

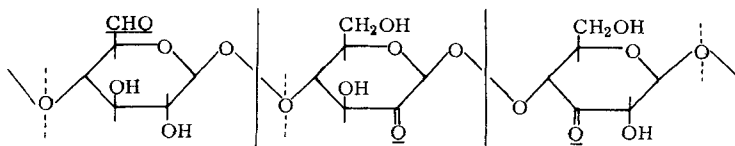
Die Chemie der ligninentfernenden Bleiche

Von Thomas Krause^[*]

Die ligninentfernende Bleiche von Zellstoffen wird heute in der Regel in mehreren Stufen durchgeführt. Prinzipiell besteht die Bleichfolge aus der Chlorierungsstufe, die zum teilweisen Abbau des Lignins zu alkalilöslichen Produkten führt, der alkalischen Extraktion der Abbauprodukte und einer oder mehreren oxidativen Stufen, in denen als Bleich-

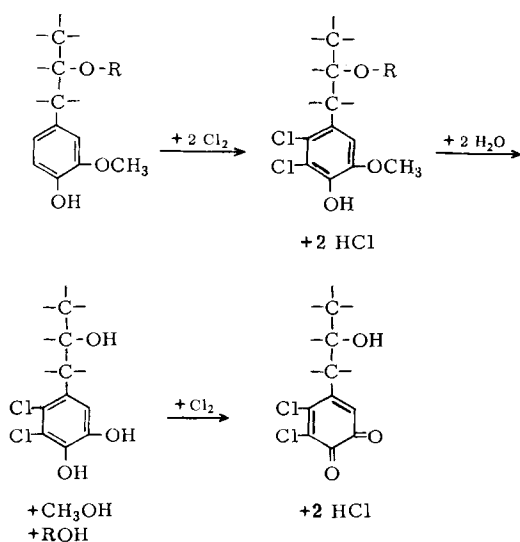
stufe erfolgt eine Chlorierung nur in sehr geringem Umfang. Oxidationsreaktionen führen zunächst wieder zu *o*-chinoiden Konfigurationen. Die Oxidation schreitet dann, begünstigt durch höhere Temperaturen, jedoch weiter fort bis zum Abbau des aromatischen Kerns zu CO₂ und organischen Säuren (z. B. Oxal- und Maleinsäure).

Einen ähnlichen Verlauf nimmt die Bleiche mit Chlordioxid. Dieses Bleichmittel hat den Vorteil, daß es die Kohlenhydrate nicht angreift. Sowohl durch die Chlor- als



mittel Hypochlorit und/oder Chlordioxid verwendet wird. Aus der umfangreichen Literatur über die Reaktionen des Lignins und der Kohlenhydrate in den einzelnen Bleichstufen ist folgendes zu entnehmen:

Die Chlorierungsstufe, in der mit Chlorwasser (pH=1.5 bis 2.0) gearbeitet wird, führt über eine Chlorierung der Phenylpropan-Grundeinheiten des Lignins in 5- und 6-Stellung und der Hydrolyse von Ätherbindungen sowohl am aromatischen Kern als auch an der aliphatischen Seitenkette zu *o*-chinoiden, farbigen Verbindungen.



R = Phenylpropan-Einheit

Weiteres Chlor wird in langsamer verlaufenden Oxidationsreaktionen verbraucht, die wahrscheinlich zur Spaltung von C—C-Bindungen zwischen den Phenylpropan-Grundeinheiten oder zur Abspaltung aliphatischer Seitenketten führen. Diese Reaktionen laufen in der beschriebenen Form nur dann ab, wenn die 5- bzw. 6-Stellung des aromatischen Kerns nicht durch andere Substituenten besetzt und die phenolische Hydroxygruppe nicht veräthert ist. Das Lignin-Makromolekül wird dadurch in niedermolekulare alkalilösliche Bruchstücke gespalten. Das noch im Zellstoff verbleibende Restlignin ist weitgehend kondensiert. Bei der anschließenden Hypochlorit-Bleich-

auch durch die Hypochlorit-Behandlung werden die Kohlenhydrate (Cellulose und Hemicellulosen) oxidativ abgebaut. Die zunächst gebildeten Ketogruppen in 2- und/oder 3-Stellung oder Aldehydgruppen in 6-Stellung der Kohlenhydrat-Monomeren bewirken eine Alkalilabilisierung der β -glucosidischen Bindung und eine Kettenverkürzung durch hydrolytische Spaltung dieser Bindungen im alkalischen Medium.

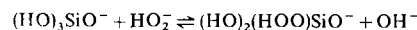
Eine teilweise Inhibierung des Kohlenhydratabbaus kann durch geringe Zusätze von Chlordioxid in der Chlorierungsstufe oder von Aminosulfonsäure in der Hypochloritstufe erreicht werden.

[Cellulose-Kolloquium, am 5. März 1971 im Institut für Makromolekulare Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt] [VB 299]

Probleme und Ergebnisse aus der Chemie der Peroxosilicium- und Peroxoschwefelverbindungen

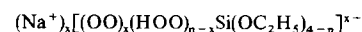
Von Armand Blaschette^[*]

1. Die H₂O₂-Spaltung von Benzil und substituierten Benzilen, die bekanntlich auf einem nucleophilen Angriff des HO₂⁻ an einem Carbonyl-C-Atom des α -Diketons beruht, wird in wäßriger Lösung bei pH > 7 durch Alkalimetallsilicate spezifisch katalysiert. Die kinetische Analyse der katalysierten Reaktion, insbesondere die diskontinuierliche pH-Abhängigkeit der Katalysekonstante zeigt, daß der katalytische Effekt auf die Bildung mehrerer Peroxosilicat-Spezies unterschiedlichen Substitutions- und/oder Protonierungsgrades und unterschiedlicher nucleophiler Reaktivität über Gleichgewichte des Typs



zurückzuführen ist.

2. Durch Perhydrolyse von Tetraäthoxysilan mit 100-proz. H₂O₂ in wasserfreiem Äthanol in Gegenwart von Natrium-äthanolat werden stabile Natrium-peroxoäthoxosilicate der analytischen Zusammensetzung



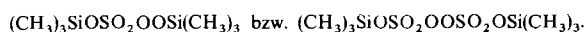
erhalten, die je nach eingesetztem Molverhältnis von Si(OC₂H₅)₄·H₂O₂:NaOC₂H₅ bis zu 44% peroxidischen

[*] Dr. Th. Krause
Institut für Makromolekulare Chemie, Lehrstuhl I,
der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Alexanderstraße 24

[*] Dr. A. Blaschette
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
33 Braunschweig, Pockelsstraße 4

Sauerstoff enthalten (entsprechend z. B. $x=2$, $n=3$). Die Frage nach der chemischen Einheitlichkeit dieser Peroxosilicate erfordert weitere Untersuchungen.

3. Aus Bis(trimethylsilyl)peroxid und SO_3 im Molverhältnis 1:1 bzw. 1:2 (CH_2Cl_2 , -30 bis -20°C) entstehen die bei 20°C instabilen, sehr reaktionsfähigen Peroxoschwefelsäuretrimethylsilylester

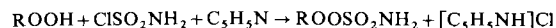


Mit Di-n-butylperoxid bildet SO_3 hingegen lediglich Addukte^[1].

4. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2\text{S}_2\text{O}_8$ setzen sich mit SO_3 in CH_2Cl_2 (Molverhältnis 1:2) in heterogener Reaktion quantitativ zu den Monoperoxotetrasulfaten $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_{14}$ und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2\text{S}_4\text{O}_{14}$ um. Wird diese Reaktion im Molverhältnis 1:1 durchgeführt, so entstehen statt der erwarteten Monoperoxotrisulfate $\text{M}_2\text{S}_3\text{O}_{11}$ äquimolare Gemische der Monoperoxotetrasulfate mit nicht umgesetztem Peroxodisulfat^[2]. Mit $^{35}\text{SO}_3$ durchgeführte Versuche zeigen, daß die Bildung von $\text{S}_4\text{O}_{14}^{2-}$ aus $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ und SO_3 nicht ausschließlich über eine Anlagerung von SO_3 -Molekülen

an endständige oxidische Sauerstoffatome des Peroxodisulfat-Anions erfolgt, sondern daß ein Teil des SO_3 in die $\text{S}-\text{OO}-$ Bindungen des $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ eingeschoben wird^[3].

5. Alkyl-amidosulfonyl-peroxide als Vertreter einer neuen Verbindungsklasse werden nach



in Diäthyläther bei -40°C erhalten. Sie zersetzen sich oberhalb -10°C rasch unter Heterolyse der $\text{O}-\text{O}$ -Bindung. Bisher wurden die folgenden Zerfallsprodukte isoliert: a) $\text{R}=\text{n-Propyl}$: Amidoschwefelsäure, Propanal, Propionsäure-n-propylester und -isopropylester; b) $\text{R}=\text{n-Butyl}$: Amidoschwefelsäure, Butanal, Isobutanal, Buttersäure-n-butylester; c) $\text{R}=\text{tert.-Butyl}$: Aceton, Essigsäure-tert.-butylester.

[GDCh-Ortsverband Düsseldorf, am 8. März 1971] [VB 300]

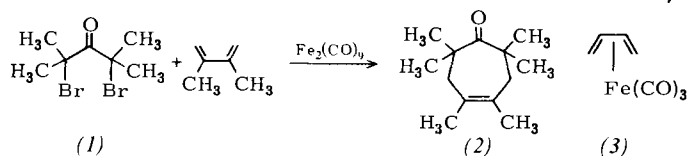
[1] B. Bressel u. A. Blaschette, Z. Anorg. Allg. Chem. 377, 182 (1970).

[2] B. Bressel u. A. Blaschette, Z. Anorg. Allg. Chem. 377, 162 (1970).

[3] A. Blaschette u. B. Bressel, Z. Anorg. Allg. Chem. 377, 174 (1970).

RUNDSCHAU

Die Synthese siebengliedriger carbocyclischer Ketone und troponoider Verbindungen gelang R. Noyori, S. Makino und H. Takaya durch Enthalogenierung von α, α' -Dibromketonen mit Carbonylisen-Verbindungen in Gegenwart von 1,3-Dienen. Beispielsweise liefert Erhitzen von 2,4-Dibrom-2,4-dimethylpentan-3-on (1), $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und 2,3-Dimethylbutadien in wasserfreiem Benzol (60°C , 40 Std., N_2) 2,2,4,4,5,7,7-Hexamethyl-4-cycloheptonon (2) in 71% Ausbeute. Butadien, Isopren oder Cyclopentadien geben



analoge Addukte. Anstelle von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ wird vorteilhaft der Butadien-Tricarbonylisen-Komplex (3) verwendet. Aus sek. Bromiden und offenkettigen 1,3-Dienen erhaltene 4-Cycloheptonone lassen sich in troponoide Verbindungen umwandeln. Der Mechanismus der Ringbildungsreaktion ist noch ungeklärt. / J. Amer. Chem. Soc. 93, 1272 (1971) / -Ma.

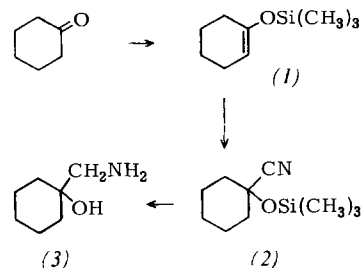
[Rd 360]

Für die IR-Analyse von Gasgemischen empfiehlt M. M. Rochkind eine Abwandlung der bekannten Matrix-Isolationmethode, von ihm Pseudo-Matrix-Isolation (PMI) genannt. Dabei wird das Gas, mit Stickstoff auf etwa 1:100 verdünnt, in Portionen von 0.1–0.5 mmol auf einer mit flüssigem Wasserstoff gekühlten IR-durchlässigen Unterlage eingefroren. Der Vorzug der Methode gegenüber bekannten IR-Analysenverfahren für Gase besteht

darin, daß die Rotationsstrukturen der Gasspektren unterdrückt werden und andererseits die zwischenmolekularen Wechselwirkungen ausgeschlossen sind, die in reinen eingefrorenen Gasen die charakteristischen Frequenzen verschieben. Das Verfahren ist für qualitative und quantitative Analysen geeignet. Nachweisgrenzen von $0.05 \mu\text{mol pro cm}^2$ mit eingefrorenem Gemisch belegter Fläche sind nicht ungewöhnlich. / Spectrochim. Acta 27A, 547 (1971) / -Hz.

[Rd 370]

β -Aminoalkohole wie (3) stellten W. E. Parham und C. S. Roosevelt aus Ketonen wie Cyclohexanon auf einem neuen Wege dar. An den Trimethylsilyläther (1) des entsprechenden Enols addierten sie wasserfreie HCN zum Cyanid (2),



das durch Reduktion der Cyangruppe und Hydrolyse der Trimethylsilylgruppe den β -Aminoalkohol (3) ergab. Die Methode eignet sich besonders für sterisch gehinderte Ketone, z. B. 1,2,3,4,4a,9a-Hexahydro-9-fluoren-9-on. / Tetrahedron Lett. 1971, 923 / -Kr.

[Rd 366]