm) 50% Phenyl
Modulator:	LECO Thermal Modulation System; LECO Corporation, St. Joseph, MI, USA
MS:	Flugzeitmassenspektrometer (time of flight); LECO Corporation, St. Joseph, MI, USA
Software:	LECO ChromaTOF Version 3.32; LECO Corporation, St. Joseph, MI, USA

5.2.2.2. GCxGC-TOF/MS-Bedingungen

Injektionstemperatur:	320 °C
Injektionsvolumen:	1 µl, 3 · Samplewash, 5 · Solventwash
Trärgas:	Helium
Trärgasfluss:	1,6 ml·min ⁻¹
Split/Splitless:	Splitless
Temperaturprogramm:	1. Ofen: 50 °C (3 min) – 10 °C·min ⁻¹ – 300 °C (5 min) 2. Ofen: offset 20 °C
Modulationszeit:	3 s (hot jets: 0,9 s; cold jets: 0,6 s), offset 30 °C
Transferline:	300 °C
Ionenquellentemperatur:	200 °C
Scanmodus:	EI, 70 eV
Detektorspannung:	1700 V

Messbereich:	500 bis 700 <i>m/z</i>
Aufnahmerate:	200 Spektren pro Sekunde
Solvent delay:	400 s

Bei 1D-GC-MS-Messungen wird nicht moduliert.

5.2.3. Kernresonanzspektroskopie

Die genutzten Kernresonanzspektrometer sind ein BRUKER Avance 400 MHz und ein BRUKER Avance III 600 MHz. Messwerte werden nach dem folgenden Muster für ein-dimensionale Analysen angegeben:

NMR (Messfrequenz, deuteriertes Lösungsmittel): δ [ppm] δ -Wert (Zuordnung im Molekül, Spinmultiplizität, Anzahl der Kerne, ggf. Spinkopplung).

Für homo- und heteronukleare zweidimensionale Analysen werden die Ergebnisse wie folgt dargestellt:

NMR (Messfrequenz, deuteriertes Lösungsmittel): δ [ppm] (δ -Wert der Abszissenachse/ δ -Wert der Ordinatenachse).

5.2.4. Massenspektrometrie

5.2.4.1. MS-System

MS:	Flugzeitmassenspektrometer (time of flight); BRUKER CORPORATIONS micOTOF, Billerica, MA, USA
Ionisierungsmethode	Elektrospray-Ionisation mit positiver & negativer Spannung
Software:	BRUKER Daltonics micOTOF control Version 2.2 (Build 23); BRUKER CORPORATIONS; Billerica, MA, USA

5.2.5. Infrarotspektroskopie

5.2.5.1. IR-System

Spektrometer	NICOLET Protégé 460 Spectrometer E.S.P.; NICOLET INSTRUMENT CORPORATION, Madison, WI, USA
--------------	---

5.2.6. Rasterelektronenmikroskopie

5.2.6.1. ESEM-System

ESEM:	ESEM Quanta 450 FEG Mk. II; FEI CORPORATE, Hillsboro, OR, USA
Beschleunigungsspannung:	200 V- 30 kV
Vergrößerungsbereich:	7 fach – 10^6 fach
Auflösung:	1,2 nm bei 30 kV im HV 1,5 nm bei 30 kV im NV oder ESEM Modus 3 nm bei 1 kV im HV 3 nm bei 3 kV im NV 2,5 nm bei 30 kV im HV und NV
Säuleneinheit:	SCHOTTKY-Emitter Kathodensystem Doppel-Kondensorsystem Elektromagnetische Strahljustierung Doppel-Deflection-Rasterspulen Wassergekühlte konische Endlinse Turbomolekularpumpensystem 2 Rotationsvakuumpumpen PENNING Messinstrument Vakuumkontrolle: HV: $6 \cdot 10^{-4}$ Pa NV: 10 bis 130 Pa ESEM: 10 bis 4000 Pa
Probentisch/-kammer:	Fokozentrischer, motorisierter Probentisch x-, y-, z-, r-, t-Achsen manuell steuerbar Mot. Verfahwege x = y = 100 mm, z = 60 mm Kippung -5° bis $+70^\circ$ Rotation n:360°

	Probenkammer intern 284 nm
Detektoren:	GSED-Sekundärelektronendetektor (ESEM)
	LF-GSED-Detektor (LV)
	EVERHART-THORNLEY-Detektor
	2 CCD-Kameras
	BSED-Halbleiterrückstreuelektronendetektor
	GAD-Rückstreuelektronendetektor für LV oder E-SEM Modus
Rastersystem/Bildspeicher:	Pixeldichte in 4 Stufen wählbar
	Bildbetrachtung live, gemittelt oder integriert
	Bildformate TIFF, BMP oder JPEG
	Bildtiefe 8, 16 oder 24 bit
Kühl-/Heiztisch:	HK102HT; EMOTT AG, Gockhausen, Schweiz
	Temperaturbereich -45 °C bis 200 °C

Die expliziten Messbedingungen können den jeweiligen Abbildungen entnommen werden.

5.3. Verwendete Chemikalien

Aceton, HPLC-Grade	VWR INTERNATIONAL GMBH
Acetonitril, HPLC-Grade	VWR INTERNATIONAL GMBH
Benzoylchlorid, 99 %	RIEDEL DE HAEN GMBH
<i>tert</i> -Butylbromoacetat, 99 %	SIGMA ALDRICH CHEMIE GMBH
Chloroform, HPLC-Grade	VWR INTERNATIONAL GMBH
<i>n</i> -Decan, 99 %	ALFA AESAR GMBH & Co KG
Diethylether, HPLC-Grade	VWR INTERNATIONAL GMBH
Eisen(II)-sulfat Heptahydrat, >99 %	FLUKA CHEMIE AG
Essigsäureanhydrid, >99 %	MERCK KGAA
Ethanol, HPLC-Grade	VWR INTERNATIONAL GMBH
Ethylacetat, HPLC-Grade	VWR INTERNATIONAL GMBH

4-Ethylphenol, >97 %	FLUKA CHEMIE AG
Guajacol, >99 %	ALFA AESAR GMBH & Co KG
<i>n</i> -Hexan, HPLC-Grade	VWR INTERNATIONAL GMBH
Homovanillinsäure, >99 %	SIGMA ALDRICH CHEMIE GMBH
Kaliumbromid, >99 %	BERD KRUFTE GMBH
Kaliumcarbonat, >99 %	CARL ROTH GMBH & Co.KG
Lithiumaluminiumhydrid, 1 M in THF	SIGMA ALDRICH CHEMIE GMBH
Lithiumdiisopropylamid, 20 % in THF	SIGMA ALDRICH CHEMIE GMBH
Magnesiumsulfat, 70 %	CARL ROTH GMBH & Co.KG
Natriumdithionit, >85 %	FLUKA CHEMIE AG
Natriumhydrogencarbonat, 99,5 %	VWR INTERNATIONAL GMBH
Natriumhydroxid, 99 %	GRÜSSING GMBH ANALYTIKA
Paraformaldehyd, >99 %	MERCK KGAA
Phenol, 99 %	SIGMA ALDRICH CHEMIE GMBH
Pyridin, >99 %	SIGMA ALDRICH CHEMIE GMBH
Resorcin, 99 %	SIGMA ALDRICH CHEMIE GMBH
Salzsäure, 37 %	VWR INTERNATIONAL GMBH
Schwefelsäure, >95 %	FISHER SCIENTIFIC GMBH
Tetrahydrofuran, HPLC-Grade	VWR INTERNATIONAL GMBH
Toluol, HPLC-Grade	VWR INTERNATIONAL GMBH
Triethylamin, 99%	FLUKA CHEMIE AG
Vanillin, >99 %	CARL ROTH GMBH & Co.KG
Wasserstoffperoxid, 35%	CARL ROTH GMBH & Co.KG

6. Literatur

- [1] a) B. F. Wilson, *A model for cell production by the cambium of conifers*, New York, London, **1964**; b) A. Bresinsky, *Strasburger Lehrbuch der Botanik*. 36. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2008**.
- [2] R. Mombächer, *Holz-Lexikon; Nachschlagewerk für die Holz- und Forstwirtschaft*. 3., neubearbeitete Auflage, DRW-Verlag Weinbrenner-KG, Leinfeld-Echterdingen, **1988**.
- [3] W. J. Schubert, *Lignin biochemistry*, Academic Press Inc., New York, London, **1965**.
- [4] H. Meier, *General chemistry of cell walls and distribution of the chemical constituents across the walls*, Academic Press Inc., New York, London, **1964**.
- [5] D. Fengel, G. Wegener, *Wood - chemistry, ultrastructure, reactions*, Kessel Verlag, Remagen, **2003**.
- [6] B. Kamm, *Biorefineries - Industrial processes and products*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2010**.
- [7] Zobelein, *Dictionary of renewable resources*. 2. überarbeitete und erweiterte Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2001**.
- [8] H. Sixta, *Handbook of Pulp Volume 1*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.
- [9] R. Shmulsky, P. D. Jones, *Forest products and wood science: an introduction*. 6. Auflage, Wiley-Blackwell, Hoboken, **2011**.
- [10] *Papier Kompass*, Bonn, **2016**.
- [11] a) T. Higuchi, *Biochemistry and molecular biology of wood*, Springer Verlag, Heidelberg, New York, **1997**; b) T. E. Timell, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 5211.
- [12] D. S. Argyropoulos, S. B. Menachem, *Biopolymers from Renewable Resources*, Springer, Berlin, **1998**.
- [13] Freudenberg K., A. C. Neish, *Constitution and biosynthesis of lignin*, Springer, New York, **1968**.
- [14] M. Ek, G. Gellerstedt, G. Henriksson, *Pulp and paper chemistry and technology*. Vol. 1, de Gruyter, Stockholm, **2009**.
- [15] H.-G. Elias, *Makromoleküle*. 6. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [16] W. G. Glasser, R. A. Northey, T. P. Schultz, *Lignin. Historical, biological, and materials perspectives*, American Chemical Society; Distributed by Oxford University Press, Washington, DC, [Cary, NC], **2000**.

- [17] a) G. Henriksson, *Lignin in Pulp and paper chemistry and technology*. Vol. 1, de Gruyter, Stockholm, **2009**; b) M. Erickson, S. Larsson, G. E. Miksche, K. Kainainen, R. Aaltonen, C.-G. Swahn, *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 127; c) M. P. Pandey, C. S. Kim, *Chem. Eng. Technol.* **2011**, *34*, 29; d) P. Azadi, O. R. Inderwildi, R. Farnood, D. A. King, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, *21*, 506; e) Q. Yang, S. Wu, R. Lou, G. LV, *Wood Science and Technology* **2011**, *45*, 419; f) D. S. Argyropoulos, L. Jurasek, L. Křištofová, Z. Xia, Y. Sun, E. Paluš, *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 658.
- [18] H. Nimz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 313.
- [19] F. S. Chakar, A. J. Ragauskas, *6th International Lignin Institute conference* **2004**, *20*, 131.
- [20] E. Adler, *Wood Sci. Technol.* **1977**, *11*, 169.
- [21] a) C. Crestini, F. Melone, M. Sette, R. Saladino, *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 3928; b) J. Banoub, G.-H. Delmas, N. Joly, G. Mackenzie, N. Cachet, B. Benjelloun-Mlayah, M. Delmas, *J. Mass Spectrom.* **2015**, *50*, ii-ii.
- [22] T.-Q. Yuan, S.-N. Sun, F. Xu, R.-C. Sun, *J. Agric. Food Chem.* **2011**, *59*, 10604.
- [23] J.-b. HUANG, S.-b. WU, H. CHENG, M. LEI, J.-j. LIANG, H. TONG, *Journal of Fuel Chemistry and Technology* **2015**, *43*, 429.
- [24] a) J. C. del Río, J. Rencoret, G. Marques, J. Li, G. Gellerstedt, J. Jiménez-Barbero, A. T. Martínez, A. Gutiérrez, *J. Agric. Food Chem.* **2009**, *57*, 10271; b) J. J. Villaverde, J. Li, M. Ek, P. Ligeró, A. de Vega, *J. Agric. Food Chem.* **2009**, *57*, 6262; c) J. C. del Río, J. Rencoret, P. Prinsen, Á. T. Martínez, J. Ralph, A. Gutiérrez, *J. Agric. Food Chem.* **2012**, *60*, 5922; d) J. Rencoret, G. Marques, A. Gutiérrez, L. Nieto, J. Jiménez-Barbero, Á. T. Martínez, J. C. del Río, *Industrial Crops and Products* **2009**, *30*, 137; e) J. Rencoret, J. del Río, A. Gutiérrez, Á. Martínez, S. Li, J. Parkås, K. Lundquist, *Wood Sci Technol* **2012**, *46*, 459; f) E. Ämmälähti, G. Brunow, M. Bardet, D. Robert, I. Kilpeläinen, *J. Agric. Food Chem.* **1998**, *46*, 5113; g) I. Kilpeläinen, E. Ämmälähti, G. Brunow, D. Robert, *Tetrahedron Letters* **1994**, *35*, 9267; h) L. Meng, S. Kang, X. Zhang, Y. Wu, R. Sun, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 9858; i) G. Brunow, E. Ämmälähti, T. Niemi, J. Sipilä, L. K. Simola, I. Kilpeläinen, *Phytochemistry* **1998**, *47*, 1495; j) T.-Q. Yuan, F. Xu, R.-C. Sun, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2013**, *88*, 346; k) D. Yelle, P. Kaparaju, C. Hunt, K. Hirth, H. Kim, J. Ralph, C. Felby, *Bioenerg. Res.* **2013**, *6*, 211; l) E. A. Capanema, M. Y. Balakshin, J. F. Kadla, *J. Agric.*

- Food Chem.* **2004**, *52*, 1850; m) A. Holmgren, G. Brunow, G. Henriksson, L. Zhang, J. Ralph, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 3456; n) J. Ralph, K. Lundquist, G. Brunow, F. Lu, H. Kim, P. F. Schatz, J. M. Marita, R. D. Hatfield, S. A. Ralph, J. H. Christensen et al., *Phytochemistry Reviews* **2004**, *3*, 29; o) M. Bunzel, J. Ralph, *J. Agric. Food Chem.* **2006**, *54*, 8352; p) J.-L. Wen, B.-L. Xue, S.-L. Sun, R.-C. Sun, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2013**, *88*, 1663; q) H. Kim, J. Ralph, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 576; r) H. L. C. C. M. Sette, "Quantitative HSQC Analysis of Lignin: A Practical Comparison", **2013**; s) J.-L. Wen, S.-L. Sun, B.-L. Xue, R.-C. Sun, *Materials* **2013**, *6*, 359; t) E. A. Capanema, M. Y. Balakshin, J. F. Kadla, *J. Agric. Food Chem.* **2005**, *53*, 9639; u) T. M. Liitiä, S. L. Maunu, B. Hortling, M. Toikka, I. Kilpeläinen, *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 2136; v) Rencoret Jorge, Marques Gisela, Gutiérrez Ana, Nieto Lidia, Santos J. Ignacio, Jiménez-Barbero Jesús, Martínez Ángel T., del Río José C., *HSQC-NMR analysis of lignin in woody (Eucalyptus globulus and Picea abies) and non-woody (Agave sisalana) ball-milled plant materials at the gel state 10th EWLP, Stockholm, Sweden, August 25–28, 2008 Holzforschung*, *63*, **2016**; w) C. Heitner, D. Dimmel, J. A. Schmidt, *Lignin and lignans. Advances in chemistry*, CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, FL, **2010**.
- [25] J. Blechschmidt, *Taschenbuch der Papiertechnik*. 1. Auflage, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, **2010**.
- [26] B. Kamm, *Biorefineries - Industrial processes and products - Status quo and future directions*. 1. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2010**.
- [27] S. Laurichesse, L. Avérous, *Progress in Polymer Science* **2014**, *39*, 1266.
- [28] S. A. Rydholm, *Pulping processes*, R.E. Krieger, Malabar, **1965**.
- [29] a) G. F. Dahl, *Process of manufacturing cellulose from wood*, **1884**, Google Patents, zu finden unter <https://www.google.com/patents/US296935>; b) H. Wenzl, *The Chemical Technology of Wood*, Elsevier Science, **2012**.
- [30] E. Sjöström, *Wood chemistry - fundamentals and applications*. 2. Auflage, Academic Press Inc., London, **1993**.
- [31] A. Naseem, S. Tabasum, K. M. Zia, M. Zuber, M. Ali, A. Noreen, *International Journal of Biological Macromolecules* **2016**, *93*, Part A, 296.
- [32] W. Sandermann, *Naturharze Terpentinöl - Tallöl: Chemie und Technologie*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1960**.

- [33] a) C. J. Biermann, *Handbook of pulping and papermaking*. 2. Aufl., Academic Press Inc., San Diego, **1996**; b) H. Sixta, *Handbook of pulp - Volume 2*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.
- [34] H. Sixta, *Handbook of Pulp Volume 1*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.
- [35] J. Gierer, *Wood Science and Technology* **1980**, *14*, 241.
- [36] Gierer, J. Lindeberg, O., *Acta Chem. Scand. B* **1980**, 161.
- [37] J. Gierer, I. Norén, S. Lukkari, A. Block-Bolten, J. M. Toguri, H. Flood, *Acta Chem. Scand.* **1962**, *16*, 1713.
- [38] Gierer Josef, Norén Isa, Wännström Sune, *Formation of Condensation Products on Treatment of Non-Phenolic Lignin Units of the β -Aryl Ether Type with Alkali. Model Studies on a Novel Mode of Alkaline Lignin Condensation* *Holzforschung - International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, *41*, **1987**.
- [39] Y. Matsushita, *Journal of Wood Science* **2015**, *61*, 230.
- [40] Gierer Josef, Wännström Sune, *Formation of Alkali-Stable C-C-Bonds Between Lignin and Carbohydrate Fragments During Kraft Pulping* *Holzforschung - International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, *38*, **1984**.
- [41] Gierer Josef, Wännström Sune, *Formation of Ether Bonds between Lignins and Carbohydrates during Alkaline Pulping Processes* *Holzforschung - International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, *40*, **1986**.
- [42] O. Türk, *Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe. Grundlagen - Werkstoffe - Anwendungen*, Imprint: Springer Vieweg, Wiesbaden, **2014**.
- [43] a) E. A. Capanema, M. Y. Balakshin, C.-L. Chen, J. S. Gratzl, H. Gracz, *Holzforschung* **2001**, *55*; b) M. Y. Balakshin, E. A. Capanema, C.-L. Chen, H. S. Gracz, *Journal of agricultural and food chemistry* **2003**, *51*, 6116; c) E. Alacid, C. Nájera, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2085.
- [44] *Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien (Erneuerbare-Energie-Gesetz - EEG 2014)*. EEG 2014, **2014**.
- [45] a) J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongerius, B. M. Weckhuysen, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3552; b) C. Li, X. Zhao, A. Wang, G. W. Huber, T. Zhang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11559.
- [46] S. K. Singh, J. D. Ekhe, *RSC Adv* **2014**, *4*, 27971.

- [47] P. Urban, D. J. Engel, *Process for liquefaction of lignin*, **1988**, Google Patents, zu finden unter <https://www.google.com/patents/US4731491>.
- [48] F. G. Sales, L. C. Maranhão, N. M. L. Filho, C. A. Abreu, *19th International Symposium on Chemical Reaction Engineering - From Science to Innovative Engineering* ISCRE-19 **2007**, *62*, 5386.
- [49] T. Voitl, P. Rudolf von Rohr, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 763.
- [50] C. J. Villar, A. Caperos, F. García-Ochoa, *Wood Science and Technology* **2001**, *35*, 245.
- [51] X.-F. Zhou, *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, n/a-n/a.
- [52] N. Zhang, X.-F. Zhou, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2012**, *365*, 66.
- [53] E. Edel, J. Feckl, C. Grambow, A. Huber, D. D. Wabner, *Verfahren zur Gewinnung von Lignin aus alkalischen Lignin-Lösungen*, **1985**, Google Patents.
- [54] P. Parpot, A. P. Bettencourt, A. M. Carvalho, E. M. Belgsir, *Journal of Applied Electrochemistry* **2000**, *30*, 727.
- [55] H. S. Choi, D. Meier, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2013**, *100*, 207.
- [56] Y. Li, J. Mlynar, S. Sarkanen, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1997**, *35*, 1899.
- [57] a) J. F. Kadla, S. Kubo, *Macromolecules* **2003**, *36*, 7803; b) S. Kubo, J. F. Kadla, *Journal of Polymers and the Environment* **2005**, *13*, 97; c) J. Kadla, S. Kubo, R. Venditti, R. Gilbert, A. Compere, W. Griffith, *Carbon* **2002**, *40*, 2913; d) J. F. Kadla, S. Kubo, *AIChE 2002* **2004**, *35*, 395; e) S. Kubo, J. F. Kadla, *Macromolecules* **2004**, *37*, 6904.
- [58] J. Marton, T. MARTON, S. I. Falkehag, E. Adler, **1966**.
- [59] S. Jolly, S. P. Singh, S. V. Singh, R. C. Gupta, *Cellulose Chemistry and Technology* **1982**.
- [60] a) R. C. Gupta, V. K. Sehgal, *Holzforschung und Holzverwertung (Austria)* **1979**; b) B. Klačnja, S. Kopitović, *Holz als Roh-und Werkstoff* **1992**, *50*, 282; c) J.-S. Kazayawoko, B. Riedl, J. Poliquin, A. O. Barry, L. M. Matuana, *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood* **1992**, *46*, 257; d) A. Moubarik, N. Grimi, N. Boussetta, A. Pizzi, *Industrial Crops and Products* **2013**, *45*, 296; e) S. H. Ghaffar, M. Fan, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2014**, *48*, 92; f) A. J. Dolenko,

- Clarke, *Forest Products Journal* **1978**; g) C. M. Chen, *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood* **1995**, 49, 153; h) M. Olivares, J. A. Guzman, A. Natho, A. Saavedra, *Wood Science and Technology* **1988**, 22, 157; i) P. Truter, A. Pizzi, H. Vermaas, *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, 51, 1319; j) B. Danielson, R. Simonson, *Journal of Adhesion Science and Technology* **1998**, 12, 923; k) Y. Zhang, Z. Yuan, C. Xu, *AIChE J.* **2015**, 61, 1275; l) N. A. Abdelwahab, M. A. Nassar, *Pigment & Resin Technology* **2011**, 40, 169; m) A. R. Mahendran, G. Wuzella, A. Kandelbauer, *Journal of Adhesion Science and Technology* **2010**, 24, 1553.
- [61] Forss, K.G., Fuhrmann A., *Forest Prod J*, 39.
- [62] Forss, K.G., Fuhrmann A., *Pap Puu*, 817.
- [63] a) Z.-X. Guo, A. Gandini, *European Polymer Journal* **1991**, 27, 1177; b) Z. Guo, A. Gandini, F. Pla, *Polymer international* **1992**, 27, 17.
- [64] N. D. Luong, N. T. T. Binh, D. Le Duong, D. O. Kim, D.-S. Kim, S. H. Lee, B. J. Kim, Y. S. Lee, J.-D. Nam, *Polymer Bulletin* **2012**, 68, 879.
- [65] N. Yuji, T. Bunichiro, H. Yasunori, *Synthesis of Lignin /Epoxy Resins in Aqueous Systems and Their Properties*, 51, **2016**, S. 183.
- [66] X. Lin, M. Zhou, S. Wang, H. Lou, D. Yang, X. Qiu, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, 2, 1902.
- [67] V. P. Saraf, W. G. Glasser, *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, 29, 1831.
- [68] H. Yoshida, R. Mörck, K. P. Kringstad, H. Hatakeyama, *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, 34, 1187.
- [69] H. Hatakeyama, T. Hatakeyama, *Macromol. Symp.* **2005**, 224, 219.
- [70] H. Jeong, J. Park, S. Kim, J. Lee, N. Ahn, H.-g. Roh, *Fibers and Polymers* **2013**, 14, 1082.
- [71] X. Pan, J. N. Saddler, *Biotechnology for biofuels* **2013**, 6, 12.
- [72] R. B. Phillips, W. Brown, V. T. Stannett, *Journal of applied polymer science* **1972**, 16, 1.
- [73] J. J. Meister, M. J. Chen, *Macromolecules* **1991**, 24, 6843.
- [74] a) W. K. El-Zawawy, *Polym. Adv. Technol.* **2005**, 16, 48; b) Y. Ma, Y. Sun, Y. Fu, G. Fang, X. Yan, Z. Guo, *Chemosphere* **2016**, 163, 610.
- [75] L. Verdolotti, M. Oliviero, M. Lavorgna, S. Iannace, G. Camino, P. Vollaro, A. Frache, *Polymer Degradation and Stability* **2016**, 134, 115.

- [76] M. Ghorbani, F. Liebner, H. W. G. van Herwijnen, L. Pfungen, M. Krahofer, E. Budjav, J. Konnerth, *BioResources*; Vol 11, No 3 (2016) **2016**.
- [77] a) <http://www.tecnaro.de/>; b) <http://cyclewood.com/>; c) E. R. Inone-Kauffmann, *International Sugar Journal* **2009**, 111, 10.
- [78] T. Kleinert, *Angewandte Chemie* **1931**, 44, 788.
- [79] A. Johansson, O. Aaltonen, P. Ylinen, *Biomass* **1987**, 13, 45.
- [80] a) T. N. Kleinert, *Holzforsch. Holzverwert.* **1967**, 19, 60; b) T. N. Kleinert, *Oesterr. Papier* **1974**, 11, 14; c) T. N. Kleinert, *Tappi* **1974**, 57, 99; d) T. N. Kleinert, *Tappi Tech Assoc Pulp Paper Ind* **1975**; e) T. N. Kleinert, *Papier* **1976**, 30, V18-V24; f) J. L. COMIDE, *ETHANOL PULPING OF EUCALYPTUS VIMINALIS WOOD AND CKL4ICAL CHARACTERIZATION OF THE PULPING SPENT LIQUOR*, North Carolina State University; g) J. L. Gomide (Hrsg.) *Production of cellulose pulp using the ethanol process and chemical characterization of the spent liquor*, **1978**; h) J. H. Lora, S. Aziz, *Tappi;(United States)* **1985**, 68; i) R. Katzen, R. Frederickson, B. F. Brush, *Chemical Engineering Progress* **1980**, 76, 62; j) M. Baumeister, E. Cyrobenzell, H. Nicolaus, *Ger. pat* **1980**, 2, 1980; k) T. K. Ghose, P. V. Pannir Selvam, P. Ghosh, *Biotechnology and bioengineering* **1983**, 25, 2577.
- [81] P. Schulze, A. Seidel-Morgenstern, H. Lorenz, M. Leschinsky, G. Unkelbach, *Bioresource Technology* **2016**, 199, 128.
- [82] S. Laure, M. Leschinsky, M. Fröhling, F. Schultmann, G. Unkelbach, *Cellul Chem Technol* **2014**, 48, 793.
- [83] M. R. Sturgeon, S. Kim, K. Lawrence, R. S. Paton, S. C. Chmely, M. Nimlos, T. D. Foust, G. T. Beckham, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, 2, 472.
- [84] McDonough, *Institue of Paper Science an Technology, Atlanta, Georgia* **1992**, 1.
- [85] C. W. Lahive, P. J. Deuss, C. S. Lancefield, Z. Sun, D. B. Cordes, C. M. Young, F. Tran, A. M. Z. Slawin, J. G. de Vries, P. C. J. Kamer et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 8900.
- [86] D. Feldman, Banu D., J. Lora, S. El.Raghi, *Journal of applied polymer science* **1996**, 2119.
- [87] G.-H. Delmas, B. Benjelloun-Mlayah, Y. Le Bigot, M. Delmas, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 127, 1863.

- [88] J.-S. Yeo, D.-W. Seong, S.-H. Hwang, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2015**, *31*, 80.
- [89] A. Arshanitsa, L. Krumina, G. Telysheva, T. Dizhbite, *Industrial Crops and Products* **2016**, *92*, 1.
- [90] a) C. AYLA, *Holzforschung* **1982**, *36*, 93; b) N. Tachon, B. Benjelloun-Mlayah, M. Delmas, *BioResources; Vol 11, No 3 (2016)* **2016**.
- [91] Y. Ge, S. Wu, L. Qin, Z. Li, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2016**, *63*, 500.
- [92] H. J. H. Fenton, *J. Chem. Soc., Trans.* **1894**, *65*, 899.
- [93] F. Haber, J. Weiss, *Naturwissenschaften* **1932**, *20*, 948.
- [94] W. H. Glaze, J.-W. Kang, D. H. Chapin, *Ozone: Science & Engineering* **1987**, *9*, 335.
- [95] C. Walling, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 125.
- [96] W. C. Bray, M. H. Gorin, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 2124.
- [97] J. J. Pignatello, Di Liu, P. Huston, *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 1832.
- [98] B. Ensing, F. Buda, P. E. Blochl, E. J. Baerends, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 3619.
- [99] O. Pestovsky, A. Bakac, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13757.
- [100] M. L. Kremer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3595.
- [101] Mwebi N. O., *Fenton & Fenton-like reactions: the nature of oxidizing intermediates involved*. Faculty of the Graduate School of the University of Maryland, **2005**.
- [102] P. SALGADO, V. MELIN, D. CONTRERAS, Y. MORENO, H. D. MANSILLA, *Journal of the Chilean Chemical Society* **2013**, *58*, 2096.
- [103] a) D. CONTRERAS, J. Rodríguez, J. Freer, B. Schwederski, W. Kaim, *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry* **2007**, *12*, 1055; b) A. S. Petit, R. C. R. Penniford, J. N. Harvey, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6473.
- [104] a) D. Contreras, J. Rodríguez, L. Basaez, J. Freer, R. Valenzuela, H. Mansilla, P. Vanýsek, *Water Science and Technology* **2011**, *64*, 2103; b) J. Xu, R. B. Jordan, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1502.
- [105] V. Kristinová, R. Mozuraityte, I. Storrø, T. Rustad, *J. Agric. Food Chem.* **2009**, *57*, 10377.
- [106] J. Pracht, J. Boenigk, M. Isenbeck-Schröter, F. Keppler, H. Schöler, *Chemosphere* **2001**, *44*, 613.

- [107] J. Zeng, C. G. Yoo, F. Wang, X. Pan, W. Vermerris, Z. Tong, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 861.
- [108] M. Tarkpea, B. Eklund, M. Linde, B.-E. Bengtsson, *Environmental Toxicology and Chemistry* **1999**, *18*, 2487.
- [109] a) W. H. Richardson in *Peroxides (1983)*, John Wiley & Sons, Ltd, **2010**, S. 129–160; b) W. H. Richardson, V. F. Hodge, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3996; c) D. T. Sawyer, M. J. Gibian, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 1471.
- [110] a) D. T. Sawyer, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7977; b) C. P. Nash, D. H. Volman, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5412; c) D. T. Sawyer, *Oxygen Chemistry*, Oxford University Press, **1991**.
- [111] J. Gierer, F. Imsgard, *The reactions of lignins with oxygen and hydrogen peroxide in alkaline media*, **1977**.
- [112] K. Kratzl, P. Claus, W. Lonsky, J. S. Gratzl, *Wood Science and Technology* **1974**, *8*, 35.
- [113] C. Crestini, M. Crucianelli, M. Orlandi, R. Saladino, *Renewable Alternatives to Petroleum and the Key Role of Catalysis* **2010**, *156*, 8.
- [114] J. Gierer, F. Imsgard, *Acta Chem. Scand. B* **1977**, 537.
- [115] J. Gierer, F. Imsgard, *Acta Chem. Scand. B* **1977**, 546.
- [116] J. Gierer, F. Imsgard, *Acta Chem. Scand. B* **1977**, 561.
- [117] R. H. Reeves, I. A. Pearl, *Tappi* **1965**, 121.
- [118] J. E. Leffler, *Chem. Rev.* **1949**, *45*, 385.
- [119] E. Weitz, H. Schobbert, H. Seibert, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1935**, *68*, 1163.
- [120] J. Gierer, *Wood Sci. Technol.* **1986**.
- [121] J. Liu, Z. Du, Y. Yang, T. Lu, J. X. F. Lu, *ChemSusChem* **2012**, 2151.
- [122] Y. Sun, M. Fenster, A. Yu, R. M. Berry, D. S. Argyropoulos, *Can. J. Chem.* **1999**, *77*, 667.
- [123] D. S. Argyropoulos, *Oxidative delignification chemistry. Fundamentals and catalysis*, American Chemical Society; Distributed by Oxford University Press, Washington, DC, [New York], **2001**.
- [124] I. Hasegawa, Y. Inoue, Y. Muranaka, T. Yasukawa, K. Mae, *Energy Fuels* **2011**, *25*, 791.
- [125] G. Gellerstedt, I. Pettersson, *Journal of Wood Chemistry and Technology* **1982**, *2*, 231.

- [126] Sun Yujun, Argyropoulos Dimitris S., *A Comparison of the Reactivity and Efficiency of Ozone, Chlorine Dioxide, Dimethyldioxirane and Hydrogen Peroxide with Residual Kraft Lignin* *Holzforschung - International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, **50**, **2016**.
- [127] Kadla J.F., Chang H.-m., Jameel H., *The Reactions of Lignins with High Temperature Hydrogen Peroxide Part 2. The Oxidation of Kraft Lignin* *Holzforschung*, **53**, **2016**.
- [128] a) A. Hambardzumyan, L. Foulon, N. B. Bercu, M. Pernes, J. E. Maigret, M. Molinari, B. Chabbert, V. Aguié-Béghin, *Chemical Engineering Journal* **2015**, **264**, 780; b) J. C. Dean, P. S. Walsh, B. Biswas, P. V. Ramachandran, T. S. Zwier, *Chem. Sci.* **2014**, **5**, 1940.
- [129] K. Srinivas, F. d. C. Oliveira, P. J. Teller, A. R. Gonçalves, G. L. Helms, B. K. Ahring, *Bioresource Technology* **2016**, **221**, 394.
- [130] D. Braun, G. Collin, *Chem. Unserer Zeit* **2010**, 190.
- [131] a) L. H. Baekeland, *Chem. Ztg.* **1909**, 317; b) L. H. Baekeland, *Method of making insoluble products of phenol and formaldehyde*, **1909**, Google Patents, zu finden unter <https://www.google.com/patents/US942699>.
- [132] H. Domininghaus, *Kunststoffe Elektronische Ressource: Eigenschaften und Anwendungen*, 8. Aufl., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2012**.
- [133] K. Biederbick, *Kunststoffe, kurz und bündig. Kunststoffe-Skelett*, 2. Aufl., Vogel, Würzburg, **1970**.
- [134] X. Gao, E. Pujos-Guillot, J.-L. Sébédio, *Anal. Chem.* **2010**, **82**, 6447.
- [135] G. I. Zenkevich, Y. A. Eshchenko, V. S. Makarova, G. A. Vitenberg, G. Y. Dobryakov, A. V. Utsal, *Identification of the Products of Oxidation of Quercetin by Air Oxygen at Ambient Temperature*, **2007**.
- [136] C. Bitzer, G. Brasse, K. Dettner, S. Schulz, *Journal of Chemical Ecology* **2004**, **30**, 1591.
- [137] S. Kromidas, H.-J. Kuss (Hrsg.) *Chromatogramme richtig integrieren und bewerten. Ein Praxishandbuch für die HPLC und GC*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [138] K. Elbs, H. Lerch, *J. Prakt. Chem.* **1916**, **93**, 1.
- [139] D. Takaya, A. Yamashita, K. Kamijo, J. Gomi, M. Ito, S. Maekawa, N. Enomoto, N. Sakamoto, Y. Watanabe, R. Arai et al., *Current Perspectives in Marine Bioorganic Chemistry* **2011**, **19**, 6892.

- [140] S. K. Hanson, R. Wu, L. A. “ . Silks, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3410.
- [141] J. Gierer, J. Lenic, I. Norén, I. Szabo-Lin, C. Guthenberg, B. Mannervik, *Acta Chem. Scand.* **1974**, *28b*, 717.
- [142] L. Claisen **1896**, 291.
- [143] M. E. McDonnell, S.-P. Zhang, A. E. Dubin, S. L. Dax, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2002**, *12*, 1189.

7. Appendizes

7.1. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Cellulose-Polymer ^[8]	4
Abbildung 2: Hemicellulosen der Laubhölzer ^[4]	4
Abbildung 3: Hemicellulosen der Nadelhölzer ^[4]	5
Abbildung 4: p-Cumarylalkohol, p-Coniferylalkohol und p-Sinapylalkohol ^[13]	5
Abbildung 5: Lignin-Kohlenhydrat-Komplexe ^[23]	7
Abbildung 6: Schematische Darstellung des Lignins ^[21,22]	8
Abbildung 7: Schematischer Ablauf des Kraft-Aufschlusses	11
Abbildung 8: Bildung von Chinonmethiden ^[34]	12
Abbildung 9: Nucleophile Addition von HS ⁻ an Chinonmethid ^[34,35]	12
Abbildung 10: Rearomatisierung des Chinonmethids ^[34]	13
Abbildung 11: Formaldehyd-Eliminierung zur Ausbildung eines Enolethers ^[34-37]	13
Abbildung 12: Demethylierung durch Sulfide ^[34]	13
Abbildung 13: SET mit Eliminierung in β -Position ^[34]	13
Abbildung 14: Kondensation zweier Ligninfragmente ^[19,35,38,39]	14
Abbildung 15: Resolbildung ^[19,35,38,39]	14
Abbildung 16: Reaktion von Ligninfragmenten mit Kohlenhydratfragmenten ^[40]	14
Abbildung 17: Lignin-Kohlenhydrat-Komplexbildung ^[34]	15
Abbildung 18: Ausbildung von Stilbenen und Butadien-Derivaten ^[35]	15
Abbildung 19: Schematischer Ablauf des Aufschlusses von Lignocellulosen ^[81]	20
Abbildung 20: Acidolyse der β -O-4'-Strukturen ^[83]	21
Abbildung 21: Acidolyse der α -O-4'-Strukturen ^[84]	21
Abbildung 22: Acidolyse von β -5'-Strukturen ^[85]	21
Abbildung 23: FENTON-Reaktionszyklus nach SALGADO ^[102]	25
Abbildung 24: Reaktionen des Hydroxyl-Radikals ^[102]	26
Abbildung 25: Reaktion des [FeO] ²⁺ -Komplexes nach SALGADO ^[102]	26
Abbildung 26: Umsetzung von Katechol zu Kohlenstoffdioxid ^[106]	27
Abbildung 27: Lignin-Eisen(III)-Chelatkomplex nach ZENG ^[107]	27
Abbildung 28: Ringöffnung nach ZENG ^[107]	28
Abbildung 29: Reaktive Zentren der Ligninmonomere nach GIERER ^[111]	29
Abbildung 30: Oxidative Kupplung von Ligninmonomeren ^[112]	29
Abbildung 31: DAKIN-ähnliche C α -C β -Spaltung ^[113]	30

Abbildung 32: Ausbildung von Epoxiden ^[114]	30
Abbildung 33: Ringöffnung des aromatischen Systems ^[115]	31
Abbildung 34: DAKIN-ähnliche C _β -C _γ -Spaltung ^[116]	31
Abbildung 35: DAKIN-ähnliche C _α -C _β -Spaltung ^[117]	31
Abbildung 36: DAKIN-Oxidation ^[118]	32
Abbildung 37: Ausbildung von Epoxiden aus Chinoiden ^[119]	32
Abbildung 38: Hydroxidion induzierte Reaktionen mit chinoiden Systemen ^[120]	32
Abbildung 39: Umwandlung von Epoxiden zu chinoiden Systemen ^[114]	33
Abbildung 40: Ringöffnung chinoider Systeme ^[120]	33
Abbildung 41: Decarboxylierung von Poly- und Hydroxycarbonsäuren ^[121]	33
Abbildung 42: Allgemeines Schema zum elektrophilen Angriff an Carbanionen nach GIERER ^[111]	34
Abbildung 43: Allgemeines Schema zur nucleophilen Addition an Carbonylgruppen nach GIERER ^[111]	34
Abbildung 44: Postulierte Umsetzungsschritte der Umsetzung von SUN ^[122] nach ARGYROPOULOS ^[123]	35
Abbildung 45: Postulierte Umsetzungsschritte nach HASEGAWA ^[124]	36
Abbildung 46: Niedermolekulare Oxidationsprodukte nach KADLA ^[127]	38
Abbildung 47: Niedermolekulare Oxidationsprodukte nach SRINIVAS ^[129]	39
Abbildung 48: BAEKELAND-LEDERER-MANASSE-Reaktion ^[132]	41
Abbildung 49: Retrosynthetischer Ansatz zur Herstellung des Enolethers	43
Abbildung 50: Retrosynthetischer Ansatz zur Herstellung des Stilbens	44
Abbildung 51: Charakteristische <i>m/z</i> der Silylierung	45
Abbildung 52: GCxGC-TOF/MS der 4,5-Dihydroxyvaleriansäure	57
Abbildung 53: GCxGC-TOF/MS des Arabino- γ -lactons	57
Abbildung 54: GCxGC-TOF/MS der Ferulasäure	58
Abbildung 55: GCxGC-TOF/MS der Dehydroabietinsäure	59
Abbildung 56: GCxGC-TOF/MS des unbekanntes Analyten der Oxidation des Stilben-Modellsubstrates	59
Abbildung 57: GCxGC-TOF/MS des unbekanntes Analyten des Organosolv-Lignins	60
Abbildung 58: Oxidationsprodukte des Phenols nach FENTON	61
Abbildung 59: Äquivalenten-Screening des Phenols nach FENTON	61
Abbildung 60: Temperaturscreening des Phenols nach FENTON	62

Abbildung 61: Oxidationsprodukte des Guajacols nach FENTON	63
Abbildung 62: Äquivalenten-Screening des Guajacols nach FENTON	63
Abbildung 63: Temperaturscreening des Guajacols nach FENTON	64
Abbildung 64: Oxidationsprodukte des Guajacols mit basischem Wasserstoffperoxid	65
Abbildung 65: Äquivalenten-Screening des Guajacols mit basischem Wasserstoffperoxid	65
Abbildung 66: Temperaturscreening des Guajacols mit basischem Wasserstoffperoxid	66
Abbildung 67: Oxidationsprodukte des Syringols mit basischem Wasserstoffperoxid und nach FENTON.....	66
Abbildung 68: Äquivalenten-Screening des Syringols nach FENTON	67
Abbildung 69: Temperaturscreening des Syringols nach FENTON	68
Abbildung 70: Äquivalenten-Screening des Syringols mit basischem Wasserstoffperoxid	68
Abbildung 71: Temperaturscreening des Syringols mit basischem Wasserstoffperoxid	69
Abbildung 72: Oxidationsprodukte des Vanillins nach FENTON	70
Abbildung 73: Äquivalenten-Screening des Vanillins nach FENTON	70
Abbildung 74: Temperaturscreening des Vanillins nach FENTON.....	71
Abbildung 75: Oxidationsprodukte des Vanillins mit basischem Wasserstoffperoxid	71
Abbildung 76: Äquivalenten-Screening des Vanillins mit basischem Wasserstoffperoxid	72
Abbildung 77: Temperaturscreening des Vanillins mit basischem Wasserstoffperoxid	73
Abbildung 78: Oxidationsprodukte des Syringaldehyds nach FENTON.....	73
Abbildung 79: Äquivalenten-Screening des Syringaldehyds nach FENTON.....	74
Abbildung 80: Temperaturscreening des Syringaldehyds nach FENTON.....	75
Abbildung 81: Oxidationsprodukte des Syringaldehyds mit basischem Wasserstoffperoxid	75
Abbildung 82: Äquivalenten-Screening des Syringaldehyds mit basischem Wasserstoffperoxid	76
Abbildung 83: Temperaturscreening des Syringaldehyds mit basischem Wasserstoffperoxid	77

Abbildung 84: Allgemeines Reaktionsschema der Oxidationen von monomeren Aromaten nach FENTON	78
Abbildung 85: Allgemeines Reaktionsschema der Oxidationen von monomeren Aromaten mit basischem Wasserstoffperoxid.....	78
Abbildung 86: Oxidationsprodukte des Enolether-Modellsubstrates mit basischem Wasserstoffperoxid	79
Abbildung 87: Äquivalenten-Screening des Enolether-Modellsubstrates mit basischem Wasserstoffperoxid	80
Abbildung 88: Temperaturscreening des Enolether-Modellsubstrates mit basischem Wasserstoffperoxid	81
Abbildung 89: Oxidationsprodukte des Stilben-Modellsubstrates mit basischem Wasserstoffperoxid	81
Abbildung 90: Äquivalenten-Screening des Stilben-Modellsubstrates mit basischem Wasserstoffperoxid	82
Abbildung 91: Temperaturscreening des Stilben-Modellsubstrates mit basischem Wasserstoffperoxid	83
Abbildung 92: Massenverlust beim Äquivalenten-Screening des Kraft-Lignins	85
Abbildung 93: Massenverlust beim Temperaturscreening des Kraft-Lignins	86
Abbildung 94: $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY NMR-Spektren von Kraft-Lignin (oben) und oxidiertem Kraft-Lignin (unten).....	87
Abbildung 95: IR-Spektren von Kraft-Lignin (oben) und oxidiertem Kraft-Lignin (unten)	89
Abbildung 96: GC-TOF/MS von Kraft-Lignin.....	90
Abbildung 97: GC-TOF/MS von oxidiertem Kraft-Lignin	91
Abbildung 98: Äquivalenten-Screening der Oxidationen des Kraft-Lignins.....	92
Abbildung 99: Temperaturscreening der Oxidationen des Kraft-Lignins.....	93
Abbildung 100: Massenverlust beim Äquivalenten-Screening des Organosolv-Lignins	94
Abbildung 101: Massenverlust beim Temperaturscreening des Organosolv-Lignins	94
Abbildung 102: HSQC-DEPT NMR-Spektren von Organosolv-Lignin (oben) und oxidiertem Organosolv-Lignin (unten).....	96
Abbildung 103: GC-TOF/MS von Organosolv-Lignin	97
Abbildung 104: GC-TOF/MS von oxidiertem Organosolv-Lignin	98

Abbildung 105: Äquivalenten-Screening der Oxidationen des Organosolv-Lignins nach FENTON	99
Abbildung 106: Temperaturscreening der Oxidationen des Organosolv-Lignins nach FENTON	100
Abbildung 107: Kraft-Lignin-Phenoplaste	102
Abbildung 108: REM-Bilder der Kraft-Lignin-Polymerisate	104
Abbildung 109: REM-Bilder eines Kraft-Lignin-4-Ethylphenol-Phenoplasts.....	105
Abbildung 110: REM-Bild einer Bruchstelle eines Kraft-Lignin-Resorcin-Phenoplasts	105
Abbildung 111: REM-Bilder eines Kraft-Lignin-Resorcin-Phenoplasts	106
Abbildung 112: Organosolv-Lignin-Phenoplaste.....	107
Abbildung 113: REM-Bilder der Organosolv-Lignin-Polymerisate	108
Abbildung 114: ^1H NMR-Spektrum des Dehydrodivanillins	147
Abbildung 115: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum des Dehydrodivanillins.....	147
Abbildung 116: ^1H NMR-Spektrum des Dehydrodikresols.....	148
Abbildung 117: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum des Dehydrodikresols	148
Abbildung 118: ESI_{pos} -Spektrum des Dehydrodikresols	149
Abbildung 119: ESI_{neg} -Spektrum des Dehydrodikresols	149
Abbildung 120: ^1H NMR-Spektrum des Acetovanillins	150
Abbildung 121: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum des Acetovanillins.....	150
Abbildung 122: ESI_{pos} -Spektrum des Acetovanillins	151
Abbildung 123: ^1H NMR-Spektrum des Guajacol- <i>tert</i> -butylesters	151
Abbildung 124: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum des Guajacol- <i>tert</i> -butylesters.....	152
Abbildung 125: ESI_{pos} -Spektrum des Guajacol- <i>tert</i> -butylesters.....	152
Abbildung 126: ^1H NMR-Spektrum des acetylierten Enolethers	153
Abbildung 127: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum des acetylierten Enolethers	153
Abbildung 128: ESI_{pos} -Spektrum des acetylierten Enolethers	154
Abbildung 129: ESI_{neg} -Spektrum des acetylierten Enolethers	154
Abbildung 130: ^1H NMR-Spektrum des Enolether-Modellsubstrates.....	155
Abbildung 131: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum des Enolether-Modellsubstrates	155
Abbildung 132: $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -HSQC NMR-Spektrum des Enolether-Modellsubstrates	156
Abbildung 133: ESI_{neg} -Spektrum des Enolether-Modellsubstrates	156
Abbildung 134: ^1H NMR-Spektrum des Benzoylvanillins	157
Abbildung 135: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum des Benzoylvanillins	157

Abbildung 136: ESI _{pos} -Spektrum des Benzoylvanillins	158
Abbildung 137: ¹ H NMR-Spektrum der Acetohomovanillinsäure	158
Abbildung 138: ¹³ C{ ¹ H} NMR-Spektrum der Acetohomovanillinsäure	159
Abbildung 139: ESI _{pos} -Spektrum der Acetohomovanillinsäure	159
Abbildung 140: ESI _{neg} -Spektrum der Acetohomovanillinsäure	160
Abbildung 141: ¹ H NMR-Spektrum des geschützten Stilbens	160
Abbildung 142: ¹³ C{ ¹ H} NMR-Spektrum des geschützten Stilbens.....	161
Abbildung 143: ¹ H NMR-Spektrum des Stilben-Modellsubstrates	161
Abbildung 144: ¹³ C{ ¹ H} NMR-Spektrum des Stilben-Modellsubstrates.....	162
Abbildung 146: ESI _{neg} -Spektrum des Stilben-Modellsubstrates.....	163
Abbildung 147: GCxGC-TOF/MS von Oxalsäure	164
Abbildung 148: GCxGC-TOF/MS von Glycolsäure.....	164
Abbildung 149: GCxGC-TOF/MS von 2-Hydroxyacrylsäure.....	164
Abbildung 150: GCxGC-TOF/MS von 3-Hydroxypropionsäure.....	164
Abbildung 151: GCxGC-TOF/MS von Milchsäure	164
Abbildung 152: GCxGC-TOF/MS von 2-Methylmilchsäure.....	164
Abbildung 153: GCxGC-TOF/MS von Glycerinsäure.....	164
Abbildung 154: GCxGC-TOF/MS von 4-Hydroxybutansäure.....	164
Abbildung 155: GCxGC-TOF/MS von 4-Hydroxycrotonsäure.....	165
Abbildung 156: GCxGC-TOF/MS von Fumarsäure	165
Abbildung 157: GCxGC-TOF/MS von Bernsteinsäure.....	165
Abbildung 158: GCxGC-TOF/MS von 2,2-Dimethylbut-2-en-1-ol	165
Abbildung 159: GCxGC-TOF/MS von Lävulinsäure	165
Abbildung 160: GCxGC-TOF/MS von Tiglinsäure	165
Abbildung 161: GCxGC-TOF/MS von 2-Methylbernsteinsäure	165
Abbildung 162: GCxGC-TOF/MS von Äpfelsäure.....	165
Abbildung 163: GCxGC-TOF/MS von Weinsäure.....	166
Abbildung 164: GCxGC-TOF/MS von Threonsäure	166
Abbildung 165: GCxGC-TOF/MS von 2-Hydroxyglutarsäure.....	166
Abbildung 166: GCxGC-TOF/MS von 2-Hexensäure	166
Abbildung 167: GCxGC-TOF/MS von 3-Hexen-1,6-dicarbonsäure	166
Abbildung 168: GCxGC-TOF/MS von Brenzschleimsäure	166
Abbildung 169: GCxGC-TOF/MS von 3-Methylbrenzschleimsäure	166
Abbildung 170: GCxGC-TOF/MS von Erythrosäure-γ-lacton.....	166

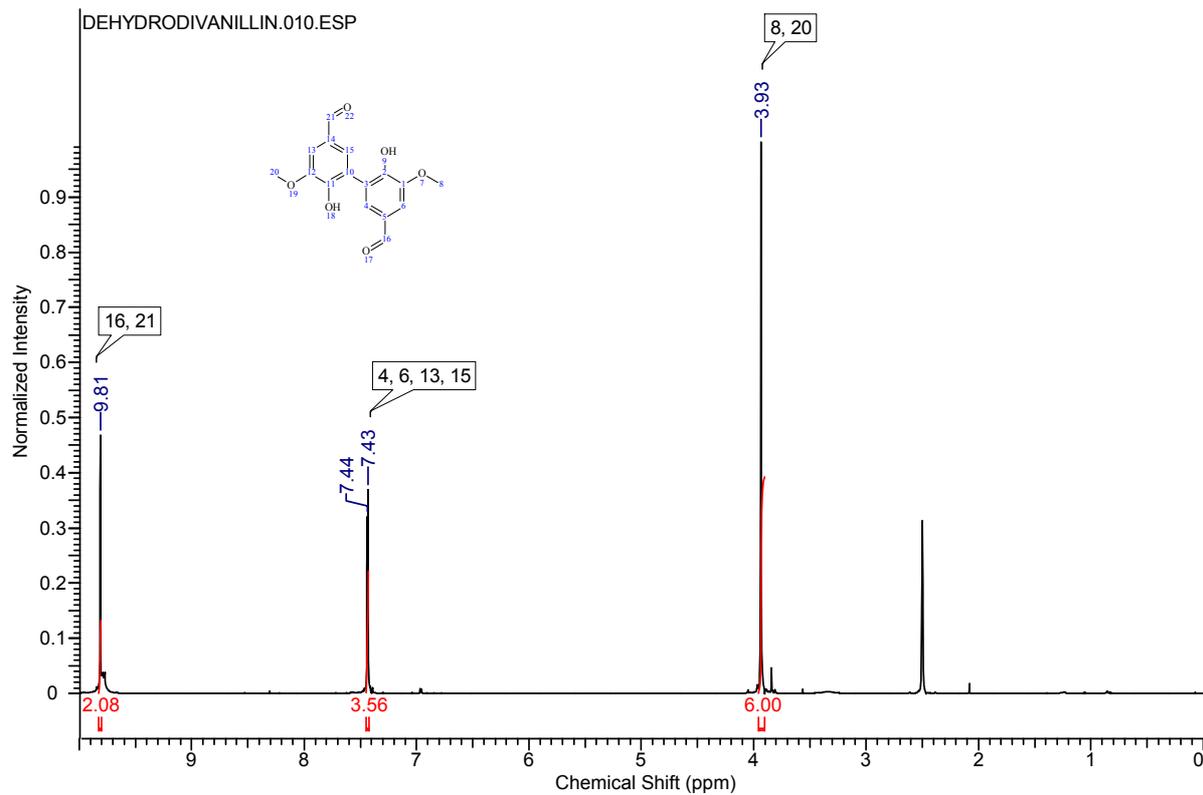
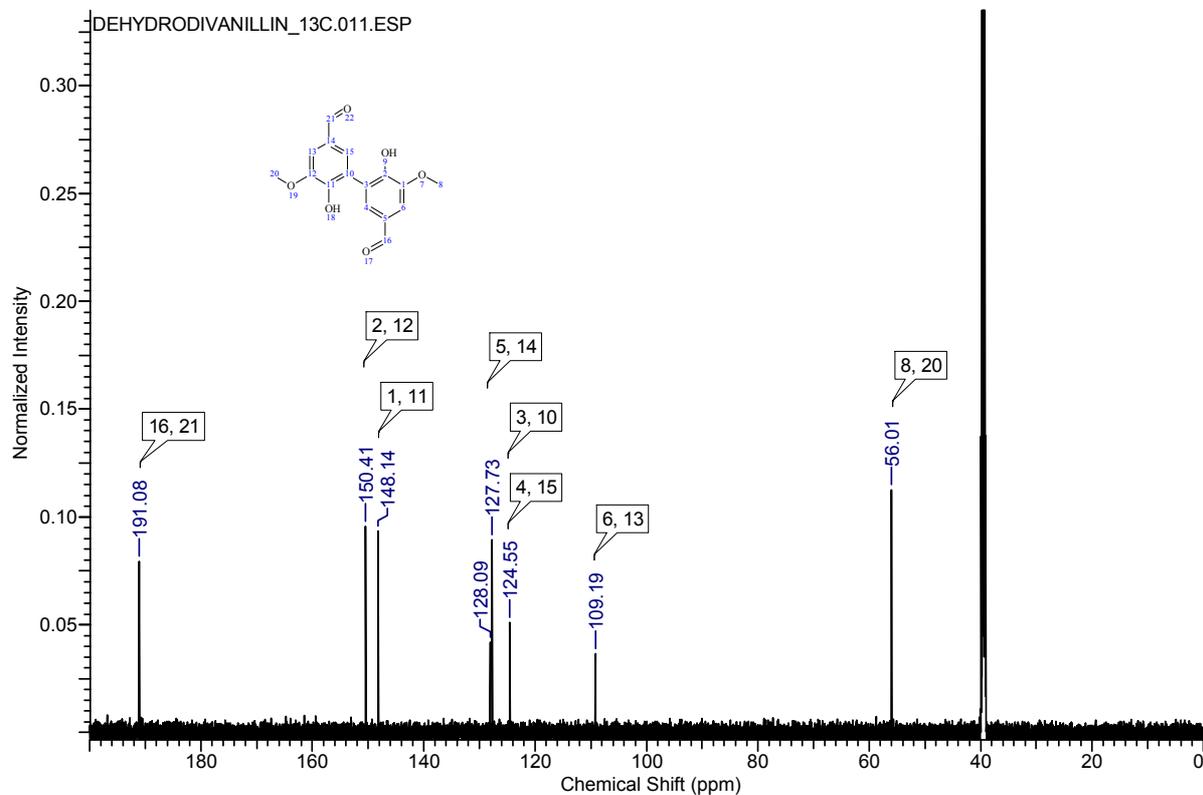
Abbildung 171: GCxGC-TOF/MS von Arabino- γ -lacton.....	167
Abbildung 172: GCxGC-TOF/MS von 2-Oxotetrahydrofuran-3-hydroxy-3,4-methylalkohol.....	167
Abbildung 173: GCxGC-TOF/MS von 2-Oxotetrahydrofuran-4,5-dicarbonsäure....	167
Abbildung 174: GCxGC-TOF/MS von C ₅ -Zuckern.....	167
Abbildung 175: GCxGC-TOF/MS von C ₆ -Zuckern.....	167
Abbildung 176: GCxGC-TOF/MS von C ₆ -Zuckerdimeren.....	167
Abbildung 177: GCxGC-TOF/MS von Phenol.....	167
Abbildung 178: GCxGC-TOF/MS von Benzoesäure.....	167
Abbildung 179: GCxGC-TOF/MS von Katechol.....	168
Abbildung 180: GCxGC-TOF/MS von Guajacol.....	168
Abbildung 181: GCxGC-TOF/MS von 2-Hydroxybenzoesäure.....	168
Abbildung 182: GCxGC-TOF/MS von 4-Hydroxybenzoesäure.....	168
Abbildung 183: GCxGC-TOF/MS von Terephthalsäure.....	168
Abbildung 184: GCxGC-TOF/MS von 3,4-Dimethylbenzaldehyd	168
Abbildung 185: GCxGC-TOF/MS von 1,4-Dihydroxybenzoesäure	168
Abbildung 186: GCxGC-TOF/MS von 3,4-Dihydroxybenzoesäure	168
Abbildung 187: GCxGC-TOF/MS von 4-Methylguajacol.....	169
Abbildung 188: GCxGC-TOF/MS von 4-Ethenylguajacol	169
Abbildung 189: GCxGC-TOF/MS von 4-Propylenguajacol	169
Abbildung 190: GCxGC-TOF/MS von Vanillin	169
Abbildung 191: GCxGC-TOF/MS von Apocynin	169
Abbildung 192: GCxGC-TOF/MS von Vanillinsäure	169
Abbildung 193: GCxGC-TOF/MS von Ferulasäuremethylester	169
Abbildung 194: GCxGC-TOF/MS von Dihydroconiferylalkohol.....	169
Abbildung 195: GCxGC-TOF/MS von Dihydroconiferylsäure	170
Abbildung 196: GCxGC-TOF/MS von 1,2-Methylenedioxybenzol	170
Abbildung 197: GCxGC-TOF/MS von Syringol.....	170
Abbildung 198: GCxGC-TOF/MS von Syringaldehyd	170
Abbildung 199: GCxGC-TOF/MS von Syrin-gasäure	170
Abbildung 200: GCxGC-TOF/MS von Enolether-Modellsubstrat.....	170
Abbildung 201: GCxGC-TOF/MS von Stilben-Modellsubstrat	170
Abbildung 202: GCxGC-TOF/MS von Dehydrodikresol	170
Abbildung 203: GCxGC-TOF/MS von Dehydrodivanillin	171

Abbildung 204: GCxGC-TOF/MS von Palmitinsäure	171
Abbildung 205: GCxGC-TOF/MS von Ölsäure	171
Abbildung 206: GCxGC-TOF/MS von Abietinsäure	171
Abbildung 207: GCxGC-TOF/MS von Cyclo-S ₆	171
Abbildung 208: GCxGC-TOF/MS von Cyclo-S ₈	171

7.2. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Bindungstypen und deren Häufigkeit des Lignins ^[17,18,19]	6
Tabelle 2: Durchschnittliche Bindungsdissoziationsenergien des Lignins ^[24]	9
Tabelle 3: Chemische Verschiebungen des Lignins ^[25]	9
Tabelle 4: Chemische Verschiebungen des Kraft-Lignins ^[44]	16
Tabelle 5: Depolymerisationsstrategien des Kraft-Lignins ^[47-56]	17
Tabelle 6: Qualifizierung der Modellsubstrate, der technischen Lignine und der Oxidationsprodukte	46

7.3. Spektren und Chromatogramme

Abbildung 114: ^1H NMR-Spektrum des DehydrodivanillinsAbbildung 115: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum des Dehydrodivanillins

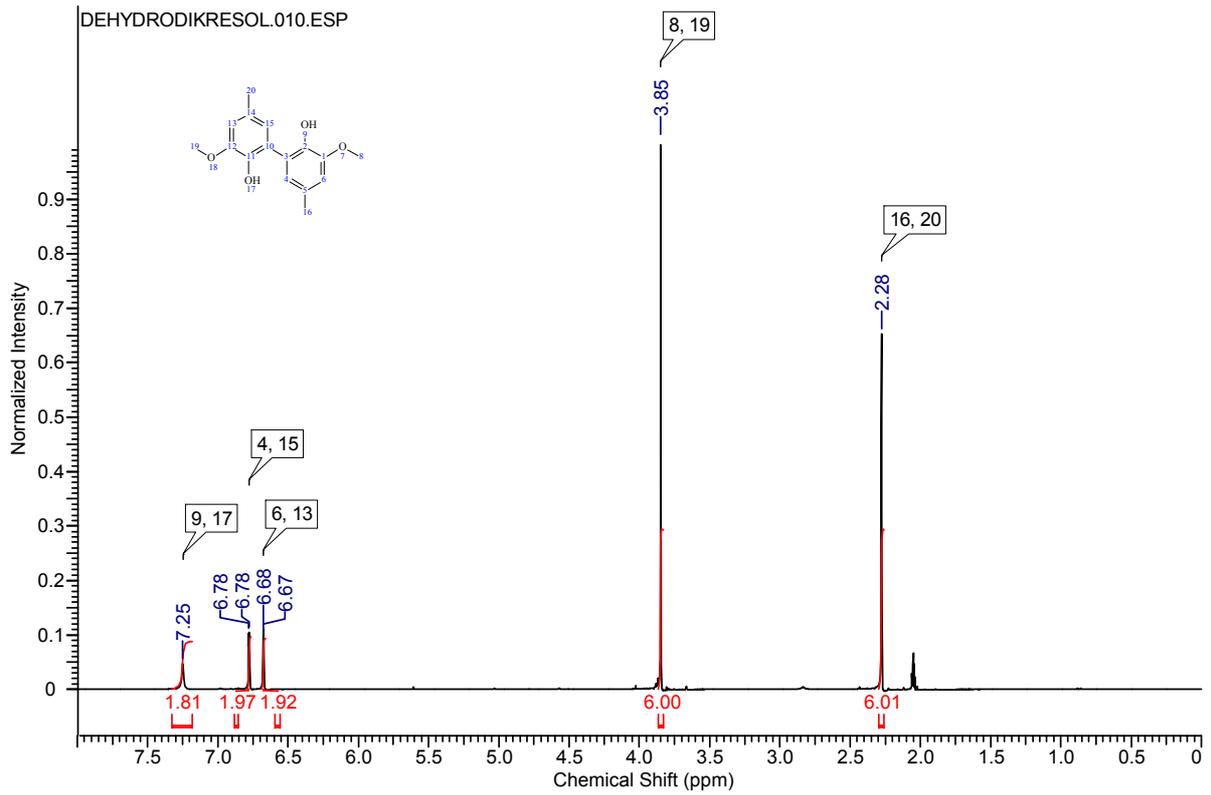


Abbildung 116: ^1H NMR-Spektrum des Dehydrodikresols

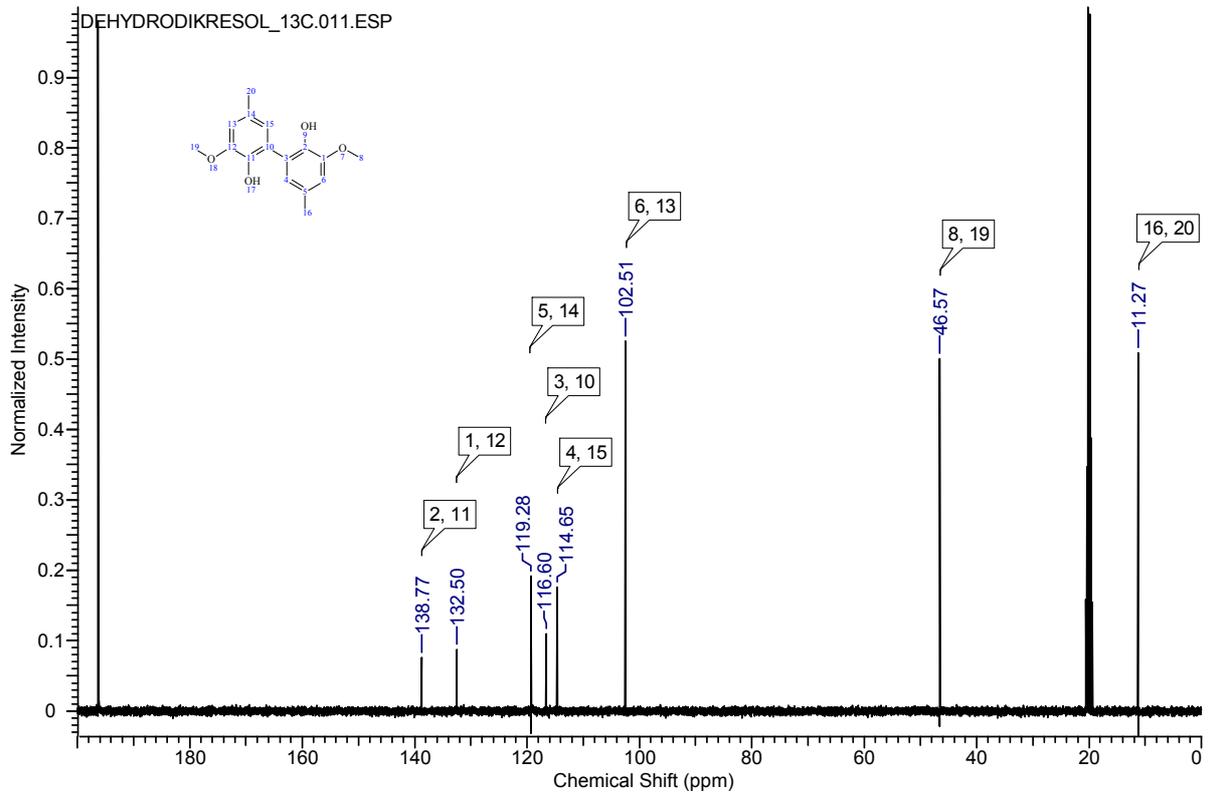
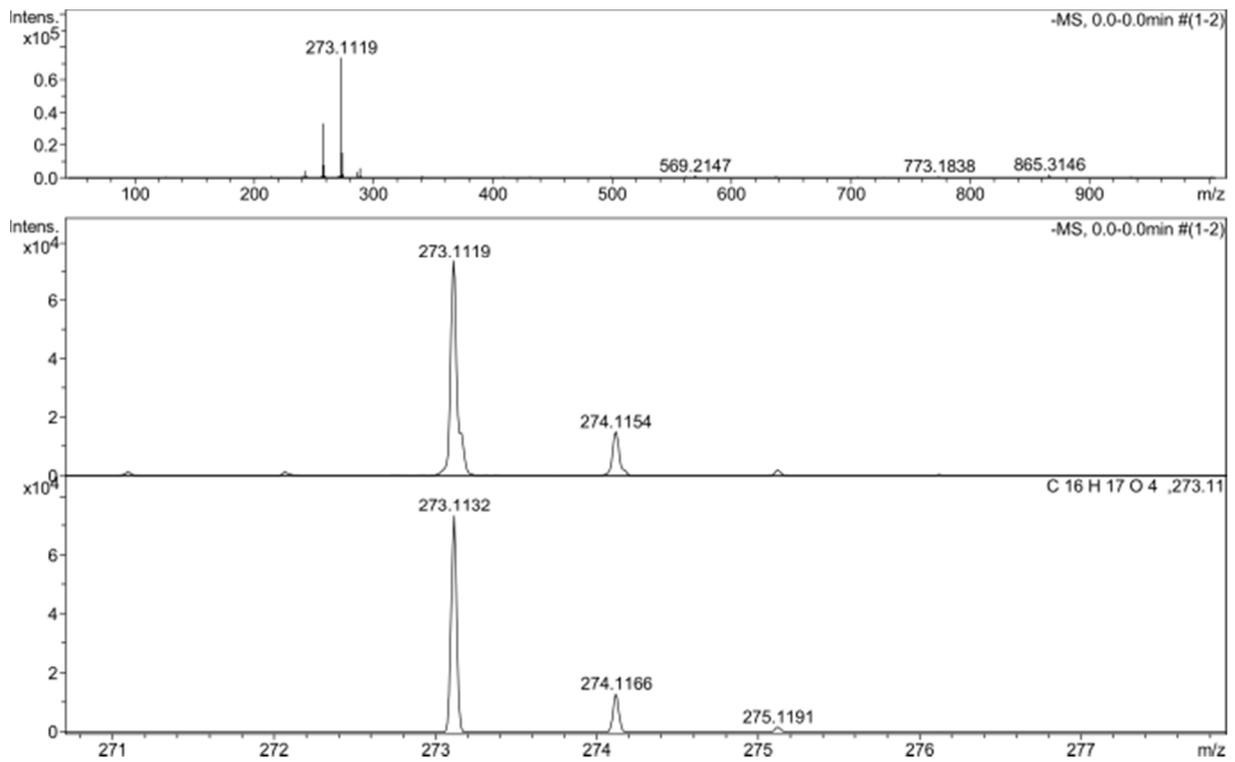
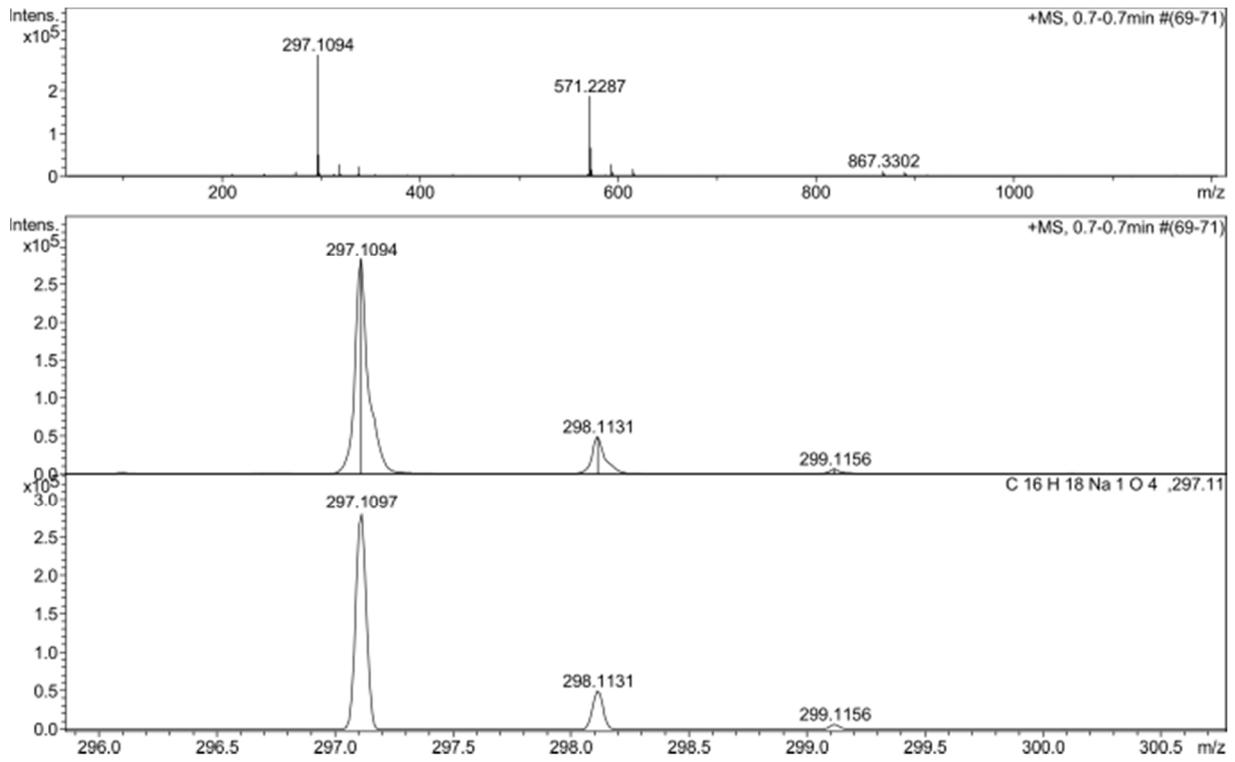


Abbildung 117: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum des Dehydrodikresols



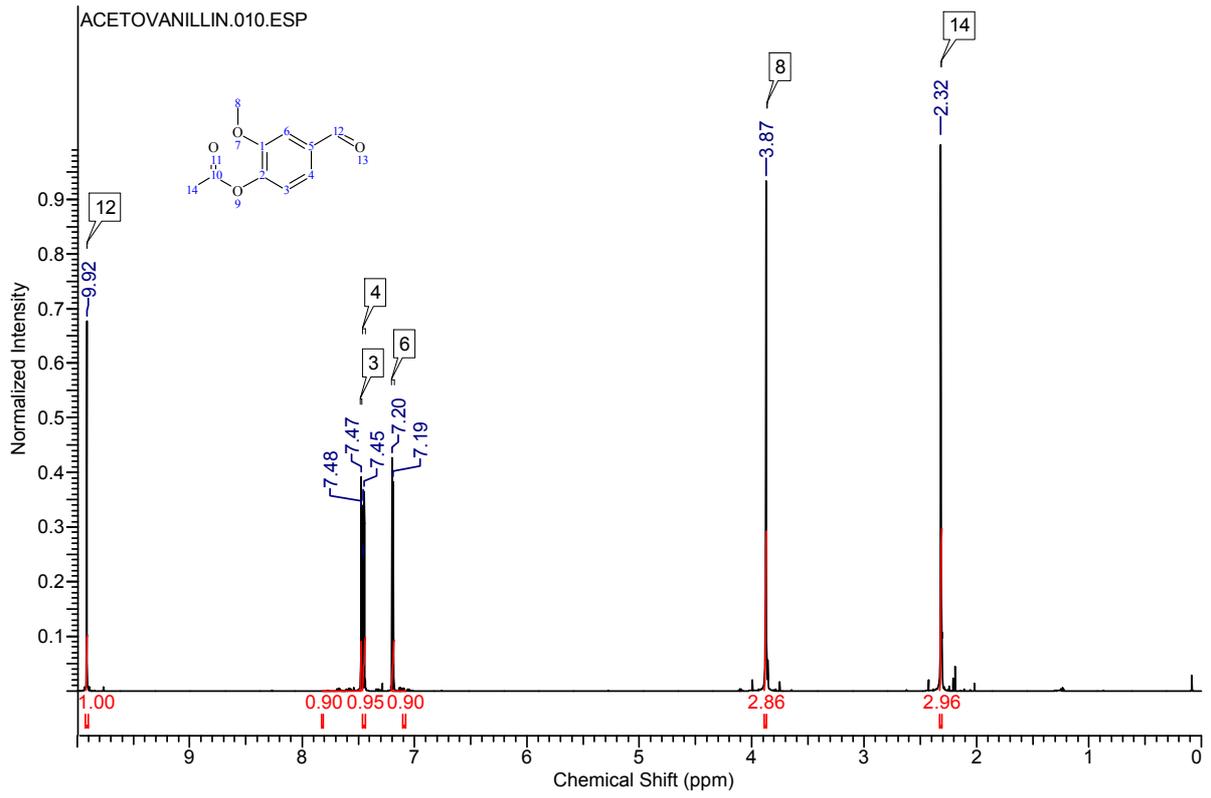


Abbildung 120: ^1H NMR-Spektrum des Acetovanillins

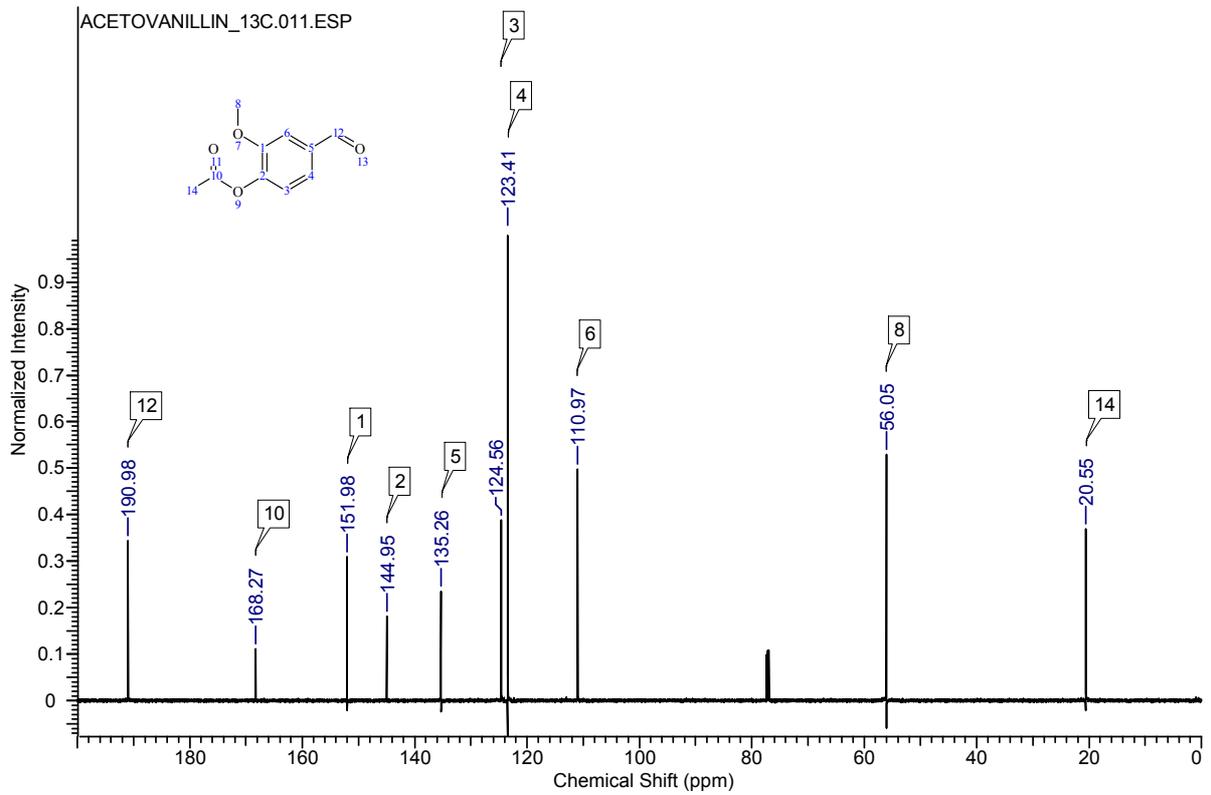


Abbildung 121: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum des Acetovanillins

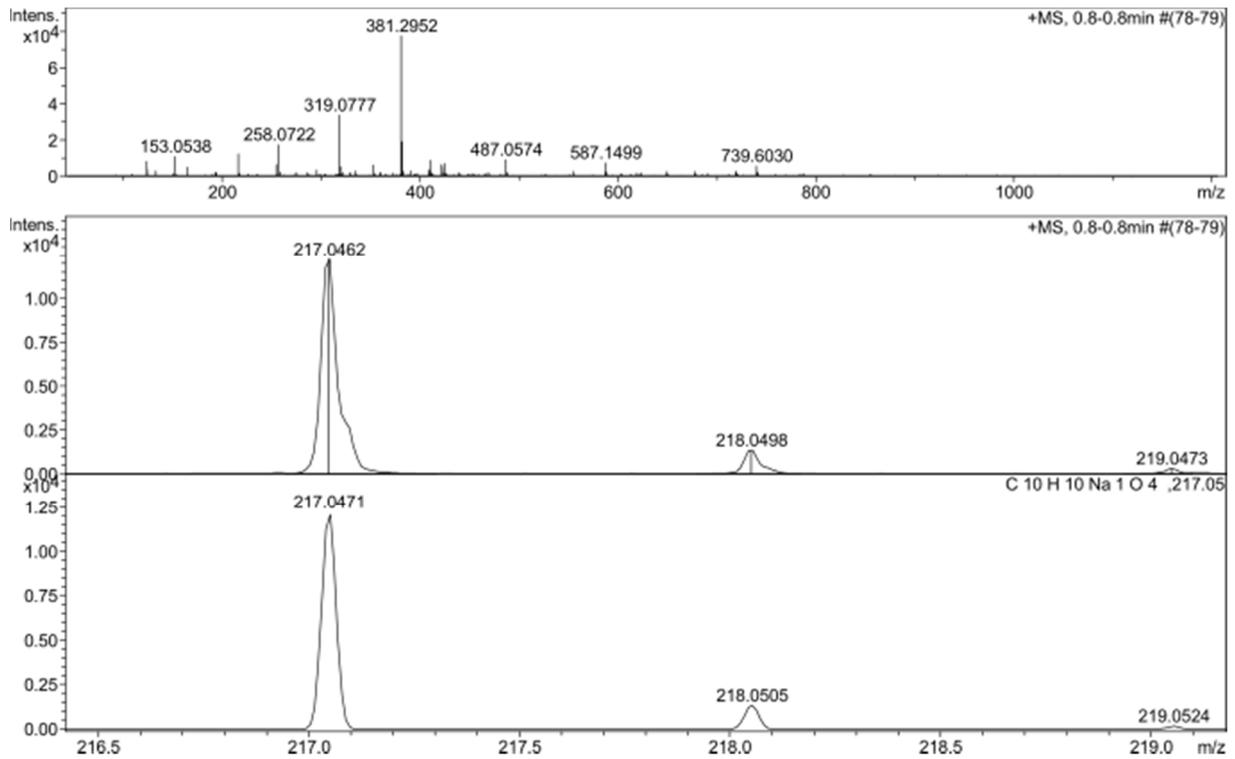


Abbildung 122: ESI_{pos}-Spektrum des Acetovanillins

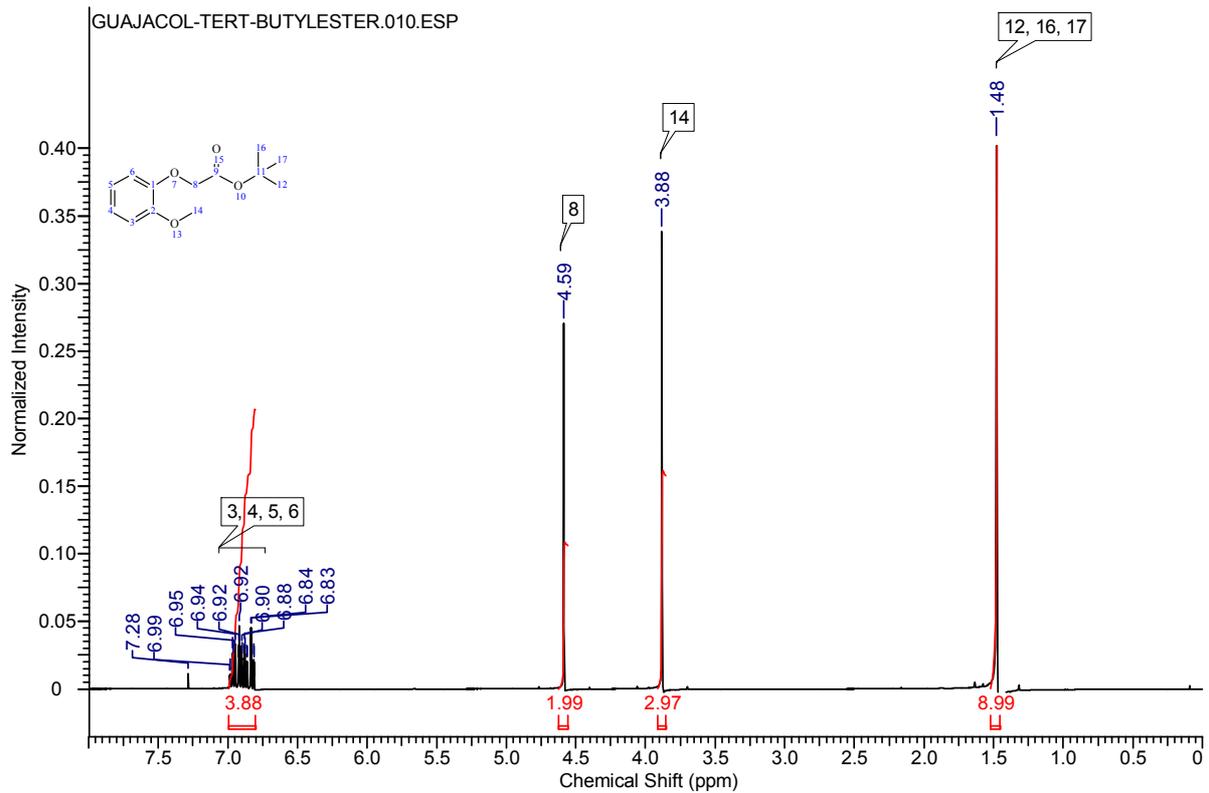


Abbildung 123: ¹H NMR-Spektrum des Guajacol-*tert*-butylesters

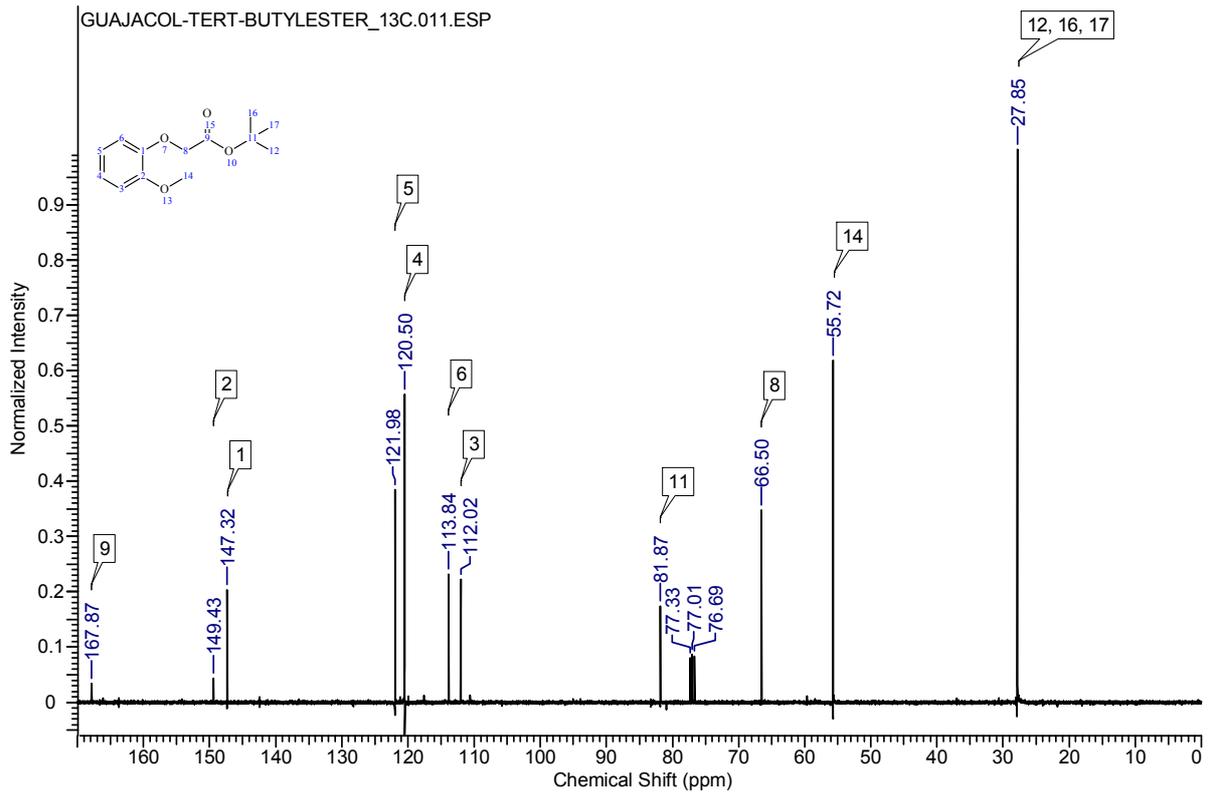


Abbildung 124: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum des Guajacol-*tert*-butylesters

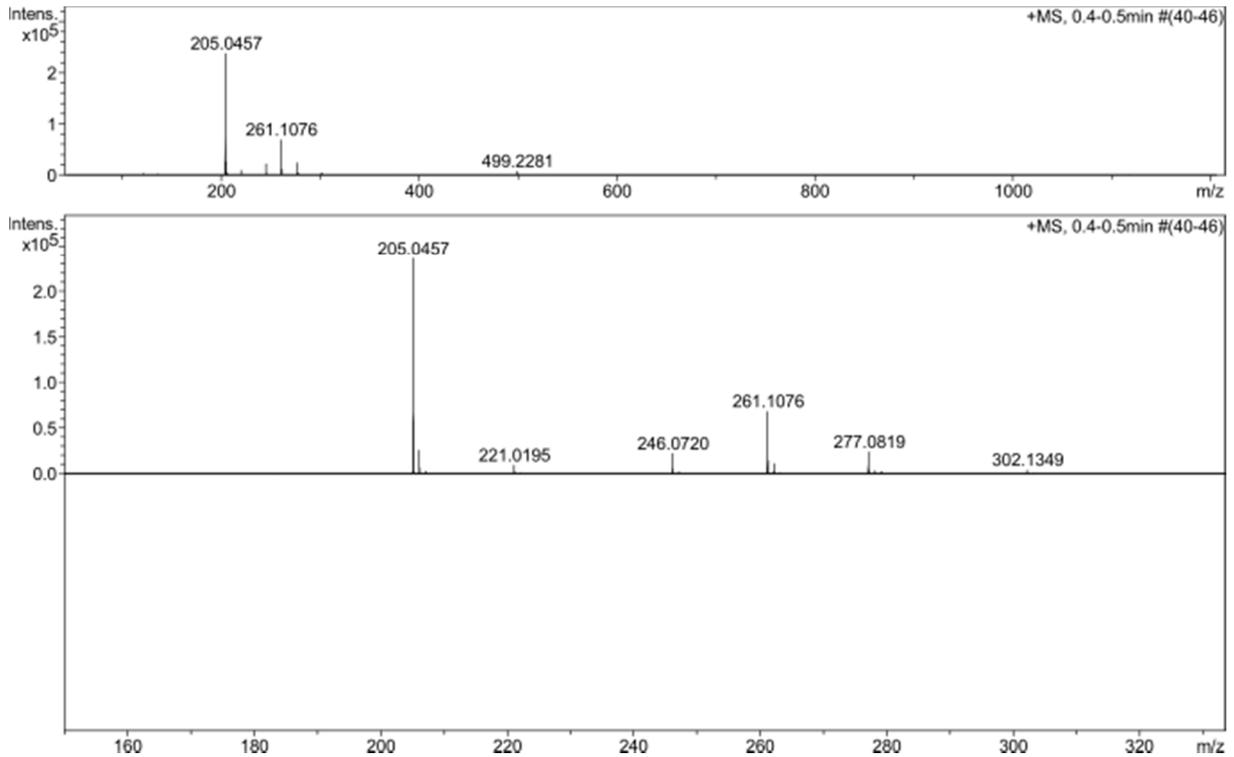


Abbildung 125: ESI_{pos}-Spektrum des Guajacol-*tert*-butylesters

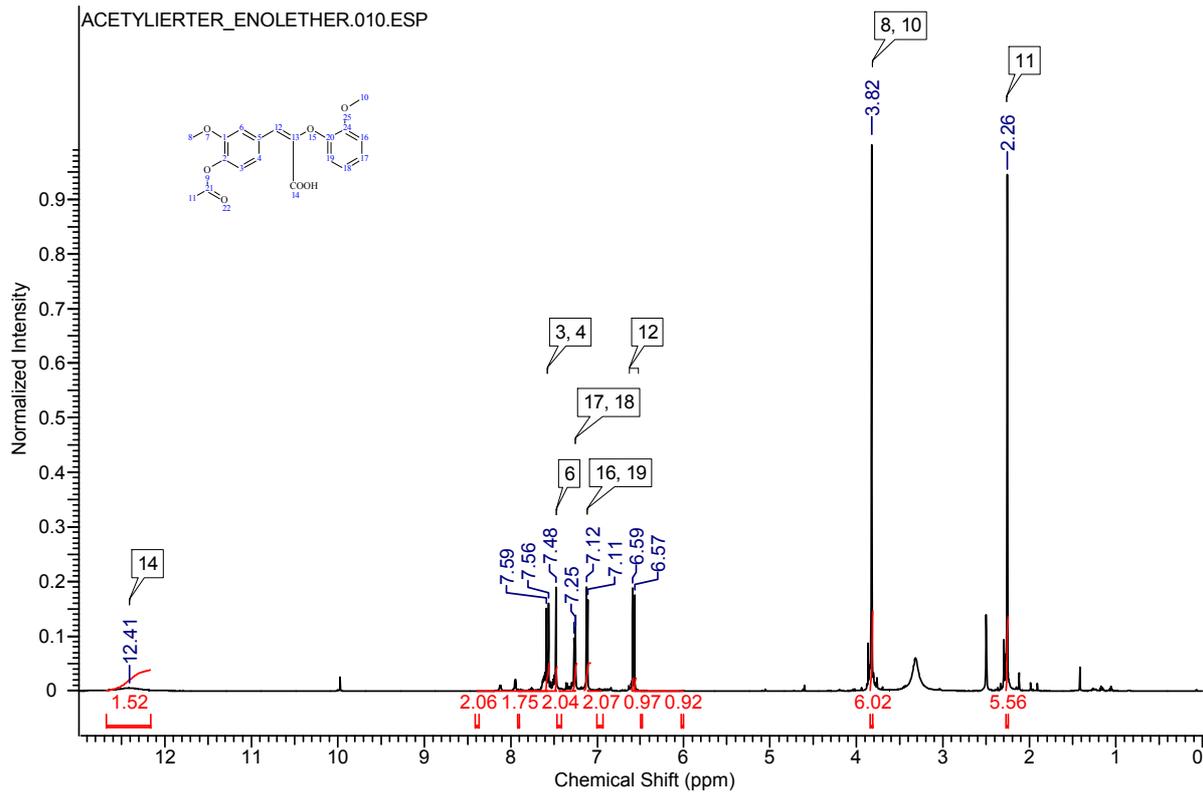


Abbildung 126: ^1H NMR-Spektrum des acetylierten Enoethers

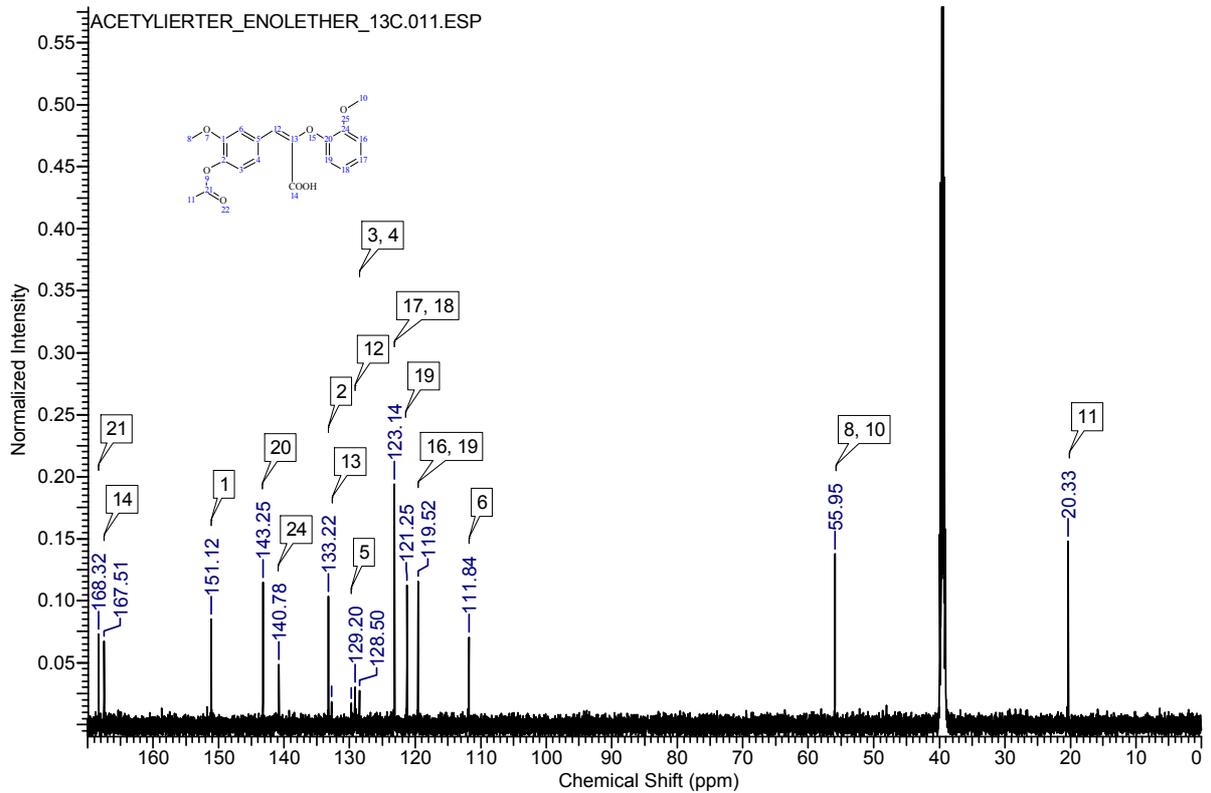


Abbildung 127: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum des acetylierten Enoethers

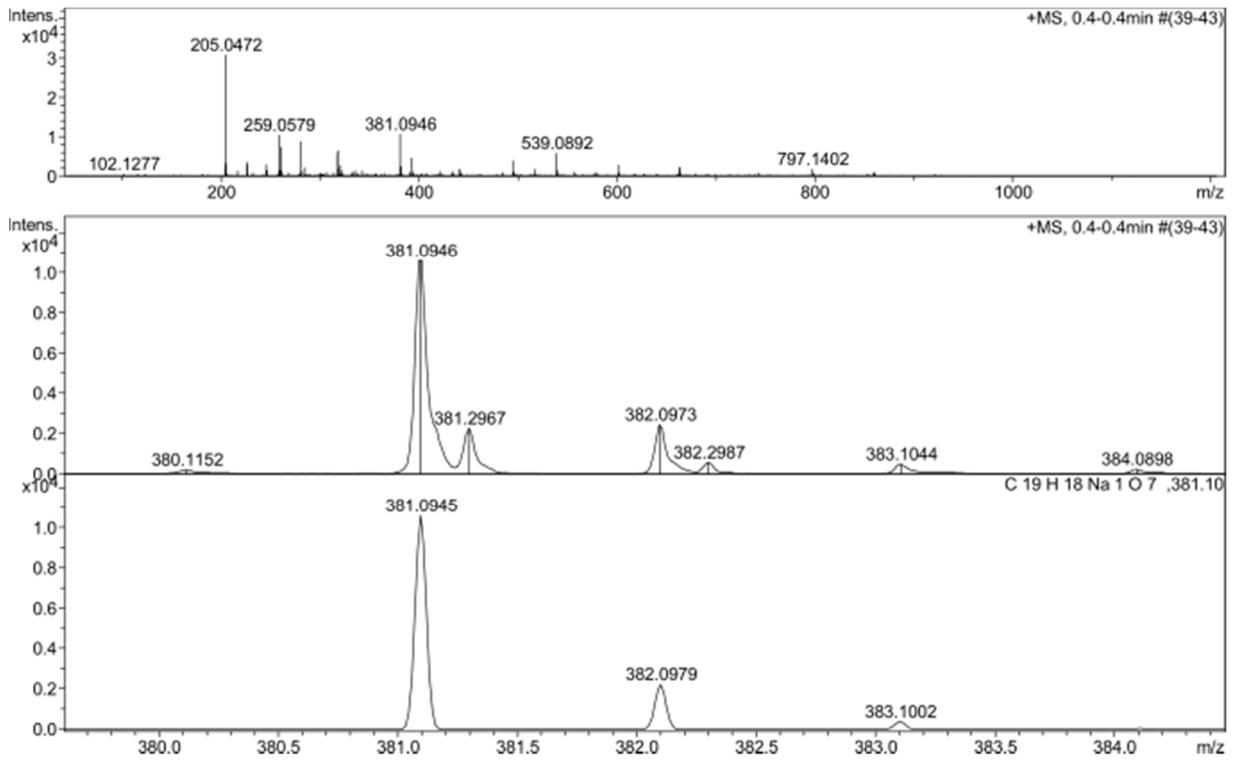


Abbildung 128: ESI_{pos}-Spektrum des acetylierten Enoethers

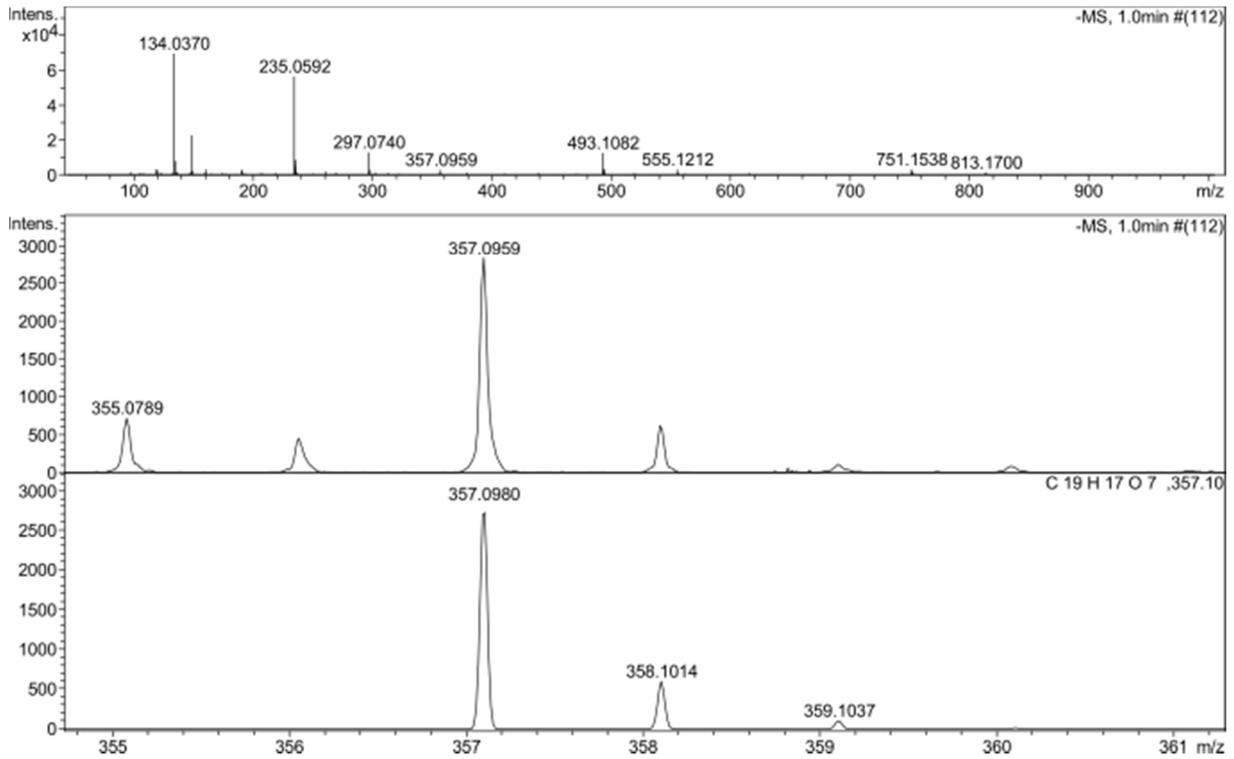
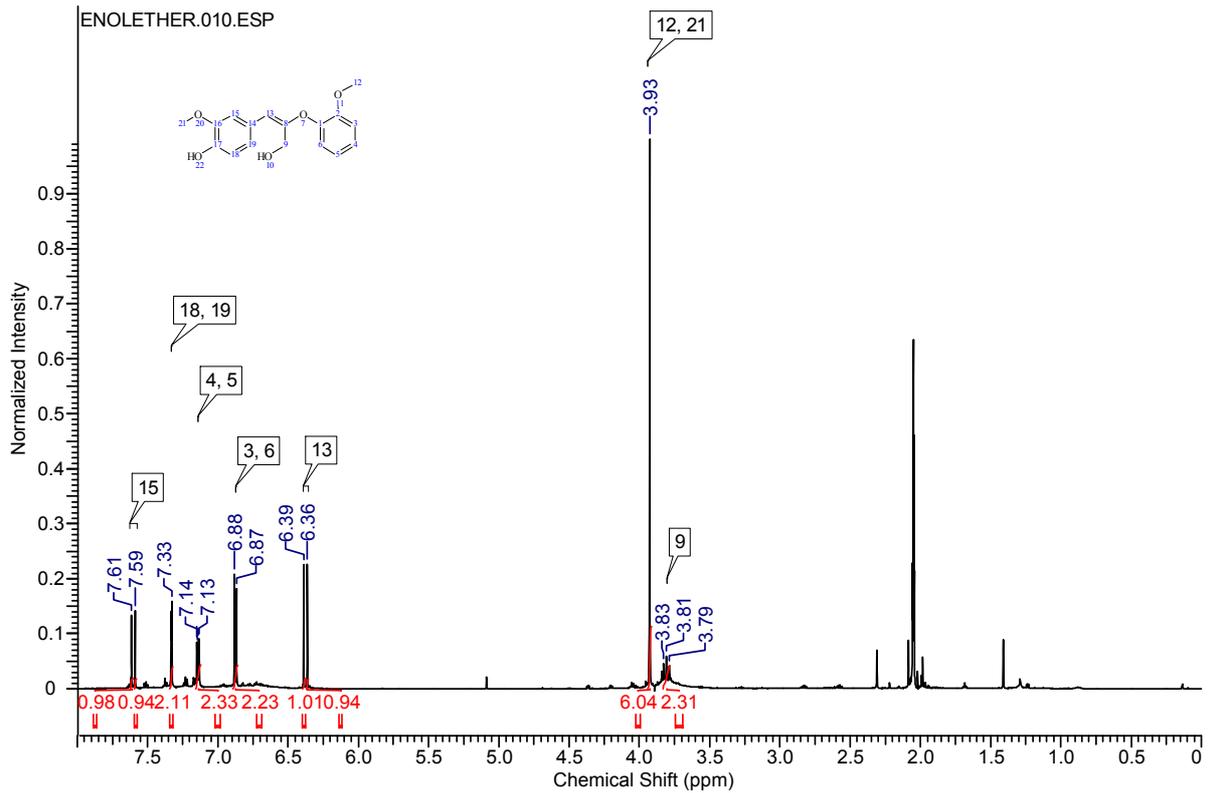
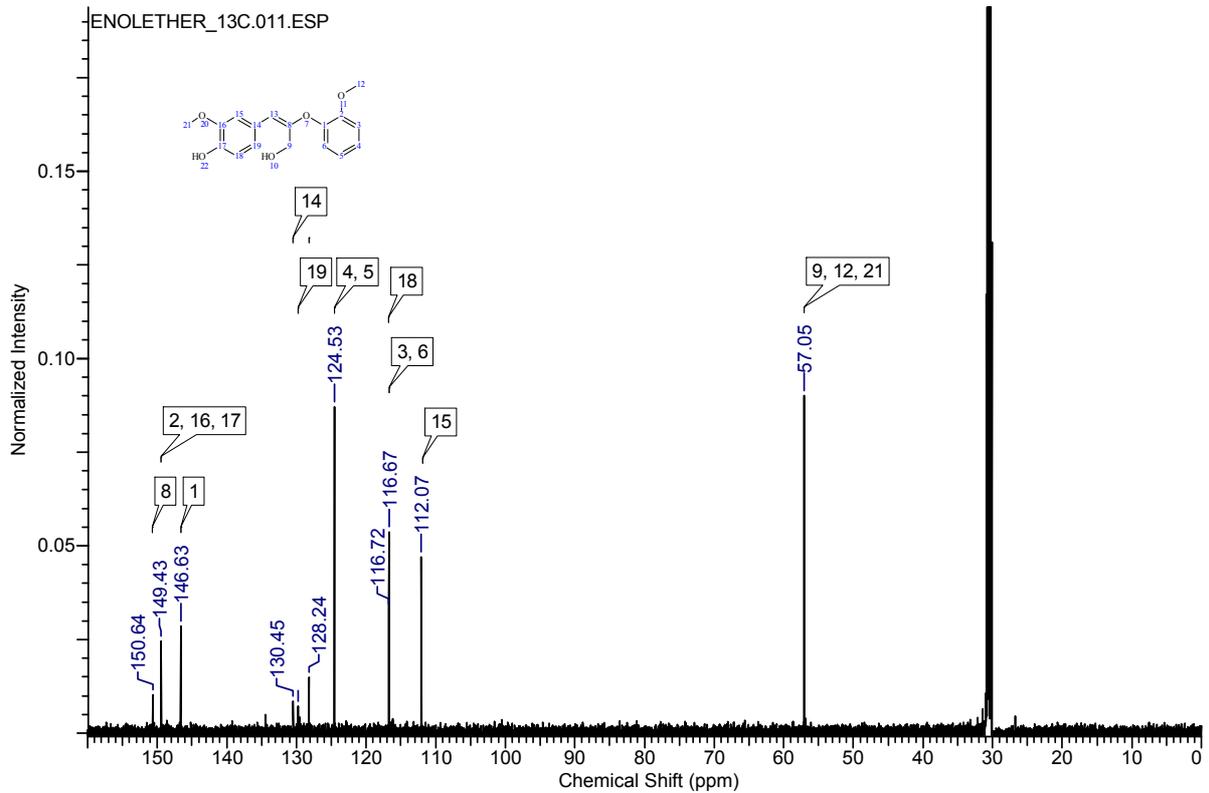


Abbildung 129: ESI_{neg}-Spektrum des acetylierten Enoethers

Abbildung 130: ^1H NMR-Spektrum des Enolether-ModellsubstratesAbbildung 131: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum des Enolether-Modellsubstrates

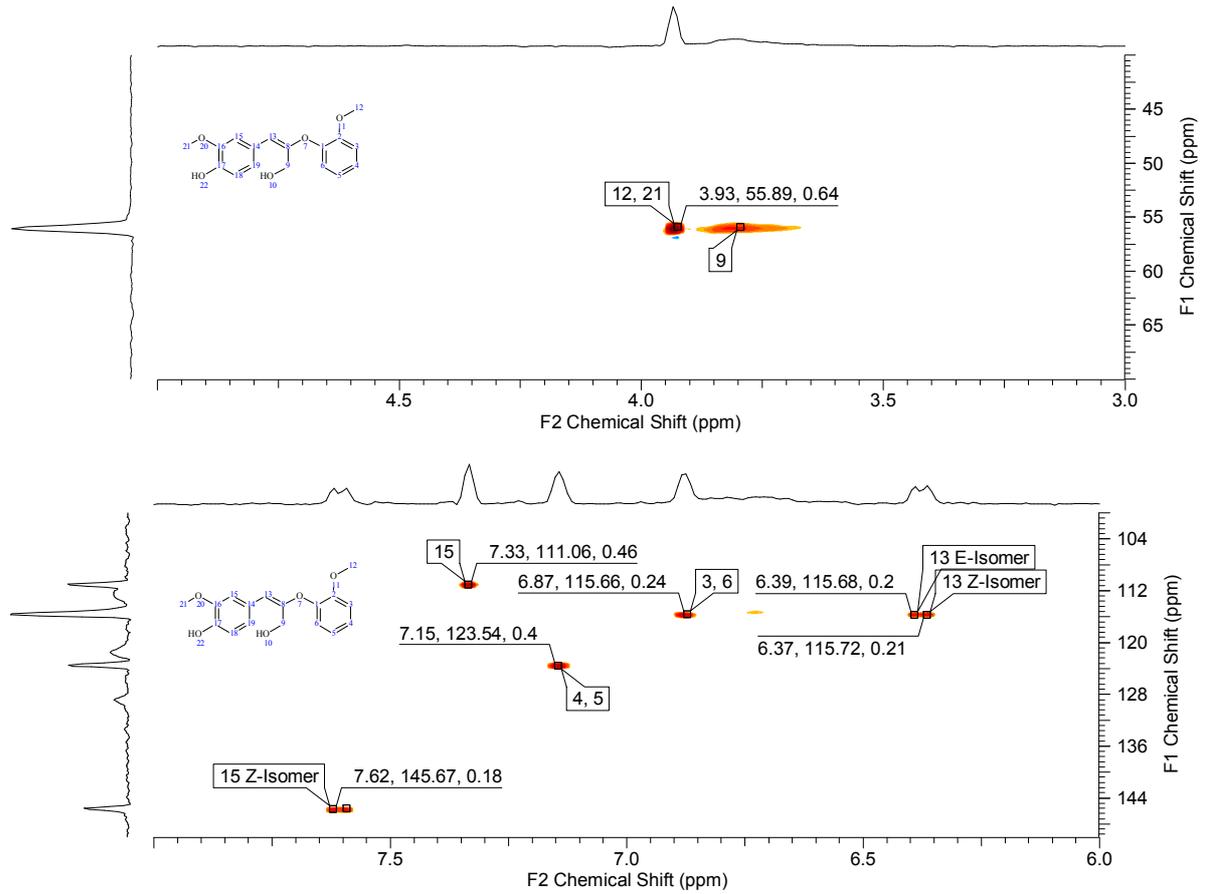


Abbildung 132: $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HSQC NMR-Spektrum des Enolether-Modellsubstrates

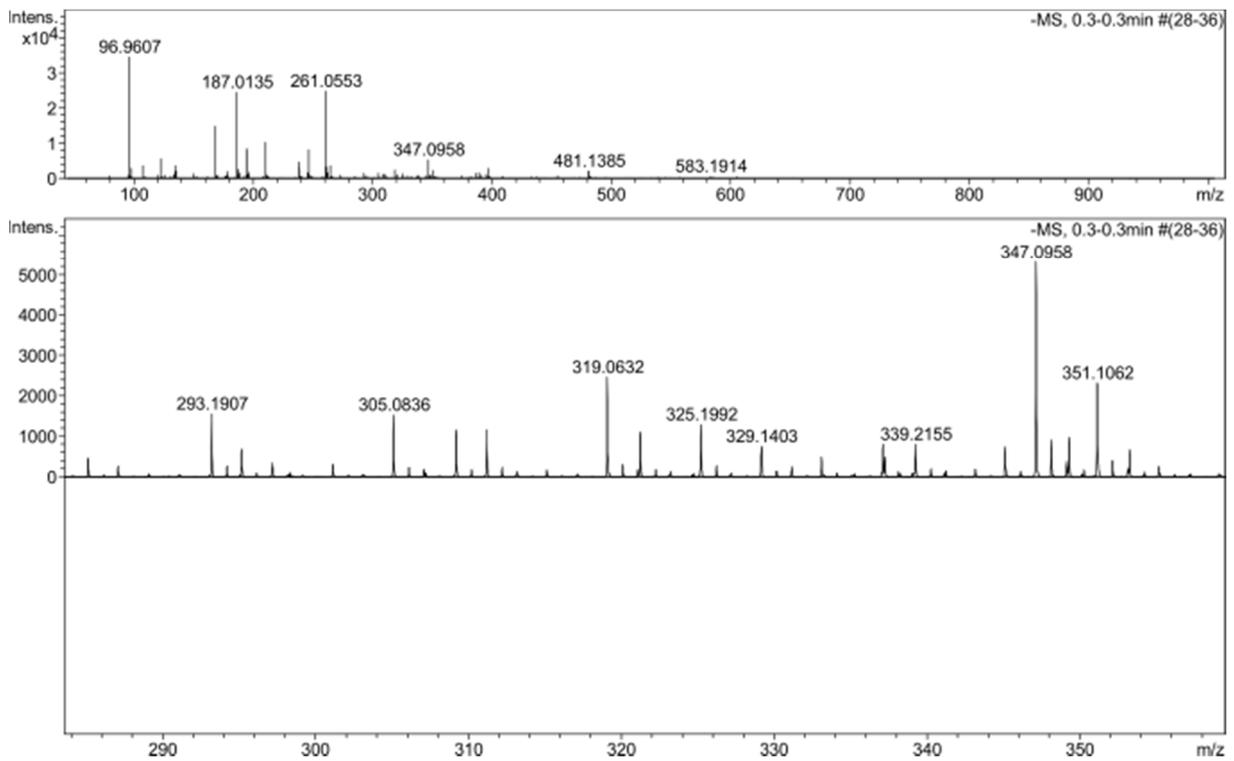


Abbildung 133: ESI $_{\text{neg}}$ -Spektrum des Enolether-Modellsubstrates

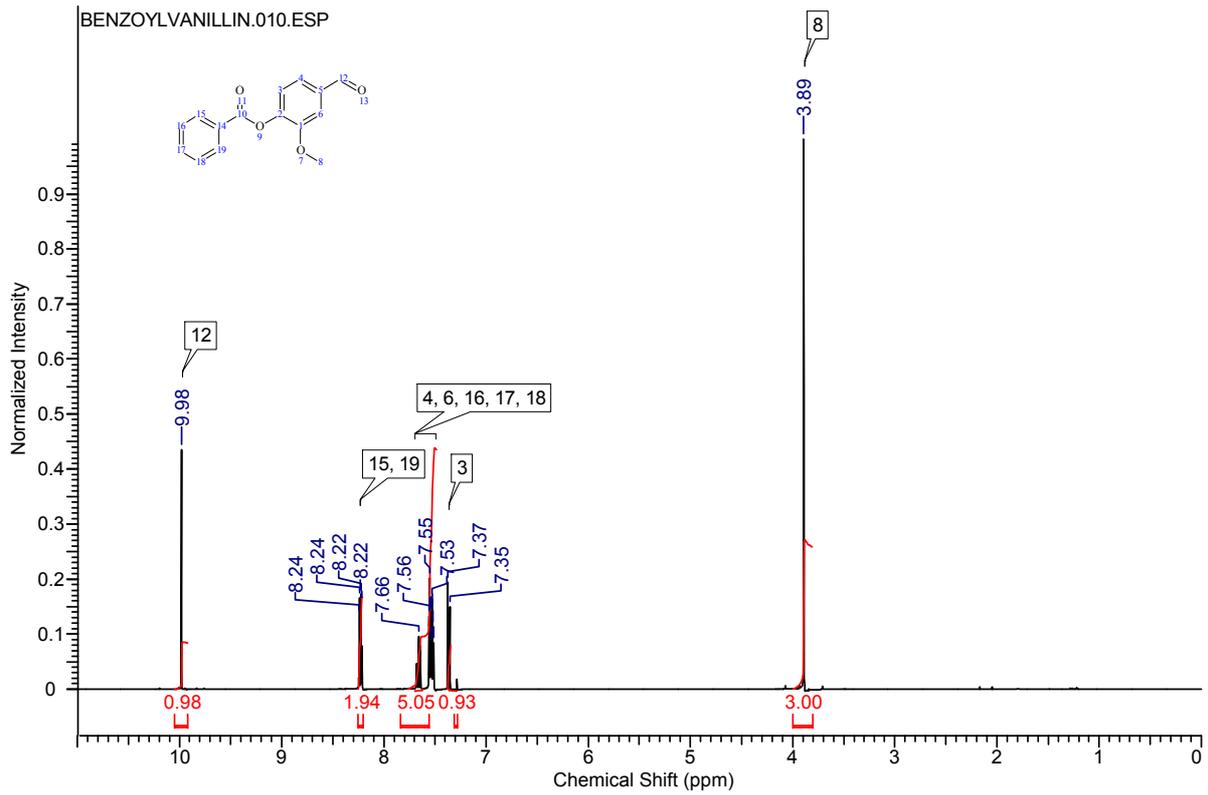


Abbildung 134: ^1H NMR-Spektrum des Benzoylvanillins

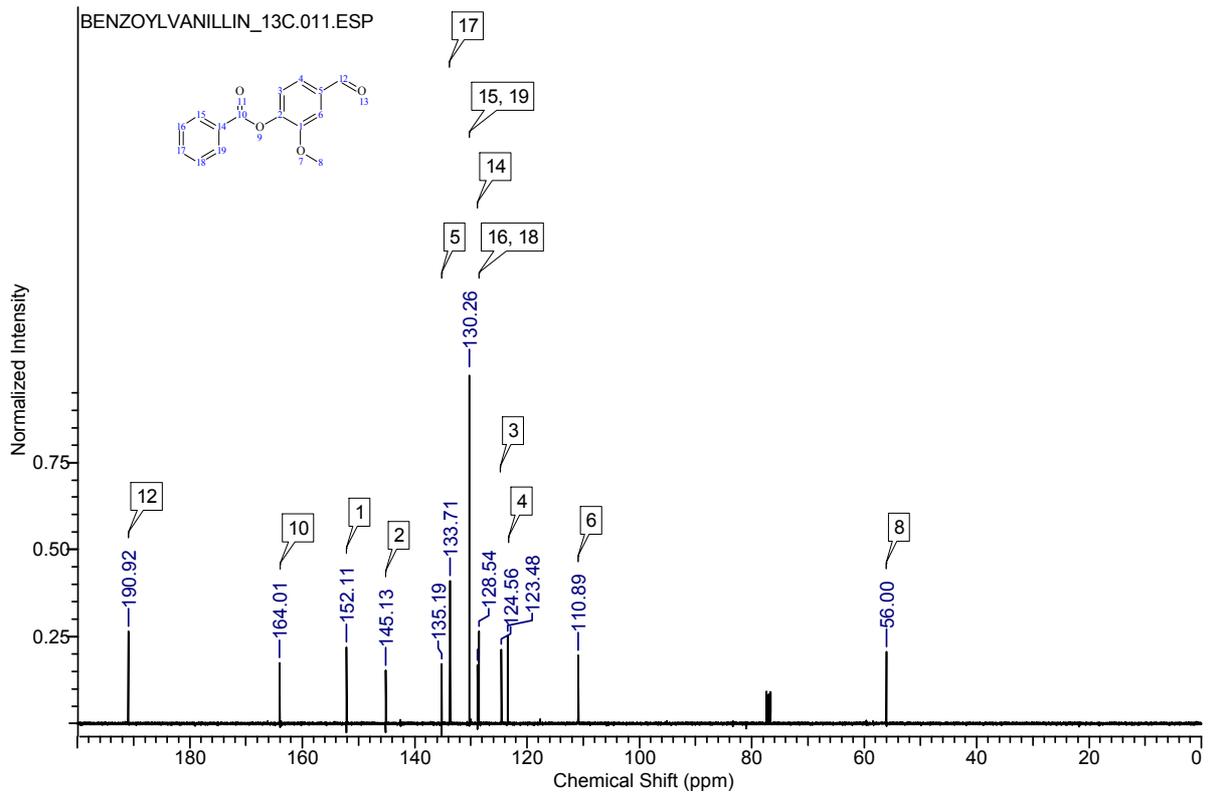


Abbildung 135: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum des Benzoylvanillins

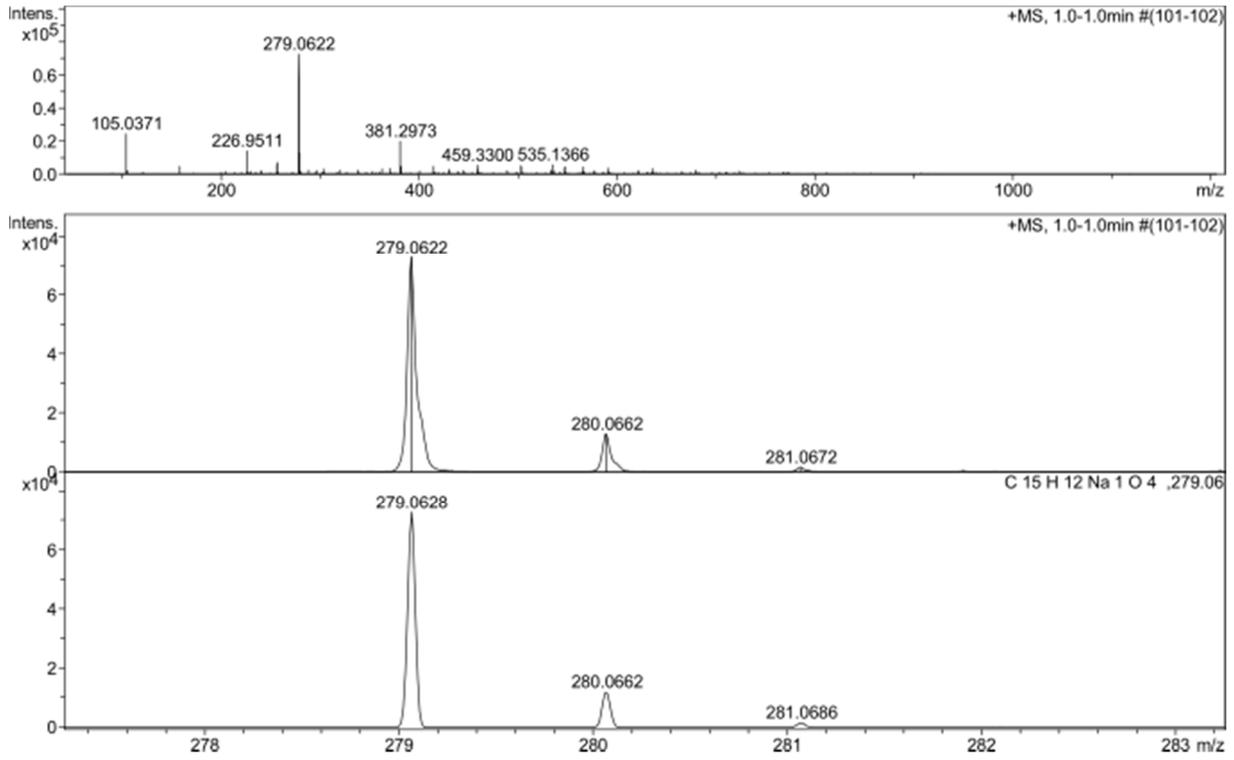


Abbildung 136: ESI_{pos}-Spektrum des Benzoylvanillins

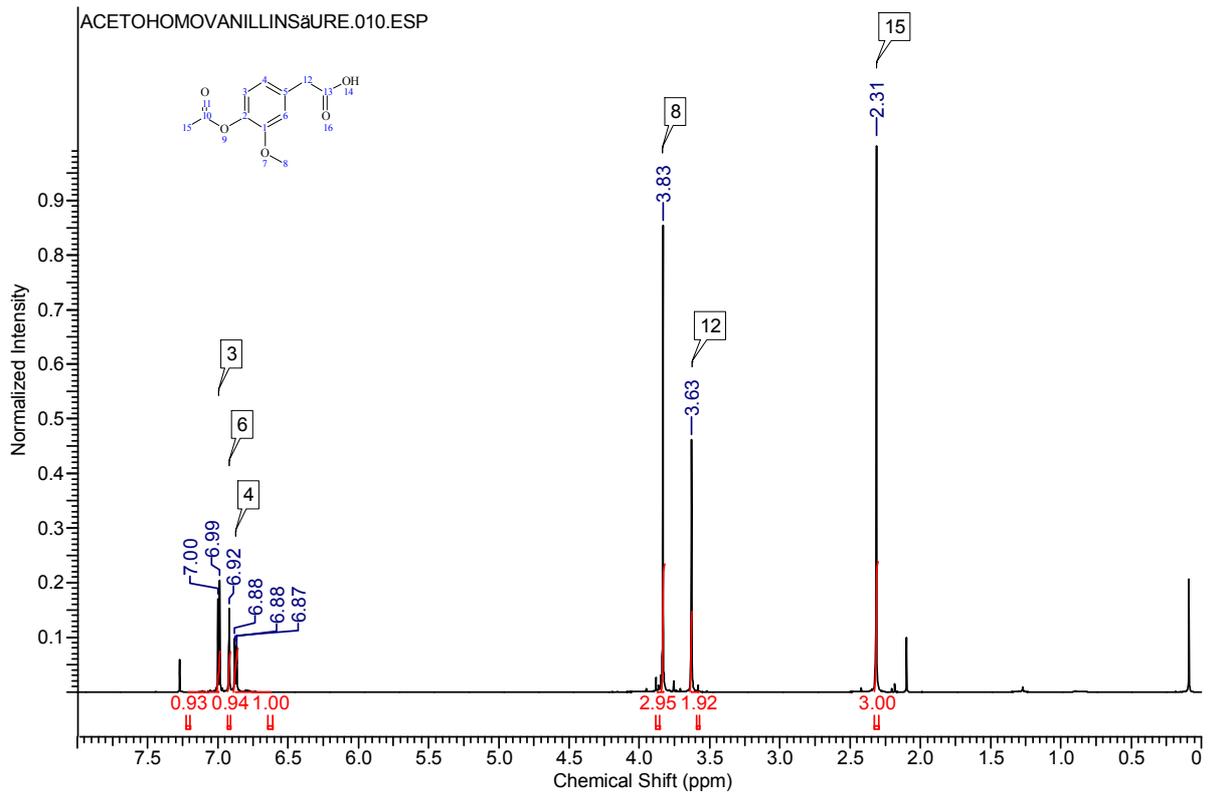


Abbildung 137: ¹H NMR-Spektrum der Acetohomovanillinsäure

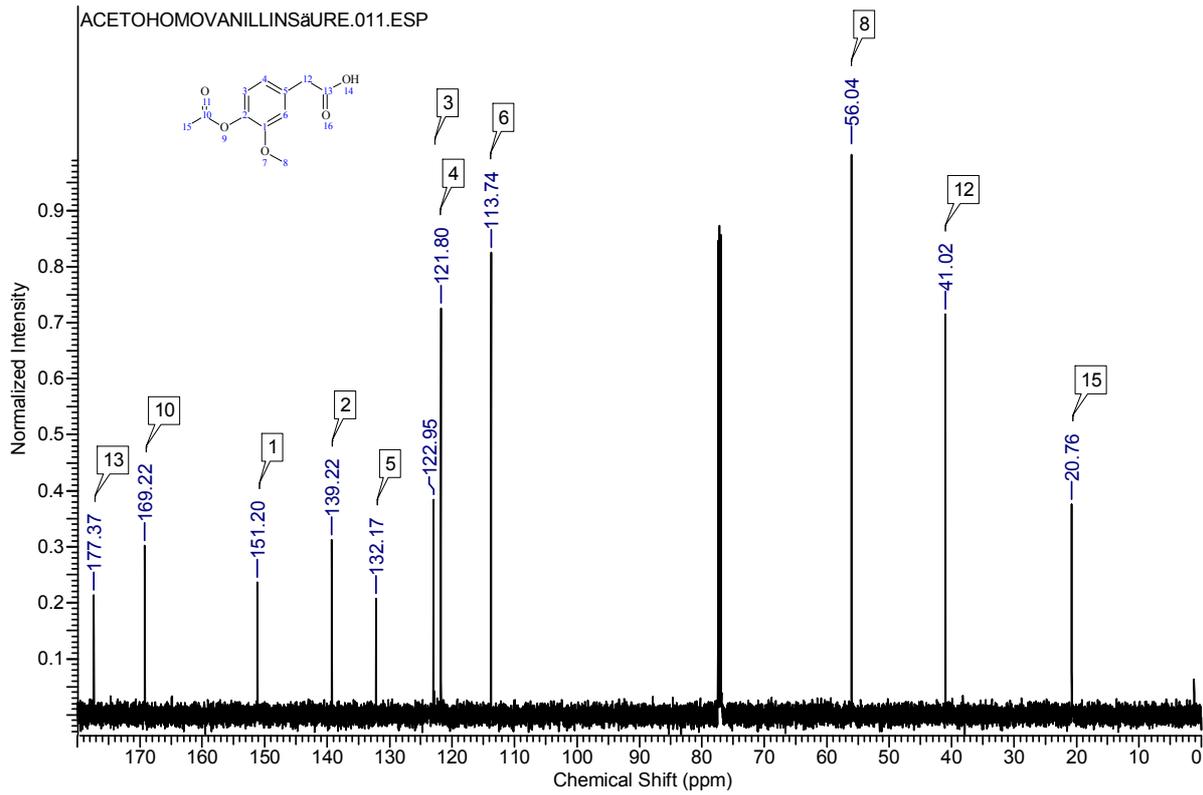


Abbildung 138: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum der Acetohomovanillinsäure

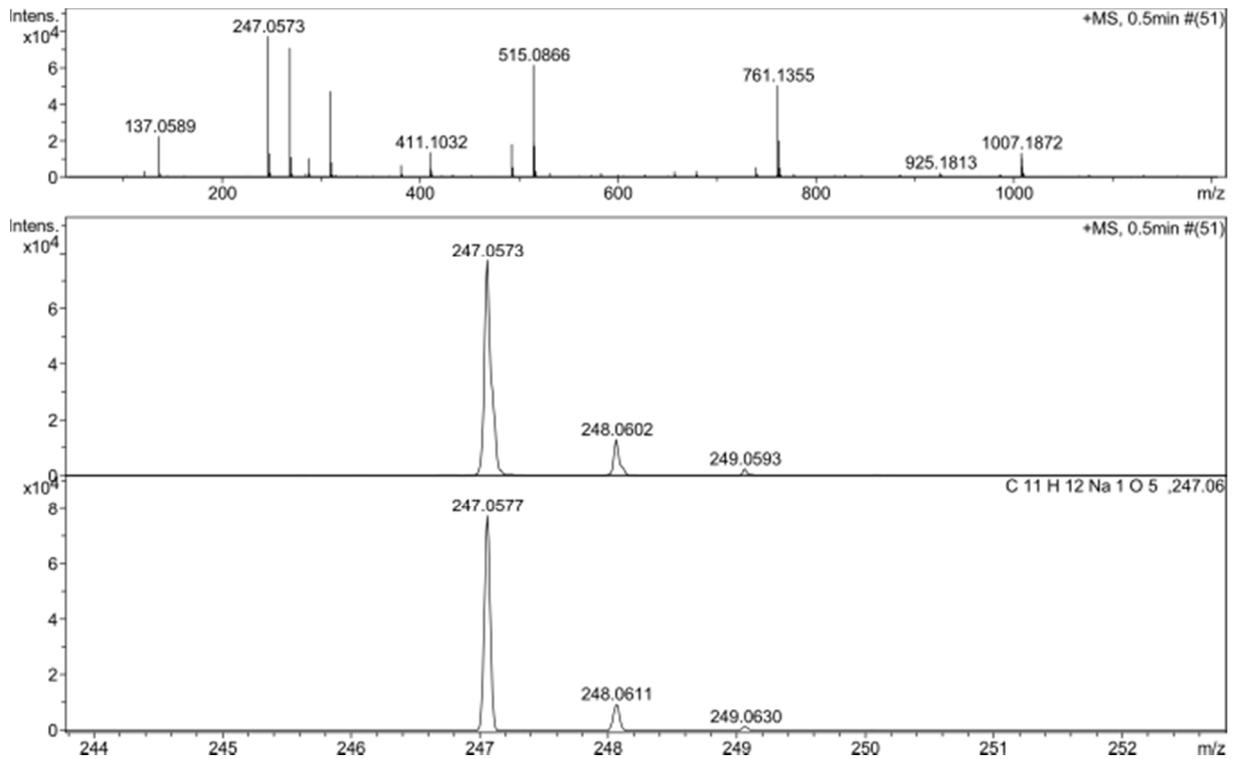


Abbildung 139: ESI_{pos}-Spektrum der Acetohomovanillinsäure

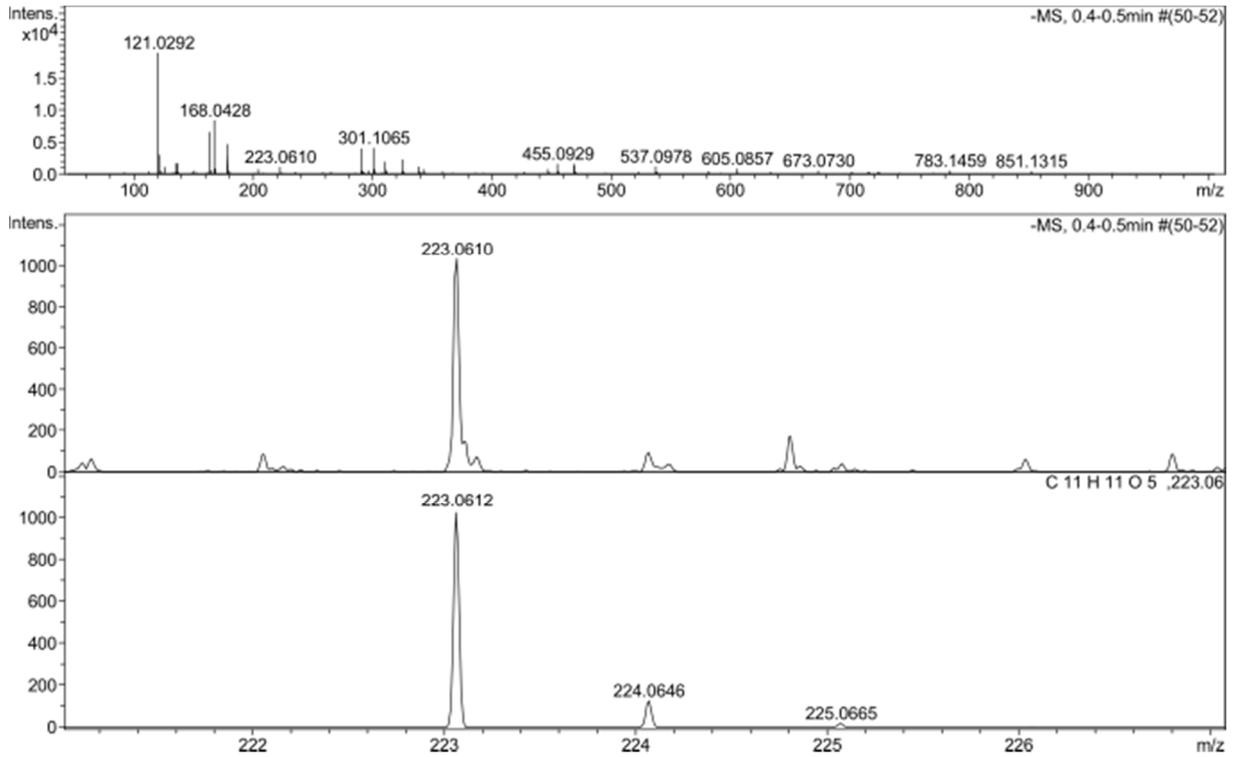


Abbildung 140: ESI_{neg}-Spektrum der Acetohomovanillinsäure

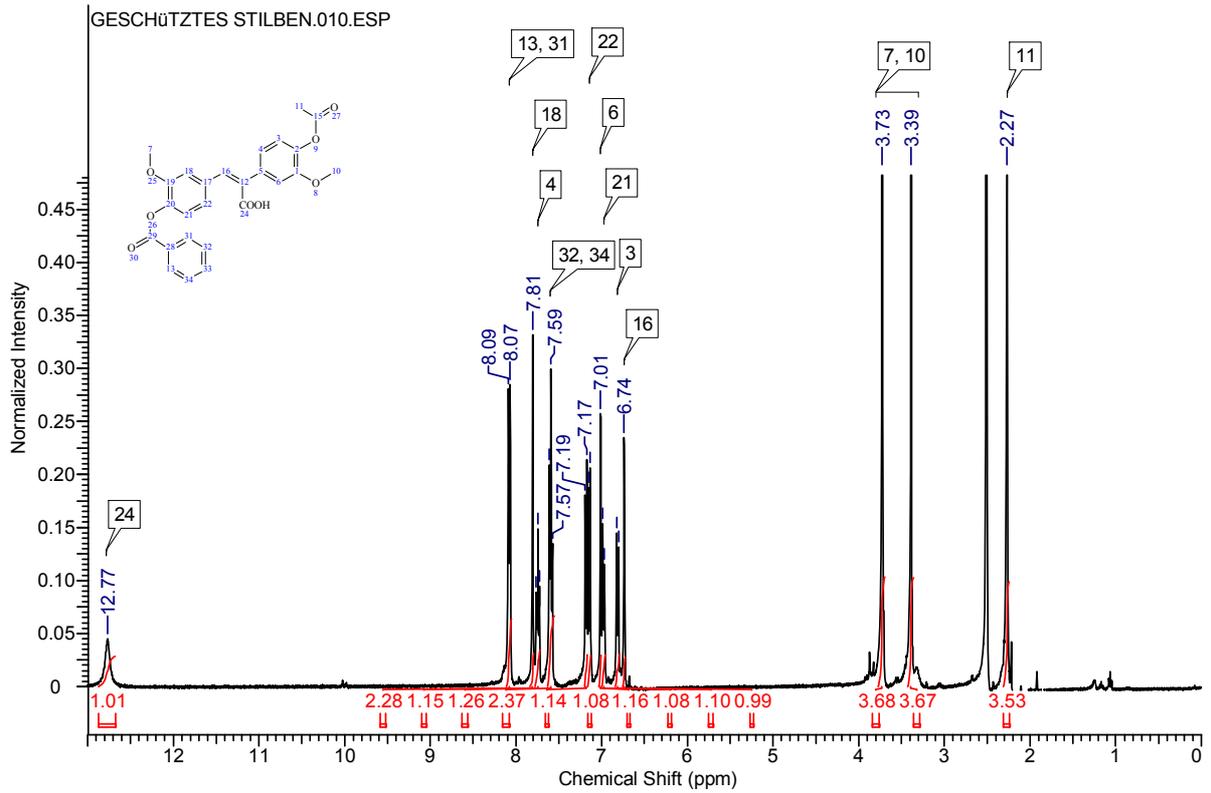
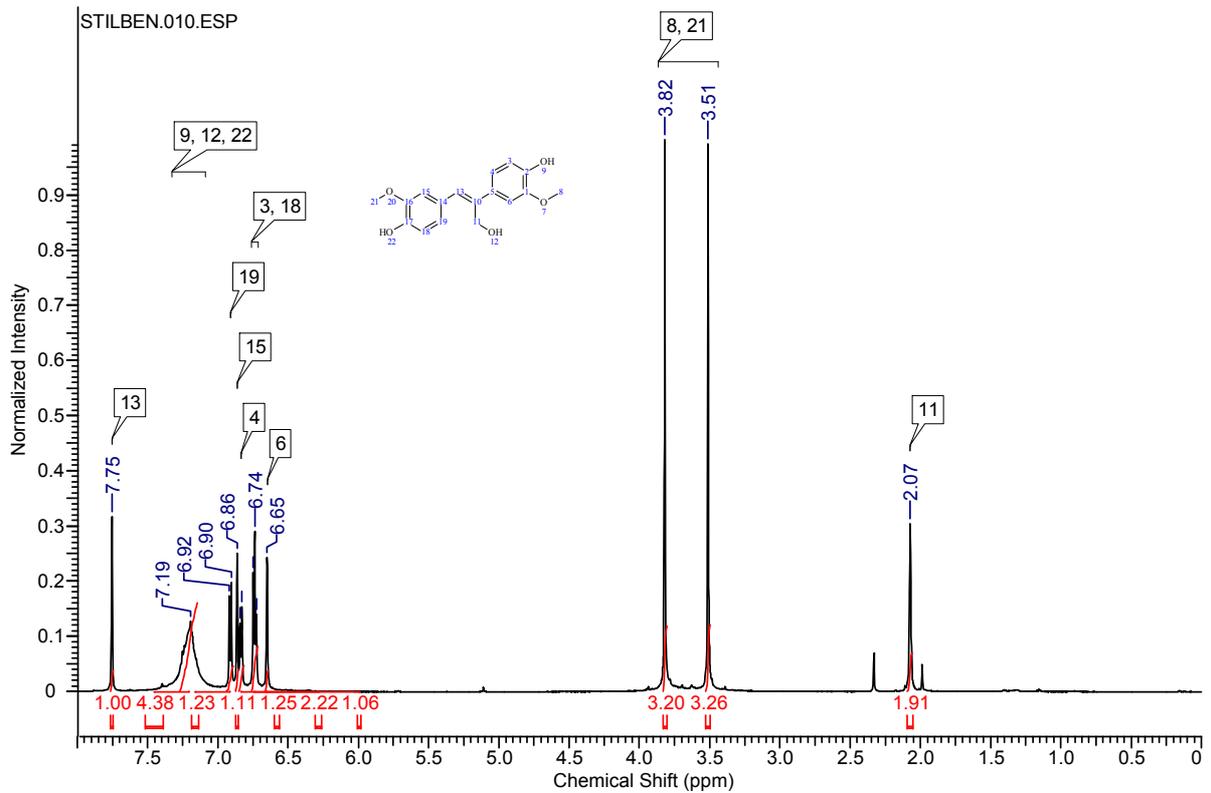
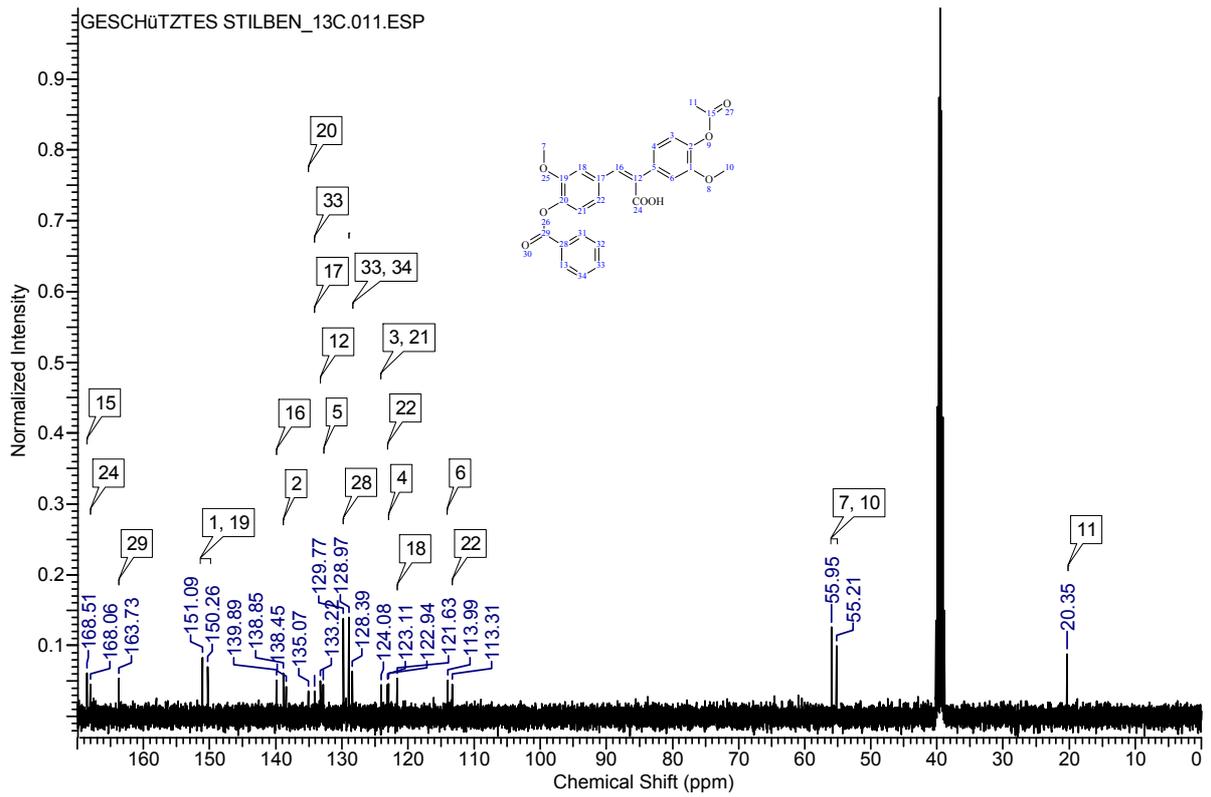


Abbildung 141: ¹H NMR-Spektrum des geschützten Stilbens



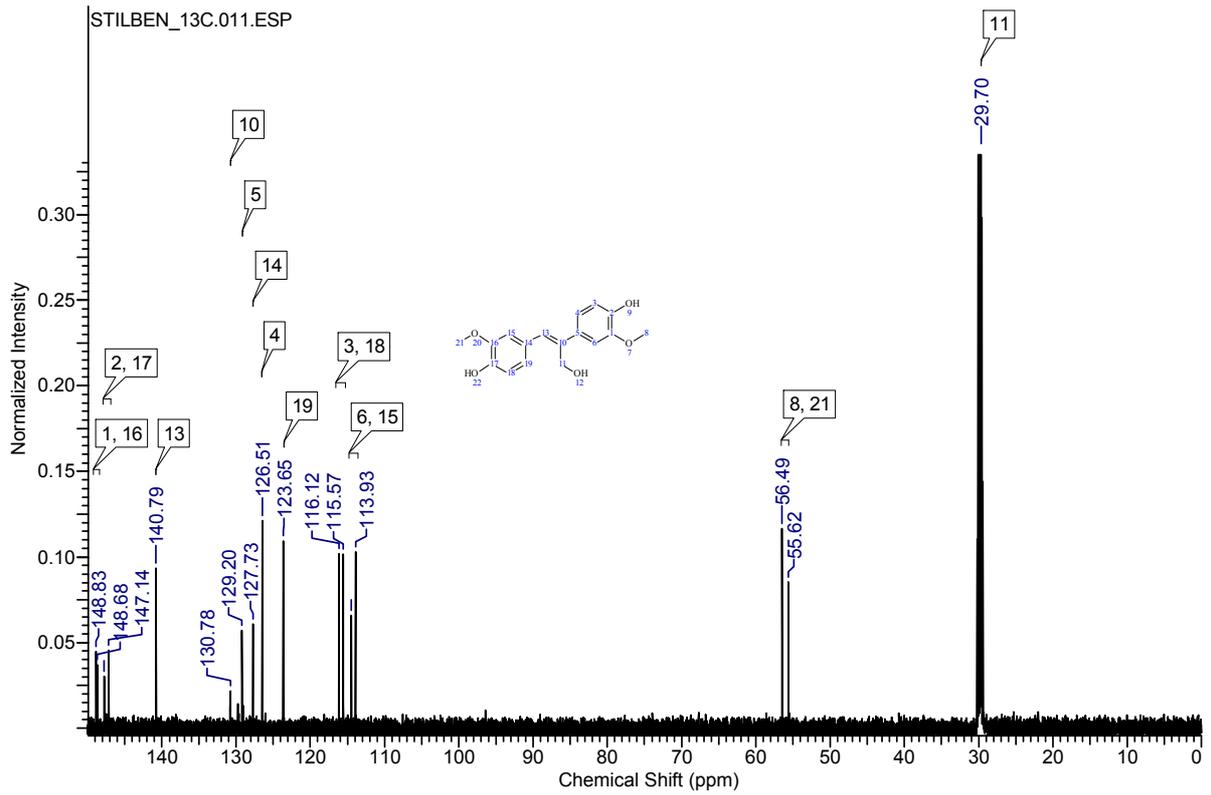


Abbildung 144: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum des Stilben-Modellsubstrates

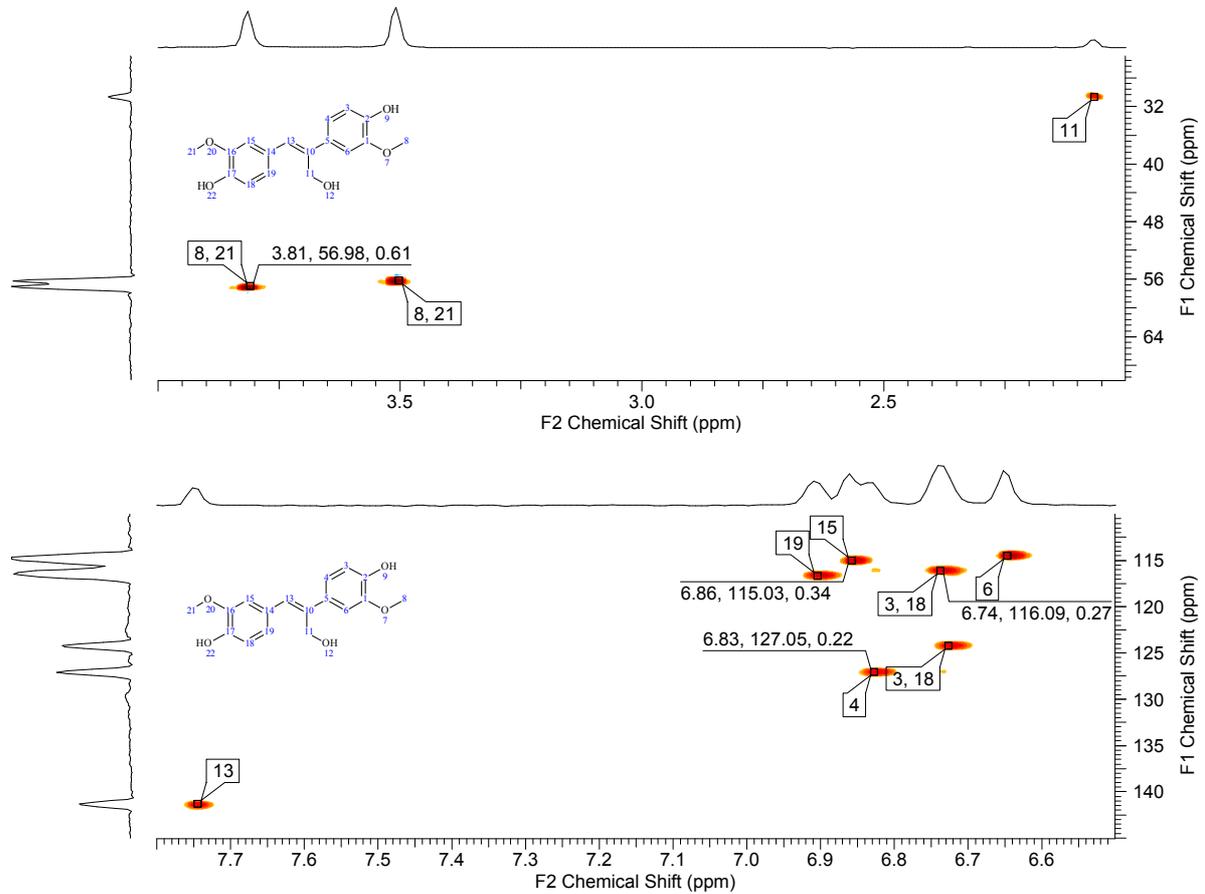
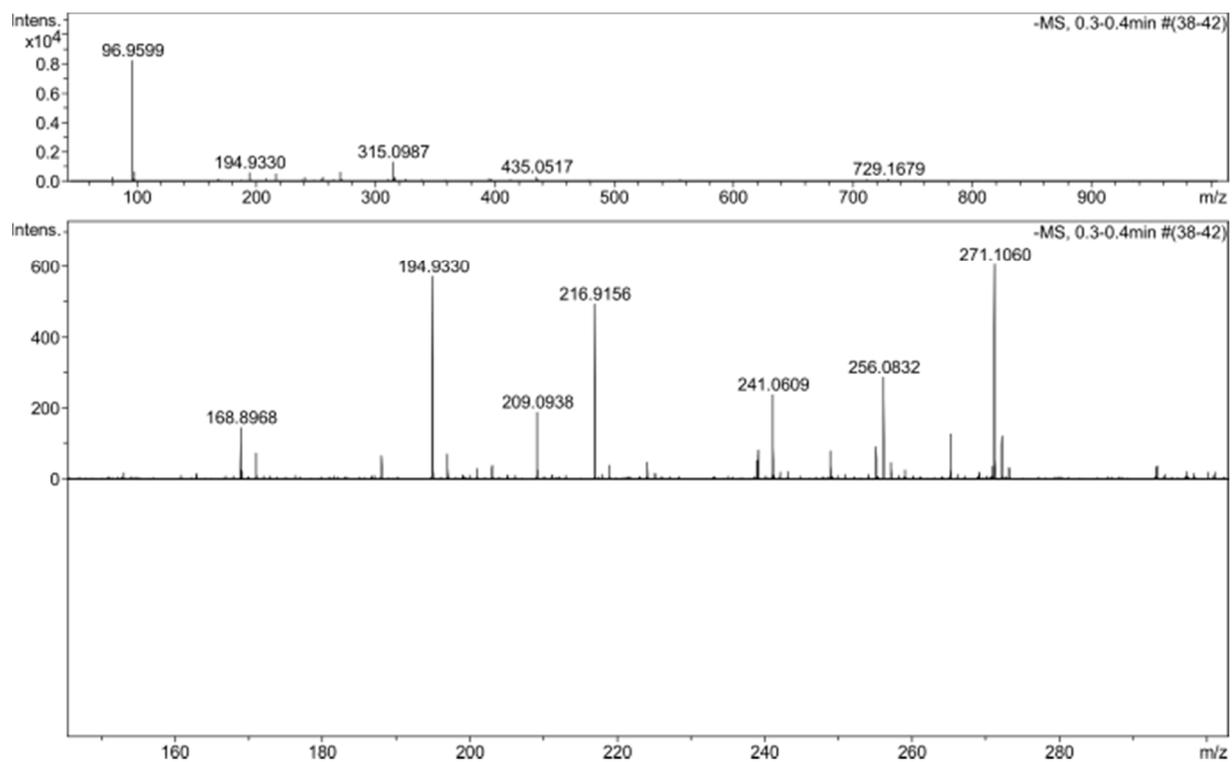


Abbildung 145: $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -HSQC NMR-Spektrum des Stilben-Modellsubstrates

Abbildung 146: ESI_{neg}-Spektrum des Stilben-Modellsubstrates

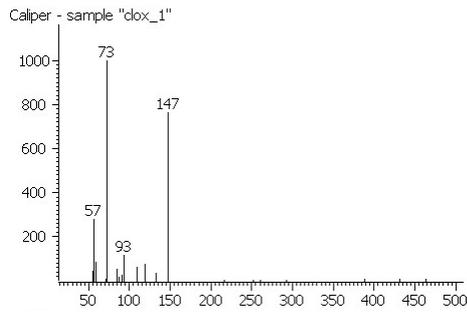
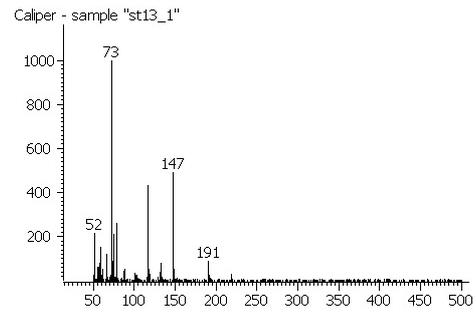
Abbildung 147: GCxGC-TOF/MS von Oxal-
säure

Abbildung 151: GCxGC-TOF/MS von Milchsäure

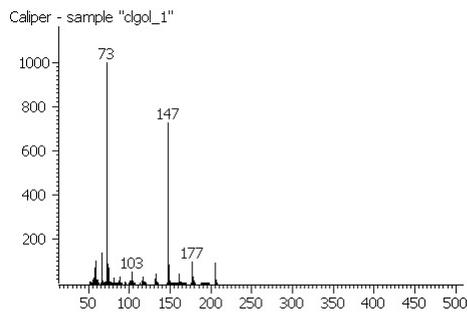
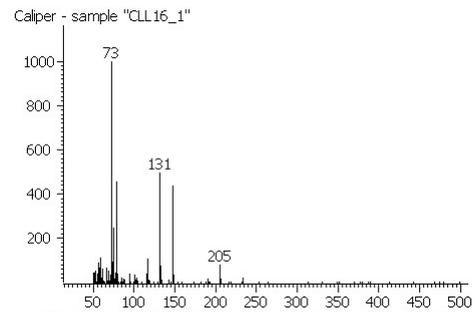
Abbildung 148: GCxGC-TOF/MS von Glycol-
säure

Abbildung 152: GCxGC-TOF/MS von 2-Methylmilchsäure

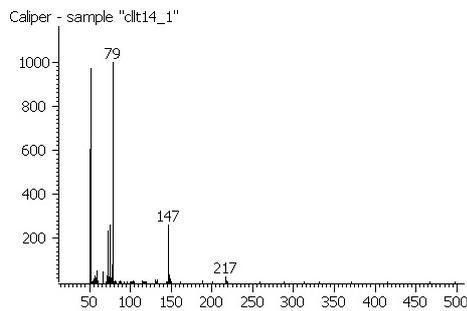


Abbildung 149: GCxGC-TOF/MS von 2-Hydroxyacrylsäure

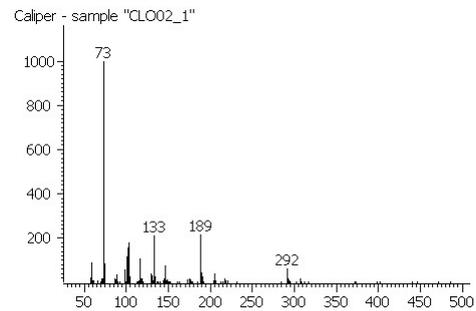
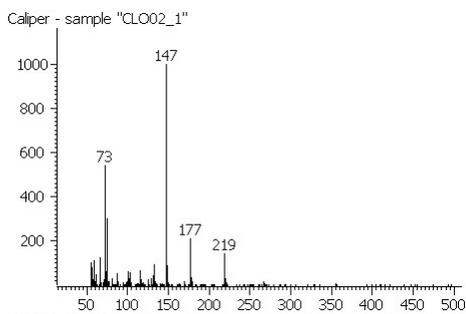
Abbildung 153: GCxGC-TOF/MS von Glycerin-
säure

Abbildung 150: GCxGC-TOF/MS von 3-Hydroxypropionsäure

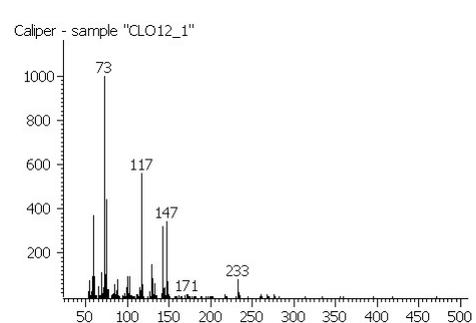


Abbildung 154: GCxGC-TOF/MS von 4-Hydroxybutansäure

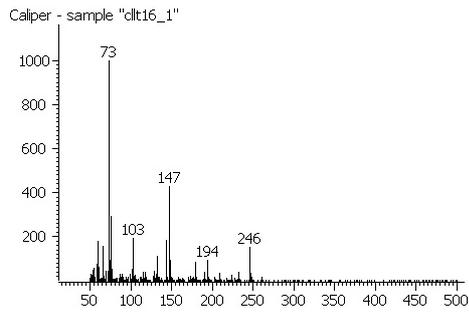


Abbildung 155: GCxGC-TOF/MS von 4-Hydroxycrotonsäure

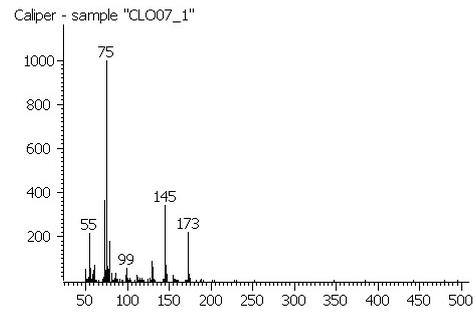


Abbildung 159: GCxGC-TOF/MS von Lävulin-säure

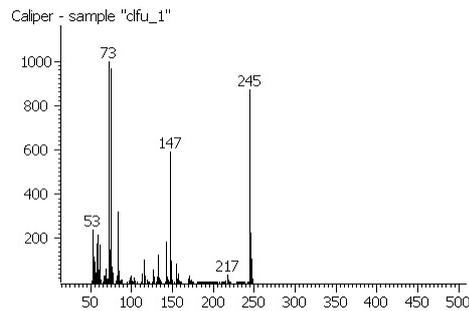


Abbildung 156: GCxGC-TOF/MS von Fumar-säure

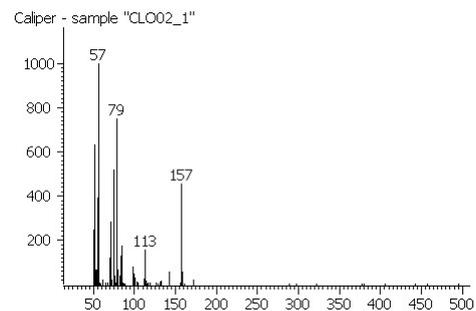


Abbildung 160: GCxGC-TOF/MS von Tiglin-säure

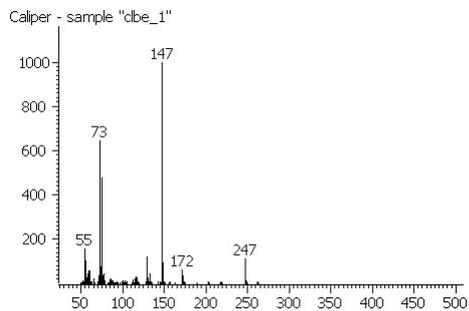


Abbildung 157: GCxGC-TOF/MS von Bern-steinsäure

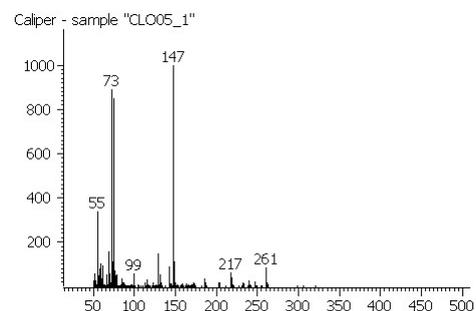


Abbildung 161: GCxGC-TOF/MS von 2-Me-thylbernsteinsäure

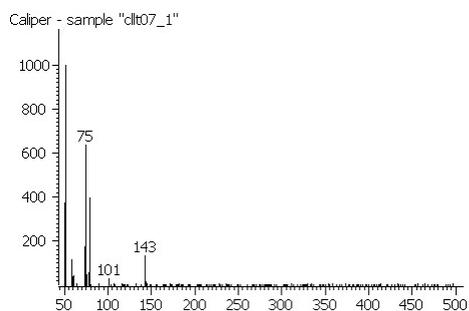


Abbildung 158: GCxGC-TOF/MS von 2,2-Di-methylbut-2-en-1-ol

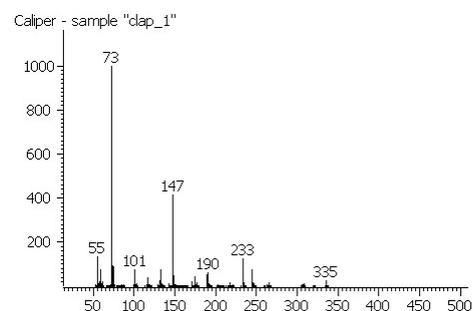


Abbildung 162: GCxGC-TOF/MS von Äpfel-säure

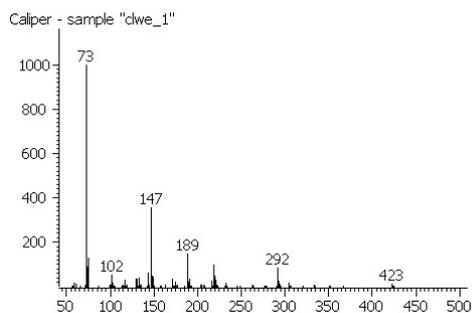


Abbildung 163: GCxGC-TOF/MS von Weinsäure

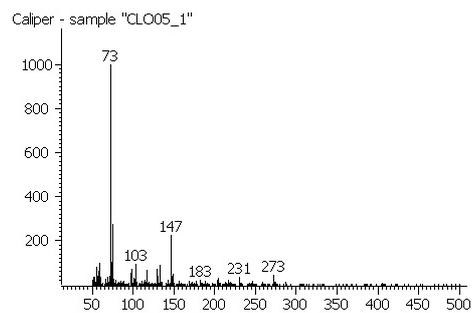


Abbildung 167: GCxGC-TOF/MS von 3-Hexen-1,6-dicarbonsäure

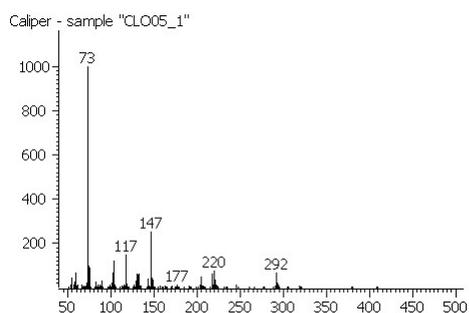


Abbildung 164: GCxGC-TOF/MS von Threoninsäure

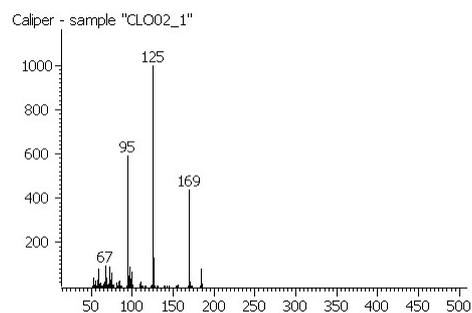


Abbildung 168: GCxGC-TOF/MS von Brenzschleimsäure

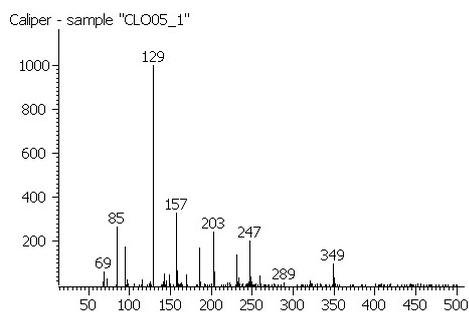


Abbildung 165: GCxGC-TOF/MS von 2-Hydroxyglutarsäure

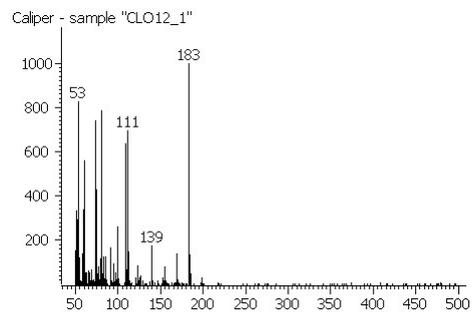


Abbildung 169: GCxGC-TOF/MS von 3-Methylbrenzschleimsäure

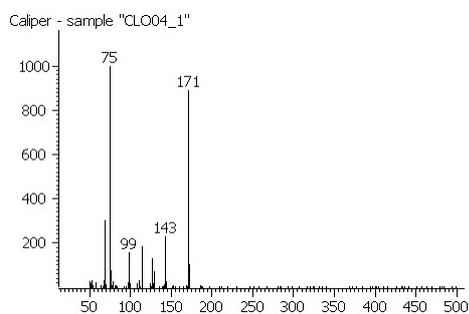


Abbildung 166: GCxGC-TOF/MS von 2-Hexensäure

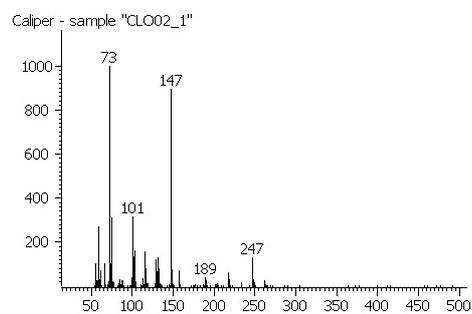


Abbildung 170: GCxGC-TOF/MS von Erythro-säure-γ-lacton

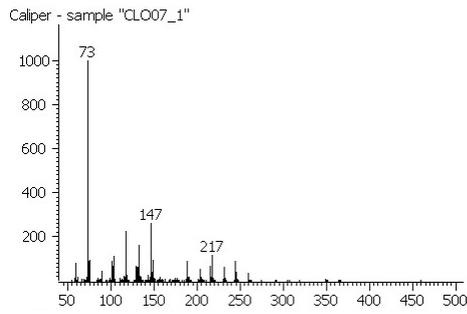


Abbildung 171: GCxGC-TOF/MS von Arabino- γ -lacton

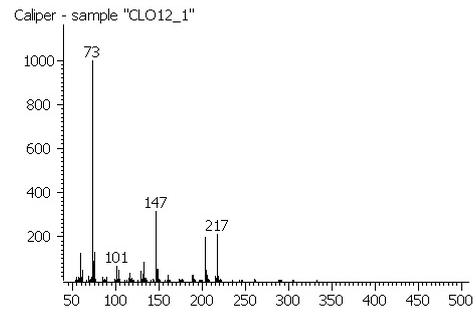


Abbildung 175: GCxGC-TOF/MS von C₆-Zucker

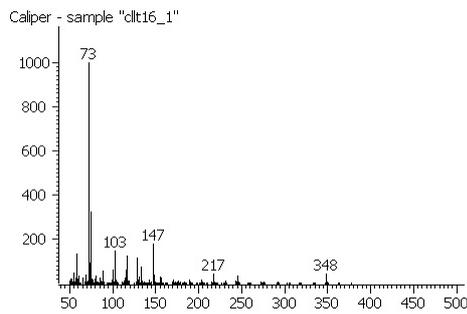


Abbildung 172: GCxGC-TOF/MS von 2-Oxotetrahydrofuran-3-hydroxy-3,4-methylalkohol

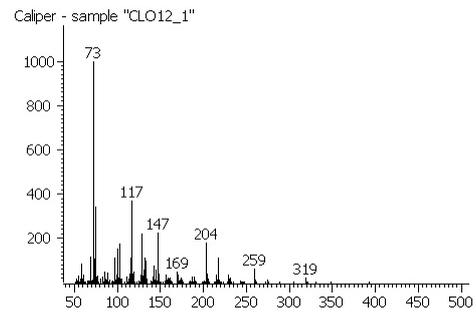


Abbildung 176: GCxGC-TOF/MS von C₆-Zuckerdimeren

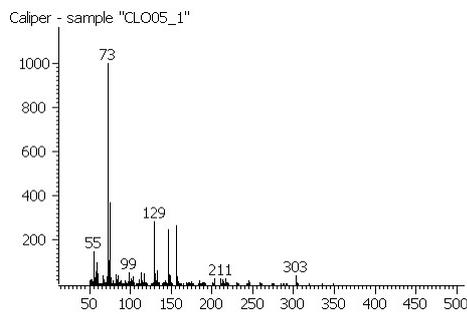


Abbildung 173: GCxGC-TOF/MS von 2-Oxotetrahydrofuran-4,5-dicarbonsäure

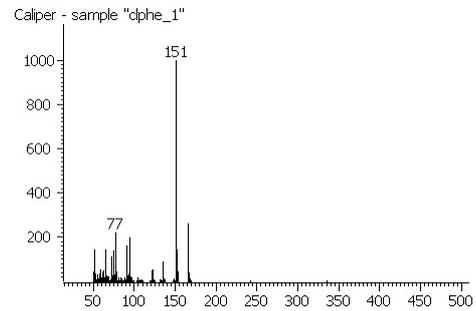


Abbildung 177: GCxGC-TOF/MS von Phenol

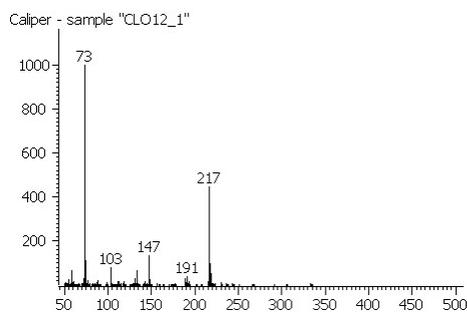


Abbildung 174: GCxGC-TOF/MS von C₅-Zucker

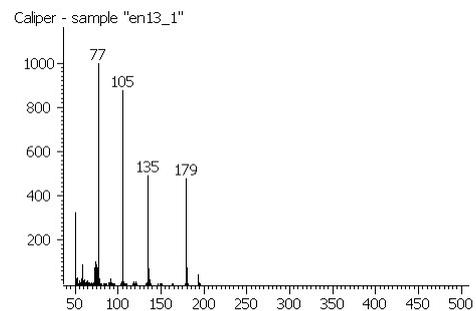


Abbildung 178: GCxGC-TOF/MS von Benzoesäure

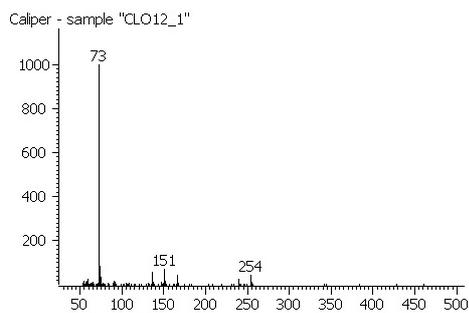


Abbildung 179: GCxGC-TOF/MS von Katechol

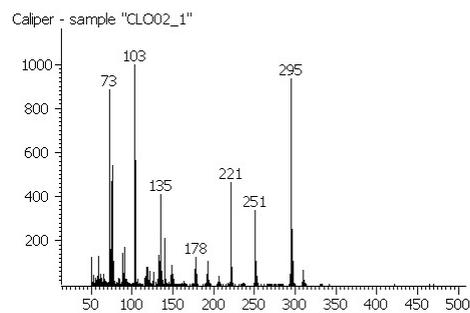


Abbildung 183: GCxGC-TOF/MS von Terephthalsäure

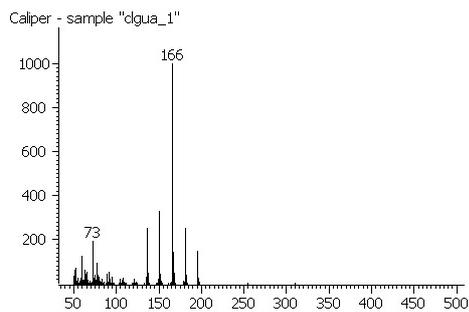


Abbildung 180: GCxGC-TOF/MS von Guajacol

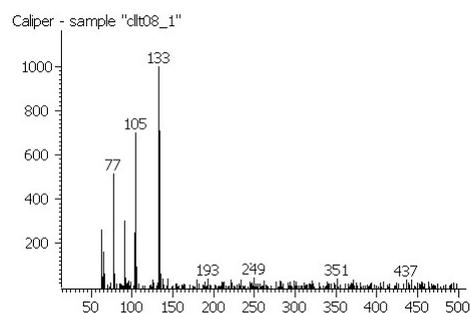


Abbildung 184: GCxGC-TOF/MS von 3,4-Dimethylbenzaldehyd

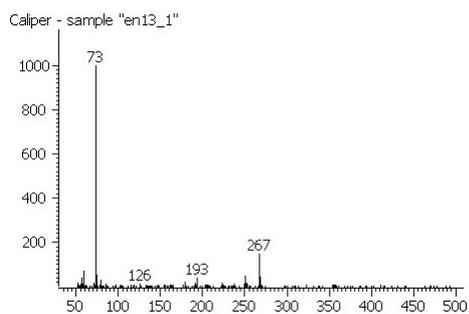


Abbildung 181: GCxGC-TOF/MS von 2-Hydroxybenzoesäure

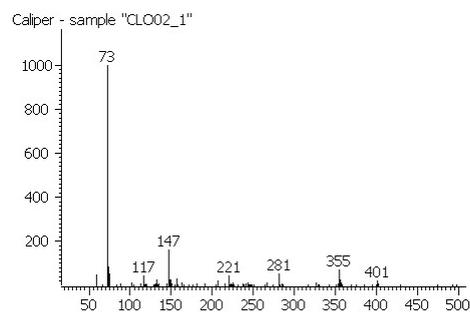


Abbildung 185: GCxGC-TOF/MS von 1,4-Dihydroxybenzoesäure

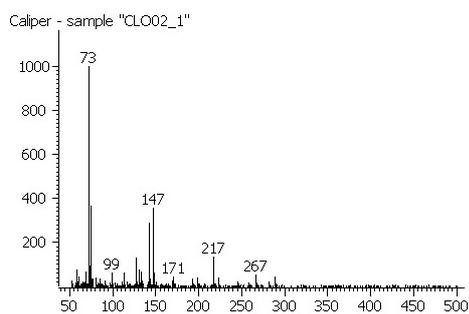


Abbildung 182: GCxGC-TOF/MS von 4-Hydroxybenzoesäure

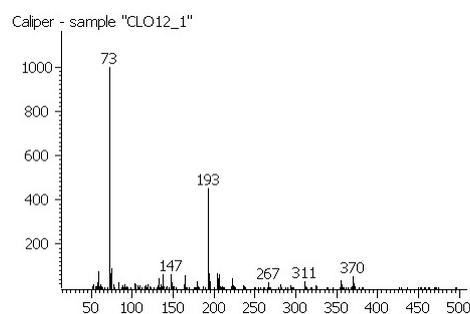


Abbildung 186: GCxGC-TOF/MS von 3,4-Dihydroxybenzoesäure

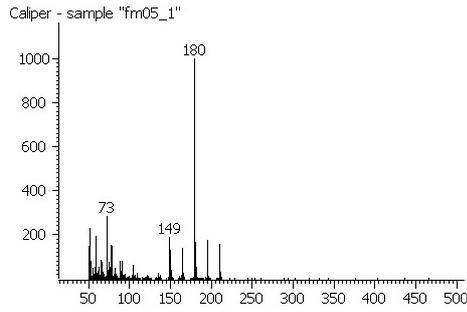


Abbildung 187: GCxGC-TOF/MS von 4-Methylguajacol

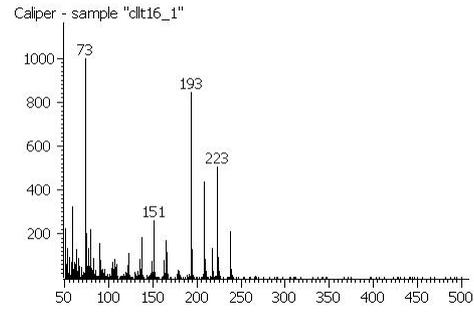


Abbildung 191: GCxGC-TOF/MS von Apocynin

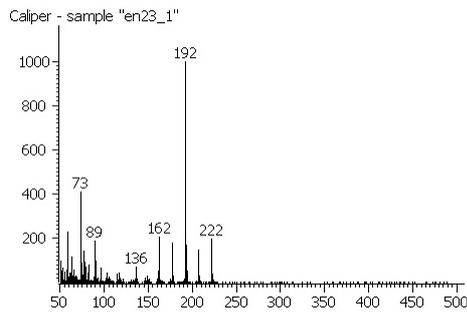


Abbildung 188: GCxGC-TOF/MS von 4-Ethylguajacol

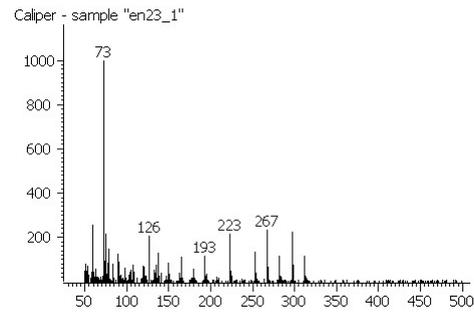


Abbildung 192: GCxGC-TOF/MS von Vanillin-säure

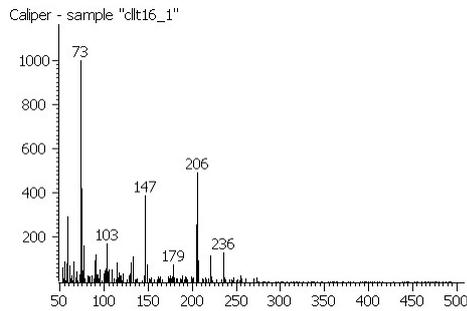


Abbildung 189: GCxGC-TOF/MS von 4-Propylguajacol

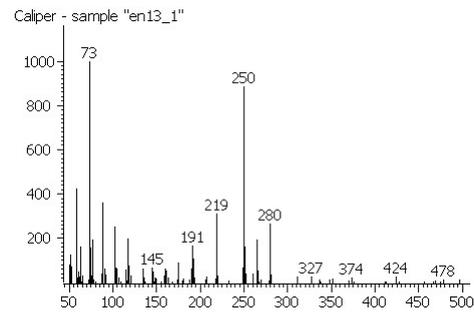


Abbildung 193: GCxGC-TOF/MS von Ferulasäuremethylester

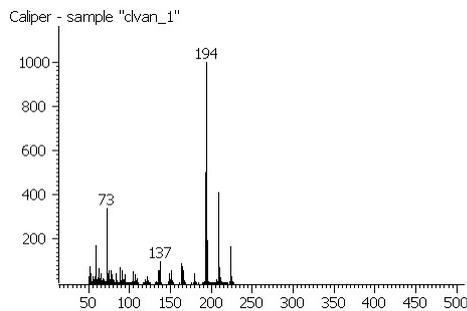


Abbildung 190: GCxGC-TOF/MS von Vanillin

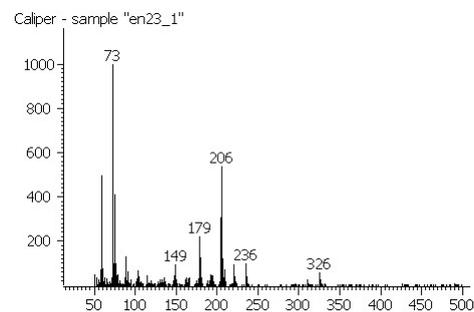


Abbildung 194: GCxGC-TOF/MS von Dihydroconiferylalkohol

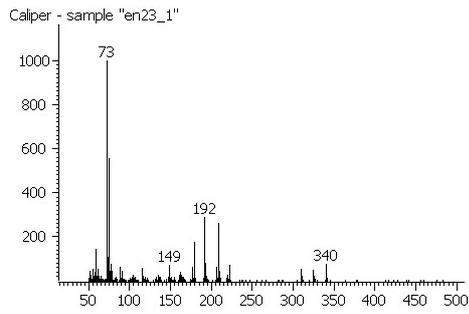


Abbildung 195: GCxGC-TOF/MS von Dihydroconiferylsäure

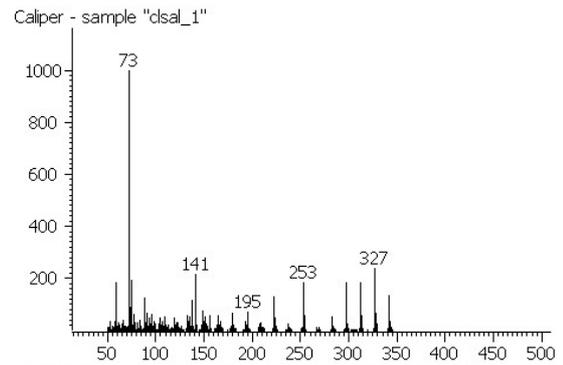


Abbildung 199: GCxGC-TOF/MS von Syringasäure

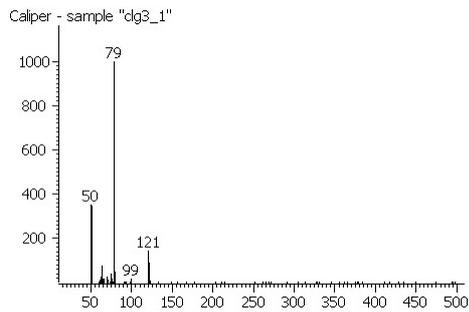


Abbildung 196: GCxGC-TOF/MS von 1,2-Methylenedioxybenzol

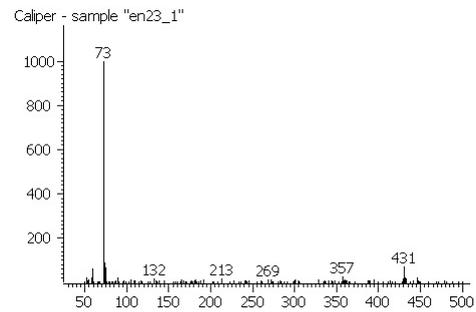


Abbildung 200: GCxGC-TOF/MS von Enol ether-Modellsubstrat

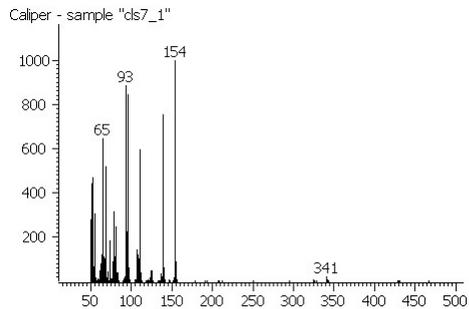


Abbildung 197: GCxGC-TOF/MS von Syringol

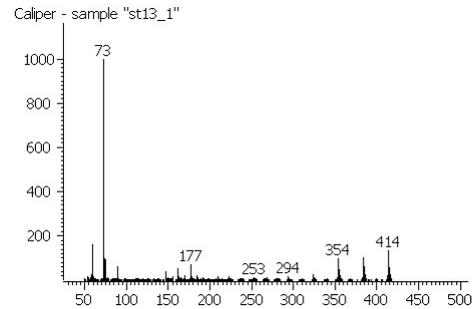


Abbildung 201: GCxGC-TOF/MS von Stilben-Modellsubstrat

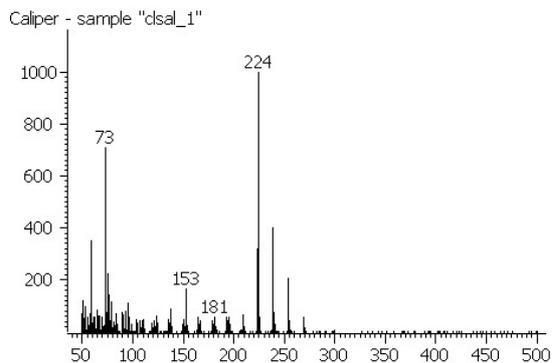


Abbildung 198: GCxGC-TOF/MS von Syringaldehyd

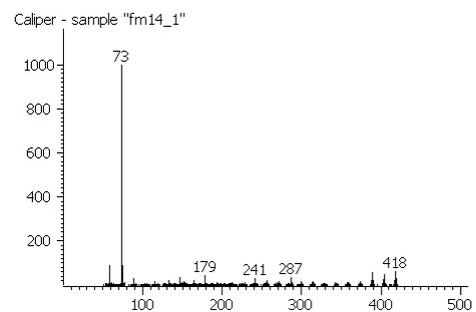


Abbildung 202: GCxGC-TOF/MS von Dehydrodiquresol

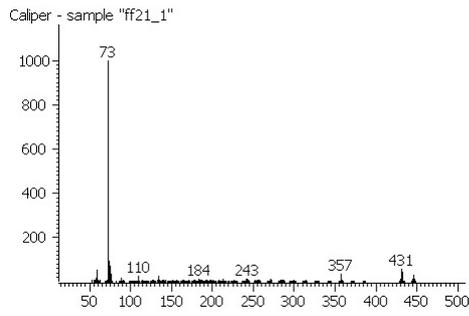


Abbildung 203: GCxGC-TOF/MS von Dehydrodivanillin

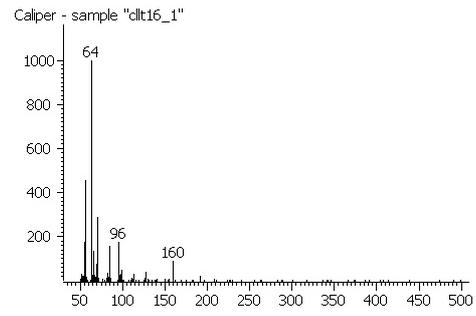


Abbildung 207: GCxGC-TOF/MS von Cyclo-S₆

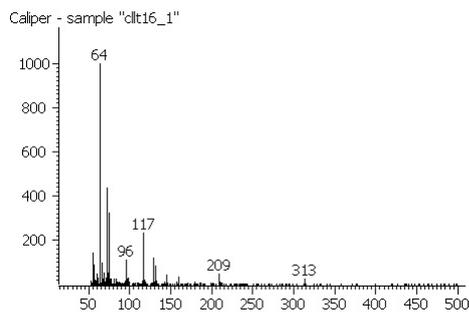


Abbildung 204: GCxGC-TOF/MS von Palmitinsäure

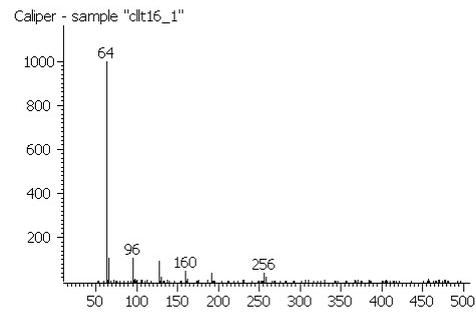


Abbildung 208: GCxGC-TOF/MS von Cyclo-S₈

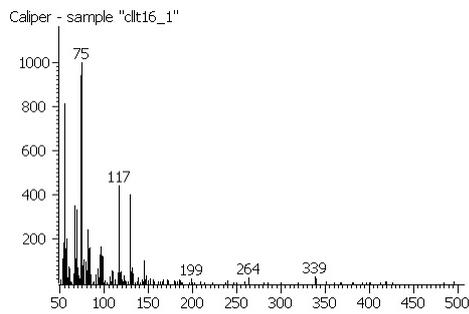


Abbildung 205: GCxGC-TOF/MS von Ölsäure

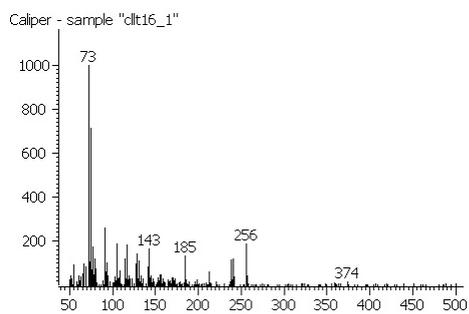


Abbildung 206: GCxGC-TOF/MS von Abietinsäure

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig im Arbeitskreis Analytische Chemie unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Hans-Willi Kling durchgeführt und ohne unzulässige fremde Hilfe erbracht habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht.

Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Fassungen noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen.

Ort, Datum

Unterschrift