

## Über den Abbau von Lignin und Ligninmodellsubstanzen mit Hypochlorit. I. Mitteilung

HERMANN RICHTZENHAIN und BO ALFREDSSON

*Holzchemische Abteilung der Schwedischen Holzforschungsanstalt, Stockholm, Schweden*

Die Bleichung des Zellstoffs, d.h. die Entfernung des restlichen Lignins durch Oxydation mit Hypochlorit oder Chlordioxyd ist eine technisch ausserordentlich wichtige und daher auch viel untersuchte Reaktion. Über den Ablauf dieser Oxydation des Lignins herrscht jedoch noch keine völlige Klarheit. Aus einer sehr gründlichen Untersuchung von Hibbert und Mitarbb.<sup>1</sup> geht hervor, dass bei der Einwirkung von unterchloriger Säure im wesentlichen 3 Reaktionen stattfinden, nämlich eine Chlorierung, eine Entmethylierung und ein oxydativer Abbau des Lignins. Definierte Abbauprodukte wurden bisher jedoch nicht isoliert. Es wurde daher eine Untersuchung begonnen mit dem Ziel, zunächst die Bedingungen für den Abbau von Lignin und von Ligninmodellsubstanzen vergleichend zu studieren und dann, worüber später berichtet werden soll, die entstehenden Abbauprodukte zu isolieren.

Da aus den Versuchen von Hibbert bekannt war, dass in alkalischer Lösung die Chlorierung des Lignins am geringsten ist, wurden alle Abbauprobe bei einem pH von etwa 11 durchgeführt. Für die Abbauprobe wurden folgende Ligninpräparate benützt: eine als Bariumsalz isolierte, nicht dialysierbare Ligninsulfosäure aus der Ablauge eines starken Fichten-Sulfitzellstoffs, ein aus Schwarzlauge ausgefälltes, nicht dialysierbares Sulfatlignin, ein nach Hibbert u. Mitarbb.<sup>2</sup> dargestelltes Äthanollignin, ein nach Brauns<sup>3</sup> dargestelltes »natives Lignin« und ein mit überkonzentrierter Salzsäure bei tiefer Temperatur dargestelltes Salzsäurelignin<sup>4</sup>. Für sämtliche Ligninpräparate wurde der Hypochloritverbrauch pro Lignineinheit d.h. pro Äquivalent Methoxyl unter verschiedenen Bedingungen bestimmt. Gleichzeitig wurde untersucht, wie das UV-Spektrum der Präparate im Verlauf der Hypochloritbehandlung verändert wird.

Bei sämtlichen Ligninpräparaten beobachtet man übereinstimmend, dass zunächst in einer sehr raschen, nur wenige Minuten dauernden Reaktion die Hauptmenge des reagierenden Hypochlorits verbraucht wird. Darnach findet nur noch eine wesentlich langsamere Reaktion statt, die einige Stunden dauern kann. Die in rascher Reaktion verbrauchte Hypochloritmenge beträgt für lösliche Ligninpräparate bei Temperaturen zwischen  $-4$  und  $20^{\circ}$  etwa 2—3

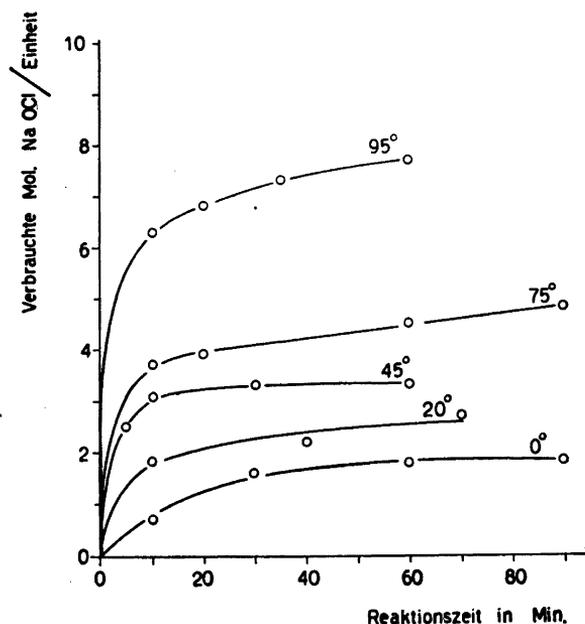


Fig. 1. Hypochloritverbrauch von Ligninsulfosäure bei verschiedenen Temperaturen.

Mol pro Lignineinheit, während das unlösliche Salzsäurelignin in der Kälte langsamer reagiert. Bei etwa 95° werden rasch durchschnittlich 7 Mol Hypochlorit, von Sulfatlignin sogar 10–11 Mol verbraucht. In Fig. 1 und 2 ist der Hypochloritverbrauch von Ligninsulfosäure (charakteristisch auch für Alkohollignin und »natives Lignin«) bzw. Sulfatlignin bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Das Verhältnis Hypochlorit : Lignin wurde in der Regel so gewählt, dass nur 20–50 % des angesetzten Hypochlorits verbraucht wurden.

Das UV-Spektrum der löslichen Ligninpräparate, z.B. das in Fig. 3 dargestellte von Ligninsulfosäure, zeigt nach einem Verbrauch von 2 Mol Hypochlorit pro Einheit noch keine besonders charakteristische Veränderung. Nach einem Verbrauch von 6 und 8 Mol Hypochlorit verschwindet jedoch das ursprüngliche Maximum bei ca. 280  $m\mu$  rasch und die Absorption geht im gesamten Bereich kräftig zurück. Das abgebaute Salzsäurelignin zeigt ein gleichartiges Spektrum.

Wird Ligninsulfosäure bzw. Sulfatlignin mit 2 bzw. 2,7 Mol Hypochlorit bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert, so nehmen die Präparate nur 3,3 bzw. 4,5 % Chlor auf. Der Methoxygehalt sinkt dagegen von 13,3 bzw. 12,7 % auf 9,1 bzw. 11 % (asche- und chlorfrei gerechnet). Ein merklicher Abbau zu kleinen Bruchstücken scheint noch nicht erfolgt zu sein, denn die oxydierten Präparate sind nicht in nennenswertem Umfang dialysierbar. Nach Verbrauch von etwa 7 Mol Hypochlorit sind jedoch die allem Anschein nach noch Sulfogruppen enthaltenden Abbauprodukte der Ligninsulfosäure zum grössten Teil

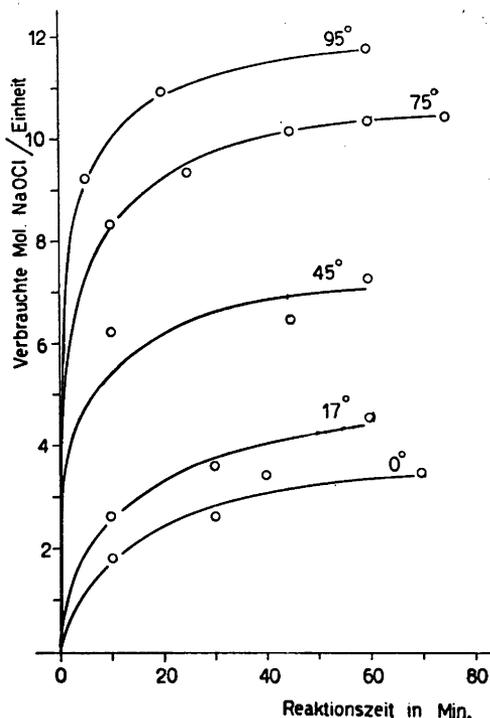


Fig. 2. Hypochloritverbrauch von Sulfatlignin bei verschiedenen Temperaturen.

dialysierbar. Ob der nicht dialysierbare Anteil noch aromatisch ist, sei vorerst dahingestellt.

Der Einfluss der Methylierung auf den Abbau wurde an folgenden Präparaten untersucht: Salzsäurelignin (15,5 %  $\text{OCH}_3$ ), das mit Diazomethan bzw. Alkali-Dimethylsulfat methyliert war (21 bzw. 29 %  $\text{OCH}_3$ ), analog behandelte Ligninsulfosäure mit 13,3 %  $\text{OCH}_3$  vor und 20,5 bzw. 23,6 %  $\text{OCH}_3$  nach der Methylierung, sowie Sulfatlignin mit 12,7 %  $\text{OCH}_3$  vor und 24,6 bzw. 26,4 %  $\text{OCH}_3$  nach der Methylierung. Fig. 4 zeigt die bei 95° verbrauchten Hypochloritmengen vor und nach der Methylierung. Man ersieht daraus deutlich, dass der Verbrauch durch die Methylierung sehr kräftig gesenkt wird. Die rasche Reaktion mit Hypochlorit wird, wie man am Beispiel des Salzsäurelignins wohl am besten sieht, schon durch eine relativ kleine Steigerung des Methoxylgehalts weitgehend verhindert. Dies kann nur darauf beruhen, dass freie Phenolgruppen des Lignins methyliert worden sind.

Dass Phenole im Gegensatz zu Phenoläthern mit Hypochlorit rasch reagieren, geht aus Abbauversuchen mit zahlreichen Modellsstoffen klar hervor. Im 1. Teil der Tabelle 1 ist für eine Reihe von Phenolen und Phenoläthern die ungefähre Dauer der raschen Reaktion mit Hypochlorit bei 95° sowie die in dieser Zeit verbrauchte Hypochloritmenge pro Mol Substanz angegeben. Der

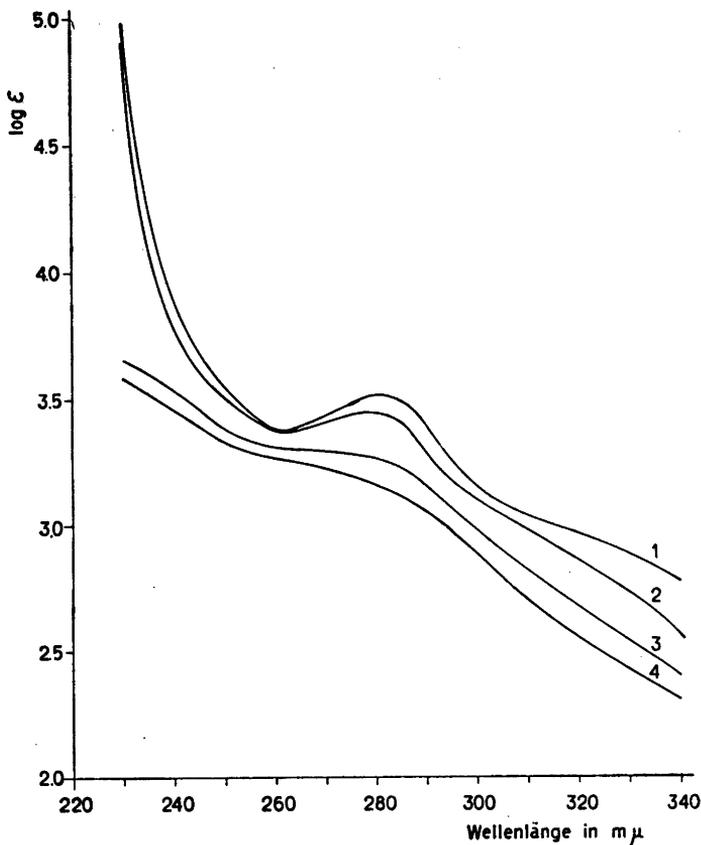


Fig. 3. Änderung des Ultraviolettpektrums von Ligninsulfosäure nach Verbrauch verschiedener Hypochloritmengen.

Kurve 1: vor der Oxydation

Kurve 2, 3 und 4: nach Verbrauch von 2, 6 und 8 Mol Hypochlorit/Einheit

2. Teil der Tabelle bringt die entsprechenden Angaben über einige aliphatische Verbindungen, welche teils als Abbauprodukte denkbar, teils im Hinblick auf die Konstitution der Seitenkette des Lignins von Interesse waren. In Fig. 5 ist der zeitliche Verlauf des Abbaus einiger der untersuchten Phenole und Phenoläther wiedergegeben.

Aus dem vorliegenden Material ergibt sich recht klar, dass für den Abbau eines phenolischen Ringes durchschnittlich 5–7 Mol Hypochlorit verbraucht werden (Phenol, Guajacol, Brenzcatechin). Für einen Abbau von Brenzcatechin oder Guajacol zu einem Mol Oxalsäure und einem Mol Maleinsäure würden z.B. theoretisch 6 Mol Hypochlorit benötigt. (Beim Guajacol wird dabei vorausgesetzt, dass aus der Methoxylgruppe nur Methanol entsteht, welches ziemlich stabil gegen Hypochlorit ist.) Bei gleichzeitigem Vorhandensein

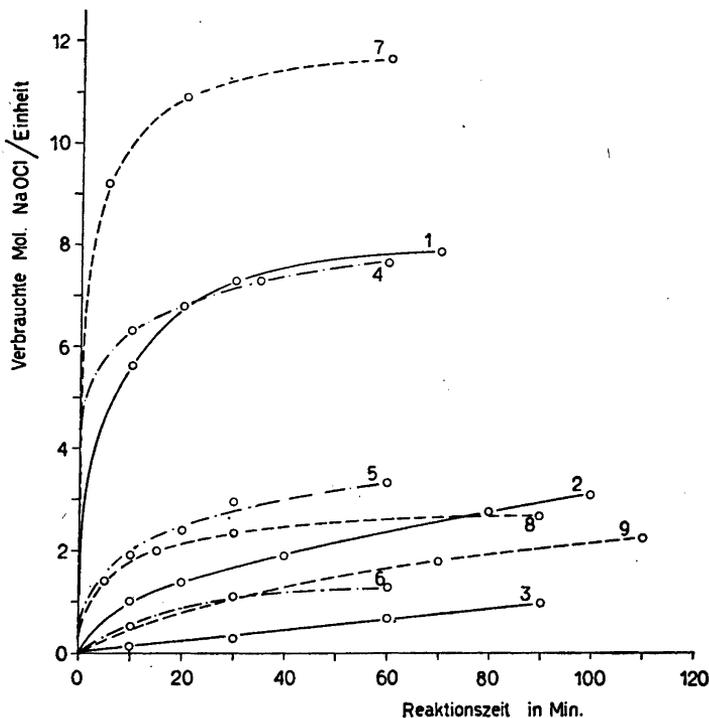


Fig. 4. Einfluss der Methylierung auf den Hypochloritverbrauch verschiedener Ligninpräparate.

- Salzsäurelignin: 1 unmethyliert, 2 methyliert (21 %  $\text{OCH}_3$ ),  
3 methyliert (29 %  $\text{OCH}_3$ ).
- - - Ligninsulfosäure: 4 unmethyliert, 5 methyliert (20,5 %  $\text{OCH}_3$ )  
6 methyliert (23,6 %  $\text{OCH}_3$ ).
- - - Sulfatlignin: 7 unmethyliert, 8 methyliert (24,6 %  $\text{OCH}_3$ )  
9 methyliert (26,4 %  $\text{OCH}_3$ ).

oxydationsempfindlicher Seitenketten kann der Verbrauch bis auf etwa 10 Mol (Eugenol) ansteigen. Ohne hier auf den Abbaumechanismus schon näher einzugehen, kann gesagt werden, dass die erste Reaktion dieser Phenole eine Chlorierung ist, falls eine *o*- oder *p*-Stellung zur Phenolgruppe frei ist. Beim Guajacol erhält man z.B. nach Verbrauch von nur 2 Mol Hypochlorit bei 20° in guter Ausbeute ein Gemisch chlorierter Verbindungen. Verbindungen ohne Phenolgruppen oder Phenoläther verbrauchen nur dann nennenswert Hypochlorit, wenn sie oxydationsempfindliche Seitenketten besitzen. Eine Ringsprengung in grösserem Ausmass konnte bei den in der Tabelle aufgeführten Phenoläthern nicht beobachtet werden. Aus Veratrylalkohol und dem relativ viel Hypochlorit verbrauchenden Isoeugenolmethylether entsteht erwartungsgemäss Veratrylsäure. Phenoläther werden demnach in alkalischem Hypochlorit nicht chloriert.

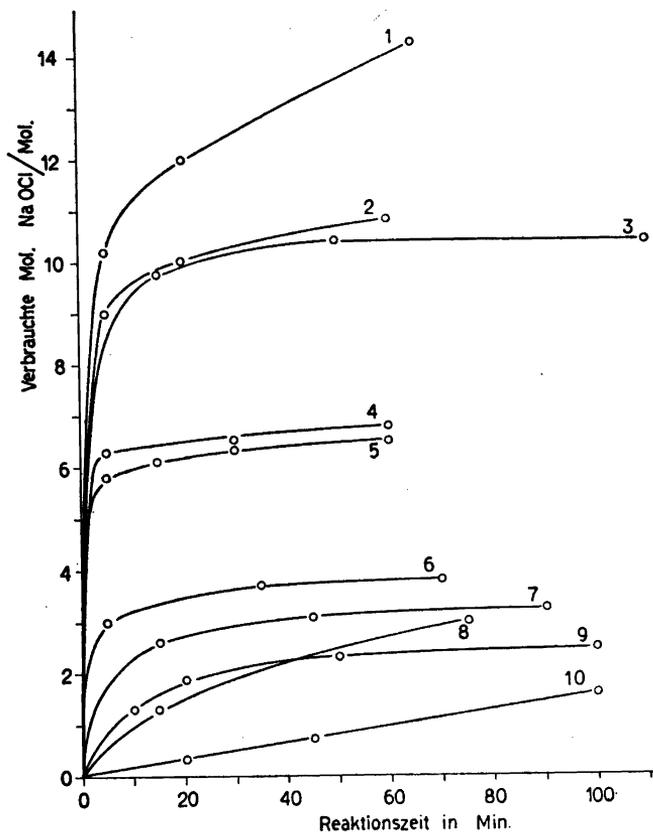


Fig. 5. Hypochloritverbrauch einiger Phenole und Phenoläther: 1. Pinoresinol, 2. Guajacylglycerin- $\alpha$ -sulfonsäure, 3. Isoeugenol, 4. Vanillinsäure, 5. Guajacol, 6. Veratrylglycerin, 7. 3,4-Dimethoxyzimtalkohol, 8. Isoeugenomethyläther, 9. Veratrylakohol, 10. Eugenolmethyläther.

Vergleicht man den Abbau der in der Tabelle 1 aufgeführten Phenole und Phenoläther mit dem der Ligninpräparate, so zeigen sich folgende Parallelen: 1) Im Durchschnitt verbrauchen Salzsäurelignin, Ligninsulfosäure, »natives Lignin« und Alkoholignin ebensoviel Hypochlorit pro Einheit wie die untersuchten Phenole. Beim Sulfatlignin liegt der Verbrauch dagegen höher. (Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass der Methoxylgehalt dieses Lignins in Folge von partieller Entmethylierung während der Sulfatkochung niedriger ist, als der der anderen Präparate. Die angegebene Hypochloritmenge wird in Wirklichkeit für den Abbau von etwa 1,1–1,2 Einheiten verbraucht.) 2) Methyliertes Lignin ist ebenso stabil gegen Hypochlorit wie die meisten Phenoläther. Der noch vorhandene Hypochloritverbrauch dürfte auf einer Oxydation der Seitenkette beruhen. 3) Die Spektren der abgebauten Lignin-

Tabelle 1.

| Substanz   | Ungefähre Dauer der raschen Reaktion in Min. | Pro Mol Substanz verbrauchte Mol Hypochlorit |
|--|--|--|
| <i>1. Phenole u. Phenoläther</i>   |  |  |
| Phenol   | 25   | 5  |
| Anisol   | —  | 0  |
| Brenzcatechin  | 10   | 7  |
| Guajacol   | 5  | 6  |
| Veratrol   | —  | 0  |
| Benzylalkohol  | 60   | <1   |
| 3,5-Dimethyl-4-oxy-benzylalkohol   | 10   | 8—9  |
| Vanillylalkohol  | 15   | 9  |
| Veratrylalkohol  | 20   | 2  |
| Diveratryläther <sup>6</sup>   | —  | 0  |
| Vanillin   | 10   | 7—8  |
| Veratrumaldehyd  | 10   | 1—2  |
| Syringaaldehyd   | 10   | 9  |
| <i>p</i> -Oxybenzoesäure   | 40   | 6  |
| Vanillinsäure  | 5  | 6  |
| Veratrumsäure  | —  | 0  |
| <i>o</i> -Vanillinsäure  | 10   | 6  |
| 4-Oxy-5-methoxyisophthalsäure  | 10   | 6  |
| Acetovanillon  | 5  | 9  |
| Acetoveratron  | 10   | 3—4  |
| <i>p</i> -Oxypropiofenon   | 20   | 11   |
| 4-Propylguajacol   | 5  | 9—8  |
| Eugenol  | 10   | 10—11  |
| Eugenolmethyläther   | 80   | <1   |
| Isoeugenol   | 15   | 9—10   |
| Isoeugenolmethyläther  | 45   | 5  |
| 3,4-Dimethoxyzimtalkohol   | 15   | 2—3  |
| Ferulasäure  | 20   | 9—10   |
| Dihydroferulasäure   | 10   | 10   |
| Guajaacylglycerin- $\alpha$ -sulfonsäure <sup>7</sup>  | 5  | 9  |
| $\alpha$ -Veratrylglycerin <sup>8</sup>  | 10   | 3—4  |
| Pinoresinol  | 20   | 12   |
| $\alpha, \alpha'$ -Diäthyl- $\alpha, \alpha'$ -di-(4-oxyphenyl)-<br>äthylenglykol <sup>9</sup> | 10   | 20   |
| <i>2. Aliphatische Verbindungen</i>  |  |  |
| Oxalsäure  | —  | 0  |
| Fumarsäure   | —  | 0  |
| Maleinsäure  | —  | 0  |
| Crotonsäure  | 100  | <1   |
| Äthylenglykol  | 85   | <1   |
| Allylalkohol   | 45   | 2  |
| 1,2-Propylenglykol   | 55   | 4  |
| Propylalkohol  | 65   | <1   |
| Isopropylalkohol   | 110  | <1   |
| Propionaldehyd   | 5  | 2—3  |
| Oxyaceton  | 10   | 2—3  |
| Milchsäure   | 25   | 2—3  |
| Brenztraubensäure  | 5  | 2  |

präparate gleichen vielfach denen der abgebauten Phenole. Sie deuten auf einen starken Abbau der Ringe hin, ohne jedoch besonders charakteristisch zu sein.

Dass die untersuchten Ligninpräparate genau so rasch abgebaut werden wie Phenole war überraschend, denn der Gehalt der Ligninpräparate an freien Phenolgruppen ist recht verschieden. Das Cuproxamlignin der Fichte enthält nach K. Freudenberg<sup>10</sup> etwa eine freie Phenolgruppe auf 4 Einheiten, was auch angenähert für das Salzsäurelignin gelten dürfte. G. Aulin-Erdtman schliesst aus spektrophotometrischen Messungen, dass die Ligninsulfosäure höchstens 1 Phenolgruppe auf 4–6 Einheiten enthält<sup>11</sup>.\* Im Alkohollignin fanden E. Hägglund u. H. Richtzenhain 1 Phenolgruppe auf 2 Einheiten<sup>12</sup>, während im Sulfatlignin nach T. Enkvist<sup>13</sup> sogar 1 Phenolgruppe auf 1–1,5 Einheiten kommt. Ob sich die nach verschiedenen Methoden an verschiedenartigen Ligninpräparaten erhaltenen Werte für den Gehalt an Phenolgruppen exakt vergleichen lassen, soll hier nicht diskutiert werden. Setzt man dies voraus, so sollte eigentlich nur bei dem sehr phenolreichen Sulfatlignin ein den Phenolen einigermaßen analoger Abbau möglich sein. Bei den anderen Präparaten, besonders Salzsäurelignin und Ligninsulfosäure sollte jedoch nur die phenolische Einheit rasch abgebaut werden, während die übrigen Einheiten mit verätherteter Phenolgruppe — abgesehen von Veränderungen in der Seitenkette — nicht oder doch nur wesentlich langsamer angegriffen werden sollten. Dies ist jedoch nicht der Fall. Der hohe Hypochloritverbrauch sowie das kräftige Absinken der UV-Absorption zeigen, dass ausser der phenolischen Einheit auch noch der grösste Teil der anderen Einheiten rasch abgebaut werden muss.

Hierfür sind 2 Erklärungen denkbar. Die eine ist, dass in den verätherten Lignineinheiten Gruppierungen vorliegen können, die auch ohne freie Phenolgruppen von Hypochlorit angegriffen werden. Derartige Gruppierungen können aber — wenn überhaupt — nur in beschränktem Umfang vorkommen. Für den Abbau solcher Einheiten sollte es nämlich belanglos sein, ob die phenolischen Gruppen frei oder methyliert sind. Tatsächlich wird aber der Abbau durch die Diazomethanbehandlung weitgehend verhindert. Wahrscheinlicher ist es deshalb, dass durch den raschen Abbau der im Lignin vorhandenen phenolischen Einheiten ursprünglich verätherte Phenolgruppen freigelegt und dann ebenfalls rasch oxydiert werden. Für Phenolätherbindungen, welche vom  $\gamma$ -Kohlenstoffatom der Ligninseitenkette ausgehen, ist ein derartiger Abbau schon von H. Hibbert u. Mitarbb. in Betracht gezogen, aber nicht experimentell gestützt worden.

In Kürze wird über Abbaueversuche von Modellsubstanzen berichtet werden, in welchen Guajacyleinheiten ätherartig an das  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Kohlenstoffatom der Seitenkette gebunden sind.

\* Anm. bei der Korrektur: In einer inzwischen publizierten Arbeit (*Ber.* 86 (1953) 757) weisen Freudenberg und Rasenack darauf hin, dass nach unveröffentlichten Versuchen von Boesenberg und Schotte mindestens jede zweite Einheit der Ligninsulfosäure eine freie Phenolgruppe enthält.

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Einwirkung von alkalischer Hypochloritlösung auf Ligninpräparate wurde bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Bei 95° werden im Durchschnitt sehr rasch ca. 8 Mol Hypochlorit pro Lignineinheit verbraucht. Die UV-Spektren wurden nach Verbrauch verschiedener Hypochloritmengen gemessen. Sie deuten auf einen weitgehenden Abbau der aromatischen Ringe hin. Durch Methylierung wird der Abbau der Ligninpräparate stark gehemmt.

Hypochloritoxydationen einer grossen Zahl von einfachen Phenolen und Phenoläthern zeigten, dass nur Verbindungen mit freien Phenolgruppen rasch abgebaut werden.

Der freien Phenolen analoge, rasche Abbau derjenigen Ligninpräparate, welche nur wenige freie Phenolgruppen enthalten, wird durch eine während des Abbaus erfolgende Freilegung von ursprünglich ätherartig gebundenen Phenolgruppen erklärt.

## LITERATUR

1. White, E. V., Swartz, J. N., Peniston, Q. P., Schwartz, H., McCarthy, J. L. und Hibbert, H. *Tappi* **24** (1941) 179.
2. Brickman, L., Pyle, J. J., McCarthy, J. L. und Hibbert, H. *J. Am. Chem. Soc.* **61** (1939) 686.
3. Brauns, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* **61** (1939) 2120.
4. Hägglund, E. und Johnson, T. *Biochem. Z.* **202** (1928) 440.
5. Soper, F. G. und Smith, G. F. *J. Chem. Soc.* **129** (1926) 1582.
6. Lindgren, B. O. *Acta Chem. Scand.* **4** (1950) 1370.
7. Adler, E. und Yllner, S. *Acta Chem. Scand.* **7** (1953) 570.
8. Adler, E. und Björkqvist, K. J. *Acta Chem. Scand.* **5** (1951) 241.
9. Adler, E. und Lundin, M. *Arkiv. Kemi, Mineral. Geol.* **19 A** (1945) Nr. 24.
10. Freudenberg, K. *Das Papier* **1** (1947) 209; Freudenberg, K. und Dietrich, G. *Ann.* **563** (1949) 146; Freudenberg, K. *Das Papier* **3** (1949) 260.
11. Aulin-Erdtman, G. *Svensk Papperstidn.* **55** (1952) 747.
12. Hägglund, E. und Richtzenhain, H. *Tappi* **35** (1952) 281.
13. Enkvist, T. *Svensk Papperstidn.* **51** (1948) 228.

Eingegangen am 22. Juni 1953.