

Ligninverwertung

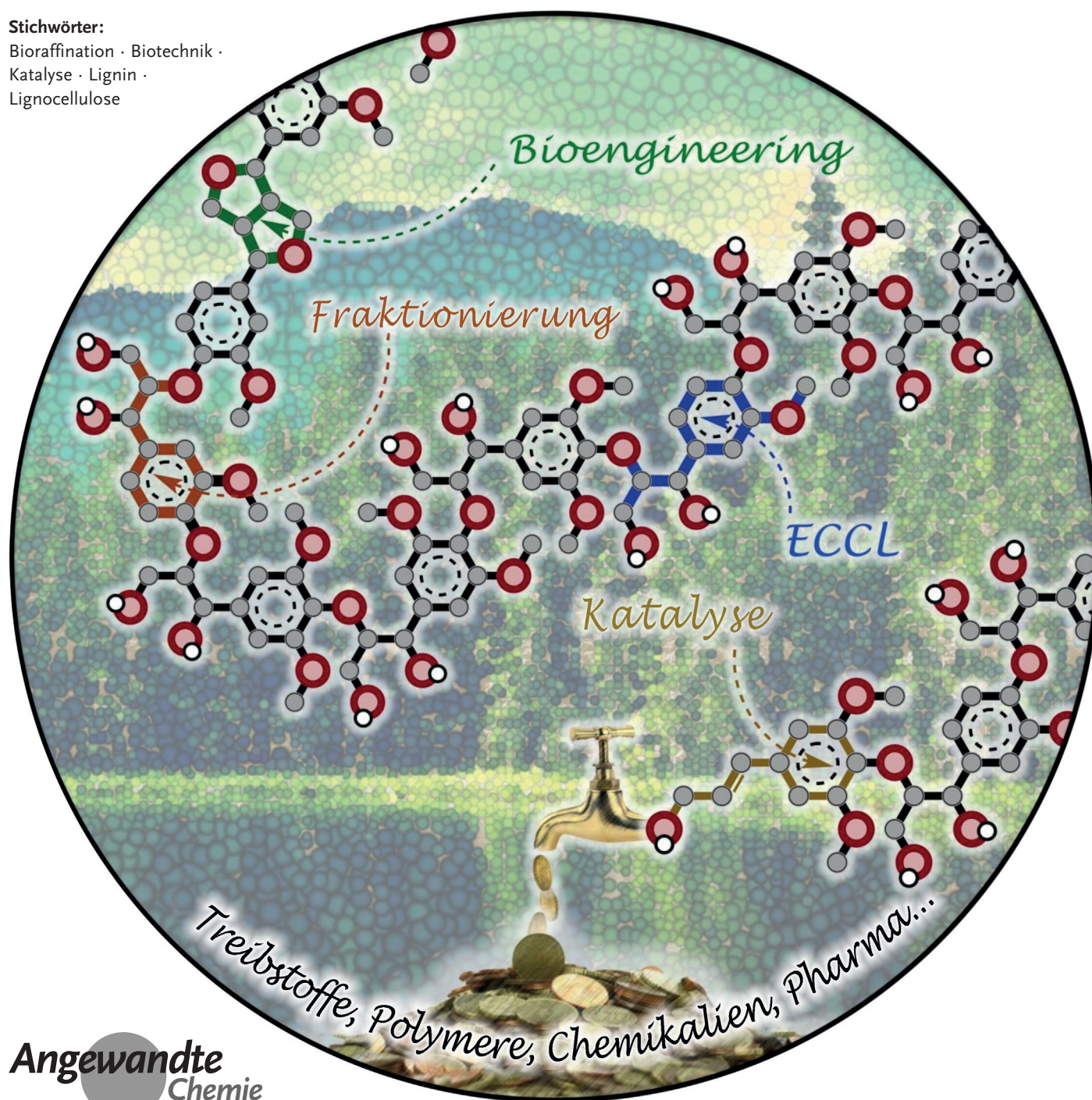
Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201510351
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201510351

Wege zur Verwertung von Lignin: Fortschritte in der Biotechnik, der Bioraffination und der Katalyse

Roberto Rinaldi,* Robin Jastrzebski, Matthew T. Clough, John Ralph,*
Marco Kennema, Pieter C. A. Bruijninx* und Bert M. Weckhuysen*

Stichwörter:

Bioraffination · Biotechnik ·
Katalyse · Lignin ·
Lignocellulose



Lignin ist ein reichlich vorhandenes Biopolymer mit hohem Kohlenstoffgehalt und hoher Aromatizität. Trotz seines Potenzials als Rohstoff für die Kraftstoffherstellung und die chemische Industrie ist Lignin noch immer das am wenigsten genutzte Biopolymer der Lignocellulose. Zur effektiven Aufwertung von Lignin ist eine sorgfältige Feinabstimmung mehrerer vorgeschalteter Prozessstufen (d. h. Biotechnik von Lignin, Abtrennung von Lignin und katalytische Umwandlung von Lignin in der Anfangsphase) und mehrerer nachgeschalteter Prozessstufen (d. h. Depolymerisation und Verwertung von Lignin) erforderlich, die den Einsatz und das Zusammenwirken eines breiten Spektrums wissenschaftlicher Disziplinen erfordert. Dieser Aufsatz liefert eine Analyse der neuesten Fortschritte bei der Verwertung von Lignin „vom Anfang bis zum Ende“. Besonderes Augenmerk liegt auf dem verbesserten Verständnis der Biosynthese und Struktur von Lignin, den Unterschieden in Struktur und chemischer Bindung zwischen nativen und technischen Ligninen, den neu aufkommenden Verfahren der katalytischen Verwertung und den Zusammenhängen zwischen Ligninstruktur und Katalysatorleistung.

1. Einführung

Lignocellulosehaltige Biomasse mit einer komplexen Architektur aus drei Klassen von Biopolymer – Cellulose, Hemicellulosen und Lignin – ist ein reichlich vorhandener und nachwachsender Rohstoff. Die Trennung, Isolierung und nachfolgende chemische Umwandlung der als Komponenten enthaltenen drei Polymerklassen kann eine breite und vielfältige Palette an von natürlichen Quellen abgeleiteten Kraftstoffen, Chemikalien und Werkstoffen mit Mehrwert liefern. Wenn diese Produkte durch ein integriertes System (katalytischer) Reaktionswege, d. h. im sogenannten Bioraffineriebetrieb, erhalten werden, kann das optimale Potenzial für jede Komponente und somit für die maximale Wert für eingesetzte Biomasse insgesamt ausgeschöpft werden.

Lignin, ein komplexes und wasserunlösliches aromatisches Polymer, leitet sich hauptsächlich von methoxylierten Hydroxymethylalkohol-Bausteinen, den prototypischen Monolignolen, ab. Anders als Cellulose, die eine eindeutig definierte Sequenz von Monomereinheiten aufweist, die durch geordnete β -1,4-glykosidische Bindungen verknüpft sind, zeichnet sich Lignin durch eine Vielfalt ausgeprägter und chemisch unterschiedlicher Bindungsmotive aus, die jeweils andere Bedingungen zur Spaltung erfordern, wenn eine selektive Depolymerisation angestrebt wird. Obwohl Lignin strukturell komplexer ist, stellt es aufgrund seines höheren Kohlenstoff- und geringeren Sauerstoffgehalts gegenüber der Polysaccharid- oder „Holocellulose“-Fraktion einen attraktiven Rohstoff für die Herstellung von Biokraftstoffen und Chemikalien dar. Insbesondere der hochfunktionalisierte und aromatische Charakter von Lignin bietet das Potenzial für die direkte Herstellung von Spezial- und Feinchemikalien auf Aromatenbasis, wodurch die Notwendigkeit einer vollständigen Defunktionalisierung zu BTX-Aromaten (Benzol, Toluol und Xylole) und einer anschließenden Refunktionalisierung zu den gewünschten Plattformchemikalien, im besten Fall, überwunden werden kann. Aufgrund der Herausforderungen, die mit der wirksamen Trennung von oxidierten Aromaten durch Destillation oder andere Verfahren verbunden sind, wird jedoch auch eine vollständige Defunktionalisierung zu Arenen und Alkanen für die Herstellung von Chemikalien und Kraftstoffkomponenten aus Lignin und Produkten daraus von Bedeutung sein. Derartige Möglich-

Aus dem Inhalt

1. Einführung	8297
2. Vorgeschaltete Behandlung	8299
3. Nachgeschaltete katalytische Behandlung von isoliertem Lignin	8325
4. Schlussbemerkungen	8345

lisierung zu den gewünschten Plattformchemikalien, im besten Fall, überwunden werden kann. Aufgrund der Herausforderungen, die mit der wirksamen Trennung von oxidierten Aromaten durch Destillation oder andere Verfahren verbunden sind, wird jedoch auch eine vollständige Defunktionalisierung zu Arenen und Alkanen für die Herstellung von Chemikalien und Kraftstoffkomponenten aus Lignin und Produkten daraus von Bedeutung sein. Derartige Möglich-

[*] Dr. R. Rinaldi

Department of Chemical Engineering, Imperial College London
South Kensington Campus, London, SW7 2AZ (Großbritannien)
E-Mail: rinaldi@imperial.ac.uk

Dr. R. Jastrzebski, Dr. P. C. A. Bruijninx, Prof. Dr. B. M. Weckhuysen
Inorganic Chemistry and Catalysis,
Debye Institute for Nanomaterials Science, Utrecht University
Universiteitsweg 99, 3584 CG Utrecht (Niederlande)
E-Mail: p.c.a.bruijninx@uu.nl
b.m.weckhuysen@uu.nl

Dr. M. T. Clough, M. Kennema
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)

Prof. Dr. J. Ralph
Department of Energy's Great Lakes Bioenergy Research Center,
Wisconsin Energy Institute, and Department of Biochemistry
University of Wisconsin
Madison, WI 53726 (USA)
E-Mail: jralph@wisc.edu

Die ORCID-Identifizierungsnummer(n) für den Autor/die Autoren dieser Arbeit sind zu finden unter <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201510351>.

© 2016 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.

keiten zur Verwertung und das reiche Vorkommen von Lignin haben, neben anderen Gründen, erhebliche Forschungsaktivitäten zur katalytischen Verwertung von Lignin angeregt.

Das Verständnis (und die Steuerung) der verknüpften und ineinandergreifenden Behandlungsschritte zur Umwandlung der als Ausgangsmaterial dienenden Biomasse in das angestrebte Lignin-abgeleitete Produkt erfordert eine kooperative Herangehensweise unter Einbeziehung verschiedener wissenschaftlicher Disziplinen (z.B. Gentechnik zur Erhöhung der Homogenität des Polymers oder des Anteils leicht spaltbarer Bindungen, Entwicklung effektiver Analyseverfahren zur Aufklärung der Ligninstruktur, Reaktortechnik und verbesserte katalytische Systeme zur Depolymerisation von Lignin und zur nachgeschalteten Behandlung sowie damit verbundene Verfahren zur Produkttrennung), wie in mehreren Übersichtsartikeln dargestellt wurde (Tabelle 1).

Es liegen verschiedene Übersichtsartikel zur Ligninforschung vor, die jedoch normalerweise nur bestimmte oder spezifische Aspekte behandeln oder sich mit einem oder wenigen Schritten des Weges der Verwertung von Lignin befassen. Wir wollen hier eine Analyse der bei der Verwertung von Lignin erzielten Fortschritte „vom Anfang bis zum Ende“ liefern, mit besonderem Schwerpunkt auf den letzten fünf Jahren und unter Berücksichtigung all der ineinandergreifenden Stufen der katalytischen Bioraffination von Lignin. Auf dieser Grundlage werden die Biosynthese und Gentechnik bezüglich des Phenylpropanoid-Biosyntheseweges, die von lignocellulosehaltiger Biomasse ausgehende katalytische Umwandlung von Lignin in der Anfangsphase (ECCL, „Early-stage Catalytic Conversion of Lignin“) und die zu Produkten führende katalytische Verwertung isolierter tech-

Tabelle 1: Auswahl von Übersichtsartikeln zu Lignin, die seit 2010 zu verschiedenen Schwerpunktthemen veröffentlicht wurden, beginnend bei Artikeln, die sich vor allem mit vorgeschalteten Prozessstufen (z. B. Biosynthese und Struktur von Lignin) befassen, bis hin zu Artikeln, die hauptsächlich nachgeschaltete Prozessstufen (z. B. katalytische Umwandlung) behandeln.

Schwerpunktthema	Lit.
Biosynthese und Struktur von Lignin	[1–9]
Biotechnik von Ligninen	[8–13]
Biotischer und abiotischer Stress sowie Auswirkungen auf die Lignifizierung	[6–11]
Depolymerisation von Lignin	[14]
Katalytische Verwertung zu Kraftstoffen und Chemikalien unter Desoxygenierung	[15–18]
Pyrolyse, Hydrodesoxygenierung, katalytische Verwertung	[19–21]
Oxidative Verwertung von Lignin	[22–24]
Lignin für Polymere und Verbundwerkstoffe	[25–30]
Ligninanalytik	[31–37]
Biologischer Abbau von Lignin	[38–40]

nischer Lignine nacheinander erörtert, wobei Zusammenhänge zwischen den einzelnen Behandlungsstufen hergestellt werden, soweit das möglich ist. Besonderes Augenmerk gilt den Eigenschaften der Verknüpfungen zwischen den Lignin-Untereinheiten und den tiefgreifenden Auswirkungen verschiedener vorgeschalteter Bioraffinationsverfahren auf die Häufigkeit verschiedener instabiler Bindungen (z. B. C-O-Bindung) und sehr stabiler Bindungen (z. B. C-C-Bindung) und somit auch auf die nachgeschaltete Behandlung von technischen Ligninen. Dieser Aufsatz soll außerdem einige der allgemeinen Aussagen und der Irrtümer, die in der aktuellen Literatur oft anzutreffen sind, entmystifizieren oder korrigieren und dadurch zu einem besseren Verständnis der



Roberto Rinaldi (Brasilien, 1979) promovierte 2006 an der State University of Campinas (UNICAMP) in São Paulo (Brasilien). 2007 ging er als Postdoktorand an das Max-Planck-Institut für Kohlenforschung (Deutschland), wurde 2009 zum Juniorgruppenleiter befördert und erhielt 2010 den Sofja-Kowalevskaja-Preis der Alexander von Humboldt-Stiftung und wurde auf diese Weise unabhängiger Gruppenleiter. Seit 2015 ist er Senior Lecturer am Department of Chemical Engineering des Imperial College London. Seine Forschung konzentriert sich auf die katalytische Verwertung von Lignin und Cellulose.



Matthew T. Clough (Großbritannien, 1989) promovierte 2015 am Imperial College London bei Prof. Tom Welton und Dr. Patricia Hunt über die thermische Stabilität ionischer Flüssigkeiten und ihrer Gemische mit Kohlehydraten. Gegenwärtig ist er Postdoktorand am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim. Seine Forschungsinteressen gelten der katalytischen Verwertung von Lignocellulose und der Chemie ionischer Flüssigkeiten.



Robin Jastrzebski (Niederlande, 1987) erhielt 2009 seinen Bachelor und 2011 seinen Master an der Utrecht University. 2016 promovierte er unter Anleitung von Dr. Pieter Buijninx und Prof. Bert Weckhuysen in Utrecht. Seine Forschung gilt der Entwicklung neuer katalytischer Verfahren zur Herstellung von Chemikalien und Kraftstoffen aus Biomasse.



John Ralph (Neuseeland, 1954) erlangte 1976 seinen BSc an der Canterbury University und promovierte 1982 an der University of Wisconsin-Madison bei Prof. Raymond A. Young. Derzeit ist er Professor am Department of Biochemistry und Leiter des Pflanzenbereichs des Great Lakes Bioenergy Research Center des U.S. Department of Energy in Madison. 2015 wurde er zum Distinguished Professor an der Tokyo University of Agriculture and Technology ernannt.

Zusammenhänge zwischen den molekularen Eigenschaften von Lignin und der Leistungsfähigkeit katalytischer Systeme beitragen.

Dieser Aufsatz ist allgemein in einen vorgeschalteten („upstream“) und einen nachgeschalteten („downstream“) Abschnitt gegliedert – unter Abgrenzung der Prozesse, die zur Abtrennung und Isolierung von Lignin (aus der Polysaccharidfraktion) bzw. zur nachfolgenden Depolymerisation und chemischen Modifizierung der isolierten Lignine zur Herstellung von Mehrwertprodukten führen. Obwohl diese willkürliche Einteilung unvollkommen ist (beispielsweise kann die ECCL als Kombination von vor- und nachgeschalteten Elementen betrachtet werden), erweist sie sich aus konzeptioneller Sicht als nützlich, da sie die Aktivitäten der petrochemischen Industrie widerspiegelt.

Im Abschnitt zur vorgeschalteten Behandlung wird der Phenylpropanoid-Biosyntheseweg einschließlich der an der Biosynthese der Monomereinheiten von Ligninen beteiligten Gene und Enzyme vorgestellt. Methoden der Gentechnik bezüglich des Phenylpropanoid-Biosyntheseweges, die zu veränderten Ligninen führen, werden gegenübergestellt und verglichen. Danach wird ein Überblick zur chemischen Struktur und zu den Bindungseigenschaften von nativem Lignin oder Protolignin (d. h. in den Zellwänden von Pflanzen vorkommendes Lignin) und von einigen isolierten technischen Ligninen (z. B. Kraftlignin und Organosolv-Lignin) gegeben, womit der Zusammenhang zwischen dem Schweregrad des Depolymerisationsverfahrens und der Häufigkeit spezifischer Bindungsmotive in den isolierten technischen Ligninen aufgezeigt wird. Schließlich wird ein weiteres neu entstehendes Grenzgebiet der Forschung – vorgeschaltete

Verfahren der katalytischen Raffination, die auf der Umwandlung von Lignin in der Anfangsphase basieren – präsentiert und erörtert.

Im Abschnitt zur nachgeschalteten Behandlung wird die katalytische Verwertung von Produktströmen isolierter Lignine zu Grundchemikalien, Kraftstoffen und, in diesem Aufsatz in weitaus geringerem Umfang, zu Materialien behandelt. Zunächst werden einige wesentliche Betrachtungen zum Markt und zur Wirtschaftlichkeit, die der Verwertung von Lignin zugrunde liegen, ausführlich dargestellt. Im Anschluss wird eine Reihe von „schonenden“ (oxidativen, reduktiven, redoxneutralen) und „harschen“ Verfahren zur Depolymerisation von Lignin beschrieben und verglichen.

Im Schlussteil werden die auf diesem Forschungsgebiet erzielten Fortschritte zusammengefasst und zukünftige Richtungen der Forschung zur katalytischen Verwertung von Lignin vorgeschlagen. Eine erschöpfende Behandlung aller für die katalytische Erschließung von Lignin relevanten Themenfelder oder Beiträge ist allerdings aufgrund der Breite der Ligninforschung nicht möglich. Deshalb werden Verfahren zur Ligninanalyse nur kurz behandelt. Außerdem wird auf eine ausführliche Erörterung nachgeschalteter enzymatischer und biologischer Prozesse weitgehend verzichtet.

2. Vorgeschaltete Behandlung

2.1. Bioengineering von Ligninen

Um die Wirtschaftlichkeit einer Bioraffinerie zu verbessern, muss Biomasse umfassend in Mehrwertprodukte um-



Marco Kennema (Kanada, 1987) erlangte 2012 seinen Master an der University of Guelph. Gegenwärtig ist er Doktorand in der Gruppe von Dr. Roberto Rinaldi am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung. Seine Forschungsinteressen gelten der Inline- und In-situ-Analytik, Hochdurchsatzexperimenten und der Verwertung von Biomasse.



Bert M. Weckhuysen (Belgien, 1968) erhielt 1991 seinen Master an der Leuven University und promovierte dort 1995. Danach war er Postdoktorand bei Prof. Israel Wachs an der Lehigh University und bei Prof. Jack Lunsford an der Texas A&M University. 2000 wurde er als Full Professor für Anorganische Chemie und Katalyse an die Utrecht University berufen und ist zurzeit Distinguished Professor der Faculty of Science der Utrecht University.



Pieter C. A. Bruijninx (Niederlande, 1979) absolvierte 2002 seinen MSc an der Utrecht University und schloss dort 2007 seine Promotion ab. Nach einem Aufenthalt als Postdoktorand an der University of Warwick kehrte er nach Utrecht zurück und arbeitete in der Gruppe von Prof. Bert Weckhuysen an der katalytischen Umwandlung von Biomasse für die Herstellung von biobasierten Chemikalien und Kraftstoffen. Derzeit ist er Tenured Associate Professor, seine Forschungsarbeit wird unter anderem durch ein Veni-Stipendium und ein Vidi-Stipendium der NWO gefördert.

gewandelt werden; dies schließt den Ligninstrom ein. Die komplexe Verknüpfung (nicht nur durch physikalische Anordnung, sondern auch durch kovalente Bindung) zwischen Cellulose, Hemicellulose und Lignin stellt eine Herausforderung für die direkte enzymatische Verzuckerung von Cellulose zu Glucose dar, beispielsweise bezüglich der Verbesserung der Verdaulichkeit von Futterpflanzen als Tierfutter.^[41] Diese Problematik hat Pflanzenbiologen zur Modifizierung der Phenylpropanoid-Biosynthese – eines von der Aminosäure Phenylalanin (oder Tyrosin) ausgehenden mehrstufigen Multienzym-Biosyntheseweges zur Bildung von propenylierten *p*-Hydroxyphenyl-Derivaten mit neun Kohlenstoffatomen – angeregt, um die Molekülstruktur von Lignin und/oder den Anteil des in die Pflanzenzellwände eingebauten Lignins zu verändern.^[11] Modifizierungen des Phenylpropanoid-Biosyntheseweges können zu Veränderungen der Pflanzenfitness führen, da die Verzweigungsstellen in viele andere Stoffwechselsysteme münden, die für Pflanzenwachstum und -entwicklung notwendig sind. Für eine ausführliche Behandlung wird der Leser auf einen neueren Übersichtsartikel verwiesen.^[11]

Die meisten gentechnischen Methoden bezüglich des Phenylpropanoid-Biosyntheseweges waren auf eine Erhöhung des Ligningehaltes in Pflanzenspezies ausgerichtet, wobei die Forschung bezüglich der Umwandlung von Biomasse auf Harthölzer,^[42–44] Weichhölzer,^[45] einkeimblättrige Pflanzen (Gräser),^[46–53] und zweikeimblättrige Pflanzen (wie *Arabidopsis* und Luzerne/Schneckenklee) abzielt.^[43,54–74] Allerdings wird durch Steigerung der Verzuckerungsausbeute nicht die Wirtschaftlichkeit eines Bioraffineriebetriebes erhöht, wenn die Ligninfraktion bei 15–30 Gew.-% Biotrockenmasse zu einem abbaubeständigeren Material wird.

In diesem Abschnitt werden neuere und wesentliche gentechnische Veränderungen des Lignin-Biosyntheseweges erörtert, wobei ein Überblick über die Auswirkungen der Herauf- und Herabregulation einer Reihe von Genen von Enzymen, die an der Biosynthese von Lignin-Bausteinen beteiligt sind, auf die Ligninstruktur gegeben wird. Eine Recherche der aktuellen Literatur, die sich auf Strukturänderungen von Lignin bezieht, zeigt das nahezu unbegrenzte Potenzial für eine bessere Nutzung sowohl der Kohlenhydratfraktion als auch der Ligninfraktion von lignocellulosehaltiger Biomasse durch katalytische Behandlung auf.^[2] Eine ideale Kombination von gentechnischen Veränderungen würde eine Pflanze mit gleichem oder verbessertem Wachstum gegenüber dem Wildtyp liefern. Die Menge der Ligninfraktion muss nicht zwangsläufig erhöht oder verringert werden, die Fraktion sollte aber so aufgebaut sein, dass der chemische (oder enzymatische) Abbau unter milderen Bedingungen als den derzeit erforderlichen ermöglicht wird, z. B. durch Einbau einer beschränkten Teilmenge von Bindungen oder Vorstufeneinheiten.^[1] Das Bioengineering von Lignin kann daher darauf ausgerichtet sein, die Ausbeute der Verzuckerung von Biomasse zu erhöhen, während gleichzeitig die optimierte Verwertung von Lignin durch nachfolgende katalytische Behandlung ermöglicht wird.^[1] Die optimalen Bedingungen für ein Biotechnikverfahren werden, zumindest zum Teil, durch die angestrebten Produkte bestimmt und

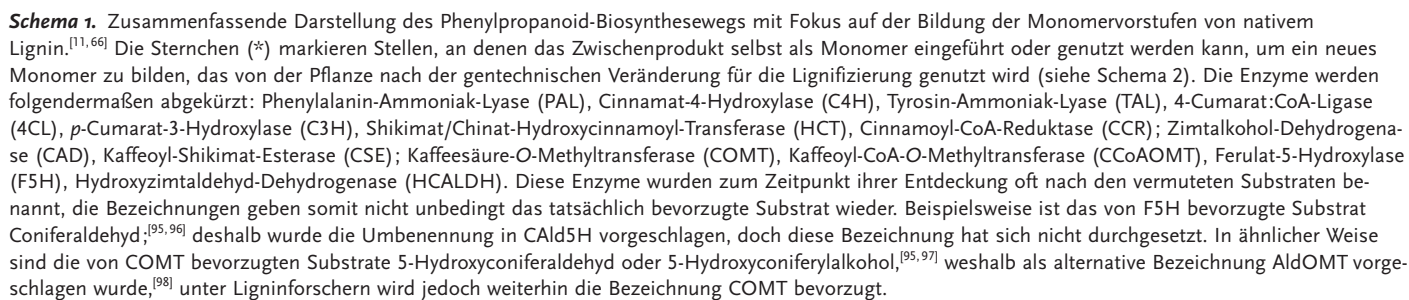
dadurch, ob sich diese Zielprodukte aus dem Kohlenhydratstrom oder dem Ligninstrom bilden.

2.2. Der Phenylpropanoid-Biosyntheseweg

In Schema 1 ist der komplette Phenylpropanoid-Biosyntheseweg zusammengefasst, wobei die Enzyme dargestellt sind, die direkt an der Biosynthese der prototypischen Ligninmonomere beteiligt sind. Diese Monolignole – *p*-Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol – sind an der Lignifizierung beteiligt, dem Polymerisationsvorgang, durch den das Ligninpolymer mit den sogenannten H-, G- bzw. S-Bausteinen aufgebaut wird. Der Phenylpropanoid-Biosyntheseweg beginnt mit Phenylalanin (Phe), in einkeimblättrigen Pflanzen kann aber auch Tyrosin (Tyr) verbraucht werden.^[75] Phenylalanin wird zunächst zum Cinnamat desaminiert (durch das Enzym Phenylalanin-Ammoniak-Lyase, PAL), und das Cinnamat wird danach zu *p*-Cumarat hydroxyliert (durch Cinnamat-4-Hydroxylase, C4H). Wenn stattdessen Tyrosin als Ausgangspunkt dient, wird dieser zweistufige enzymatische Prozess umgangen, und Tyr wird durch Desaminierung direkt zu *p*-Cumarat umgewandelt (durch Tyrosin-Ammoniak-Lyase, TAL, aber auch durch das Enzym PAL, das nicht vollständig spezifisch für Phe ist).^[76]

Bei *p*-Cumarat kann sich die Abfolge der enzymatischen Reaktionen verzweigen, wodurch entweder *p*-Cumaroyl-CoA (durch 4-Cumarat:CoA-Ligase, 4CL) oder Kaffeat über eine zweite Hydroxylierung des aromatischen Rings (am C3- oder C4-Atom) gebildet wird. Beim üblichen Monolignol-Biosyntheseweg wird *p*-Cumaroyl-CoA anschließend in *p*-Cumaroylshikimisäure bzw. *p*-Cumaroylchinasäure überführt (durch Hydroxycinnamoyl-Transferase, HCT) oder durch Reduktion (durch Cinnamoyl-CoA-Reduktase, CCR) zu *p*-Cumaraldehyd umgewandelt, der danach (durch Zimtalkohol-Dehydrogenase, CAD) zu *p*-Cumarylalkohol reduziert werden kann; *p*-Cumarylalkohol wird in Lignin unter Bildung des H-Bausteins eingebaut, der gewöhnlich nur in geringem Anteil enthalten ist.

Außerdem kann Kaffeat durch Methylierung der 3-Hydroxygruppe des Rings (durch Kaffeesäure-*O*-Methyltransferase, COMT) zu Ferulat umgewandelt werden, unter Bildung von Ferulasäure und danach von Feruloyl-CoA (durch 4CL). Bei letzterem wird angenommen, dass es eher direkt aus der Methylierung von Kaffeoyl-CoA durch CCoAOMT hervorgeht (Schema 1). Feruloyl-CoA wird anschließend zu Coniferaldehyd reduziert (durch CCR). Coniferaldehyd stellt die Verzweigungsstelle der Bildung des vorherrschenden G-Bausteins (abgeleitet von Coniferylalkohol) und S-Bausteins (abgeleitet von Sinapylalkohol) dar. Die Hydroxylierung von Coniferaldehyd (durch F5H) und die nachfolgende Methylierung des Produkts (durch COMT) bilden den Hauptweg zu Sinapaldehyd. Die Endstufe der Bildung sowohl des G- als auch des S-Bausteins ist die CAD-katalysierte Reduktion der Aldehydeinheit zum entsprechenden primären Alkohol. Coniferaldehyd kann über die Oxidation des Aldehyds zu Ferulasäure (durch Hydroxyzimtinaldehyd-Dehydrogenase, HCALDH) in den Phenylpropanoid-Biosyntheseweg zurückgeführt werden.



Obwohl in der allgemeinen Literatur verallgemeinert wird, dass nur die drei Monolignole die Bausteine von Ligninen sind, kann eine Reihe von alternativen Monomeren auf natürlichem Weg oder durch gentechnische Veränderung in die Ligninstruktur von üblichen Wildtyp-Pflanzen eingeführt werden. Die gentechnische Veränderung, bei der Produkte einer unvollständigen Monolignol-Biosynthese in das Lignin eingebaut werden (die oft auch in geringen Mengen in Wildtyp-Pflanzen vorgefunden werden), wird in Abschnitt 2.3 erörtert.

Auch natürliche alternative Monomere können etliche Strukturen umfassen, die hinsichtlich ihrer Beteiligung am Aufbau von Ligninen in einigen Pflanzen immer noch unterschätzt werden. Hervorzuheben sind dabei die acylierten Monolignole, Monolignolacetate, *p*-Hydroxybenzoate und *p*-Cumarate.^[1] Die Verwirrung ist bei den zwei letztgenannten Produkten aufgekommen, die häufig inkorrekt als H-Baustein von Ligninen eingestuft werden. Laut Definition geht der H-Baustein von Ligninen aus dem Monolignol *p*-Cumarylalkohol hervor. Die Monolignol-Konjugate sind dagegen Monolignol-Ester-Konjugate (meistens Coniferylalkohol-Ester-Konjugate oder Sinapylalkohol-Ester-Konjugate) von *p*-Hydroxybenzoesäure und *p*-Cumarsäure. Obwohl sich auf diesem Weg speziell *p*-Cumarat-Ester von *p*-Cumaroyl-CoA ableiten, kann *p*-Cumarat weder als Monolignol noch als Ligninmonomer angesehen werden. In allen Fällen wurde gefunden, dass die Monolignol-Bausteine des Konjugats in der üblichen Weise in das Lignin eingebaut wird, während das mit dem *p*-Hydroxybenzoat- und dem *p*-Cumarat-Teil nicht geschieht, da sie als freie phenolische „Dekore“ an den γ -Hydroxygruppen der C₃-Seitenketten von verschiedenen Lignineinheiten verbleiben. Als Ursache wurde abgeleitet, dass die Radikalübertragung (auf stabilere G- und S-Radikale) leichter erfolgt als die radikalische Kupplung.^[1,77,78] Da insbesondere anhängende Ester in erheblichen Mengen vorliegen können und tatsächlich einige der einfachsten und nützlicheren Produkte sein können, die aus verschiedenen Ligninströmen „abgeschnitten“ werden, müssen sie als Bestandteil des Lignins angesehen werden, was sie auch sind. Ungeachtet dessen dürfen sie nicht mit den Monomeren verwechselt werden, die Reaktionen der radikalischen Kupplung eingehen, die die Lignifizierung ausmachen und das Polymergerüst an sich ausbilden.

Die Produkte der radikalischen Kupplung von Monolignol-Konjugaten sind strukturell analog den aus Monolignolen gebildeten Produkten, außer bei der β - β -Verknüpfung oder der Kreuzkupplung mit einem Monolignol. In jedem Fall führen neuartige Tetrahydrofuran(THF)-Strukturen zum Lignin und nicht zu den üblichen Resinolen; somit liefern diese Strukturen den Beweis, dass sich acylierte Lignine von vorher acylierten Monolignolen ableiten.^[79–81] THF-Strukturen liegen unter fast vollständigem Ausschluss von Resinol-Strukturmotiven bei Mais vor, wobei im Wesentlichen die gesamte β - β -Verknüpfung bei der Dimerisierung von Sinapyl-*p*-cumarat zu erfolgen scheint. Ebenso dominieren THF-Strukturen bei auf natürlichem Wege stark acetylierten Ligninen (wie bei Curauá), wo die Monomere fast ausschließlich Monolignolacetate sind.^[80,82] Ein für die *p*-Cumaroylierung benötigtes Gen wurde charakterisiert,^[83–86] doch die Gene für

die analoge *p*-Hydroxybenzoylierung und Acetylierung sind noch unbekannt.

Andere wichtige natürliche Monomere, die beschrieben wurden, sind:^[11,87–89] Dihydroconiferylalkohol in Weichhölzern, aus dem unter den oxidativen Bedingungen der Lignifizierung auch Guajacylpropan-1,3-diole gebildet werden können,^[90–92] und Tricin, ein Flavone aus einem ganz anderen Biosyntheseweg, das erst kürzlich in Gräsern identifiziert wurde.^[80,93] Wie berichtet,^[1,94] müssen außerdem Ferulate in Arabinoxylanen und die Dehydrodimere (und höheren Oligomere), die aus diesen hervorgehen, im weitesten Sinne ebenfalls als Ligninmonomere angesehen werden, ebenso wie die Tyraminferulate, die in verschiedenen Solanaceae-Spezies (z. B. Tabak, Tomate) vorgefunden werden.

Obwohl eine Vielzahl von Forschungsarbeiten zum kollektiven Wissen über die biochemischen Synthesewege von Lignin und Phenolderivaten in Pflanzen beigetragen haben, sind das Zusammenspiel zwischen mehreren (allgemeinen und pflanzenspezifischen) Genen sowie die Auswirkungen auf die Biogenese von Lignin nur teilweise aufgeklärt.^[8,11] In diesem Zusammenhang mag es überraschen, dass für einen Biosyntheseweg, der längst als vollständig beschrieben galt, immer noch neue Enzyme und neue Schritte gefunden werden, beispielsweise die CSE-katalysierte Umwandlung des Kaffeesäureesters der Shikimisäure oder der Chinasäure zu Kaffeesäure.^[66]

2.3. Durch Bioengineering erhaltene Lignine

Nach der Biosynthese der Lignin-Bausteine, werden die Ligninmonomere zu den sekundären Zellwänden der Pflanzen transportiert, worauf sie über Laccase- bzw. Peroxidase-induzierte radikalische Polymerisationsreaktionen in die makromolekulare Ligninstruktur unter Ausbildung verschiedener Struktur motive eingebaut werden (Schema 1).^[41] Die genaue Rolle der Laccasen bzw. Peroxidasen in der abschließenden Polymerisation von Ligninmonomeren ist derzeit nur teilweise verstanden.^[41,61,64,70,124–128] Laccasen, die Radikalreaktionen zur Polymerisation von Lignin-Untereinheiten auslösen können, sind vielfältig. Sie erfüllen mehrere Funktionen bei der Pflanzenentwicklung, was den Nachweis von ligninspezifischen Laccasen erschwert.^[125] Dennoch hat die Herabregulation verschiedener spezifischer Laccasen zu einer wesentlich veränderten Lignifizierung geführt, was bedeutet, dass sie mit Sicherheit eine Rolle bei der Lignifizierung spielen.^[61,129–130] Weitere Untersuchungen sind auch erforderlich, um einzelne (oder Klassen von) Peroxidasen, die an der Biosynthese von Lignin beteiligt sind, zu identifizieren.^[8] So wurde kürzlich entdeckt, dass Peroxidase 4 an der Bildung von Syringyl-Lignin in *Arabidopsis thaliana* beteiligt ist,^[70] allerdings wurde bei einer Mutante eine Abnahme des Anteils des Syringyl-Bausteins nur unter optimalen Lichtverhältnissen beobachtet und war außerdem vom Alter der Pflanze abhängig. Dieses Ergebnis unterstreicht die Komplexität des Wechselspiels von biotischem und abiotischem Stress und zeigt, weshalb gentechnisch veränderte Pflanzen aufgrund von Faktoren, die nicht mit der genetischen Verbesserung verbunden sind, manchmal nicht die erwartete

Veränderung erbringen.^[131] In diesem Zusammenhang wurde über einige Versuche zur Ermittlung holistischer Effekte (d.h. unter Einbeziehung von Bioengineering und einer Untersuchung der Auswirkungen auf andere Synthesewege) berichtet.^[54,107,132]

In Tabelle 2 ist die aktuelle Forschung in Zusammenhang mit gentechnischen Veränderungen des Phenylpropanoid-Biosyntheseweges und Auswirkungen auf die Pflanzenstruktur und die Verzuckerungsausbeute zusammengefasst.

Gewöhnlich führt die Herabregulation der Gene, die mit den für die Anfangsstufen der Phenylpropanoid-Biosynthese zuständigen Enzymen verbunden sind, nämlich PAL, C4H und 4CL (Schema 1), zu einem verringerten Ligninstrom entlang des Biosyntheseweges und folglich zur Senkung des Ligningehalts (Einträge 1, 2 und 4 in Tabelle 2). Obwohl die Forscher diese Herangehensweise lange favorisierten, bei der weniger von der problematischen Komponente gebildet wird, benötigen Pflanzen Lignin, deshalb können sich nachteilige agronomische Auswirkungen ergeben, wenn der Ligningehalt zu stark herabgesetzt wird.^[133]

Die Herabregulation von PAL führt zu einer übermäßigen Anreicherung von Phe. Bei *Arabidopsis thaliana* (Eintrag 1 in Tabelle 2) hatte die Herabregulation von PAL keine erkennbare Auswirkung auf den Phänotyp der Pflanze, trotz einer erheblichen Verringerung des Ligningehalts. Die Einbindung von Tyrosin, als alternativem Ausgangspunkt des Phenylpropanoid-Biosyntheseweges, könnte dieses Ergebnis erklären.^[75]

Ursprünglich wurde angenommen, dass die 3-Hydroxylierung von *p*-Cumarat durch C3H entweder auf der Säurestufe oder auf der CoA-Stufe erfolgt, bis die Existenz eines weiteren Enzyms – HCT – in verschiedenen Pflanzen, die *p*-Cumaroylshikimisäure- oder *p*-Cumaroylchinasäure-Konjugate produzieren, die bevorzugte Substrate von C3H sind, nachgewiesen wurde. Es wurde vermutet, dass nach der Hydroxylierung das Produkt durch HCT auf die CoA-Stufe als Kaffeoil-CoA zurückgeführt wird. Der Weg scheint jedoch komplizierter zu sein, da jetzt eindeutig nachgewiesen wurde, dass ein anderes Enzym – CSE – bei einigen Pflanzen das Produkt der Reaktion mit C3H zurück in Kaffeesäure überführt, auf welche 4CL zur Bildung des CoA-Derivats einwirken muss.

Der Vorteil der Entdeckung all der Gene, die mit der Expression der an der Biosynthese von Lignin-Bausteinen beteiligten Enzyme in Zusammenhang stehen, ist, dass es jetzt mehr Möglichkeiten gibt, um das System zu stören. Im Allgemeinen ist jedoch das Hauptergebnis der Herabregulation von HCT, C3H oder CSE eine relative Zunahme des Anteils an H-Baustein. Die Herabregulation von HCT oder ein HCT-Mangel (Schema 1 und Tabelle 2, Einträge 20 und 21) führt zu einem deutlichen Rückgang des Wachstums, einer Minderung der Ligninqualität, einer übermäßigen Anreicherung von Flavonoiden und einem vorhersagbaren Anstieg des relativen Anteils an H-Baustein. Die *c3h*-Mutante von *Arabidopsis*, die als *ref8* bezeichnet wird, ist eine stark in der Entwicklung gehemmte Pflanze, die keinen Samen bildet und deren Lignin nur H-Bausteine enthält. Interessanterweise rühren die agronomischen Probleme nicht von der Änderung zum H-Lignin an sich her – die gleichzeitige Her-

abregulation eines Mediatorgenpaares führt zur Wiederherstellung der Samenbildung und auch zur weitgehenden Aufhebung der Wachstumshehmung, wobei dennoch die Eigenschaften des neuen Lignins mit einem hohen Anteil an H-Baustein erhalten bleiben.^[134]

Um in Richtung der Monolignole fortzufahren, werden *p*-Cumaroyl-CoA, Feruloyl-CoA und/oder Sinapoyl-CoA zunächst zu den entsprechenden Aldehyden reduziert (durch CCR). Die Herabregulation von CCR ist auf erhebliches Interesse gestoßen (Einträge 6–12 in Tabelle 2), insbesondere in Europa, da sich *Arabidopsis* und danach Pappeln als wesentlich einfacher verzuckerbar erwiesen, bemerkenswerterweise sogar bei fehlender Vorbehandlung.^[105] Die Pflanzen zeigen einen geringen Rückgang des Wachstums und weisen geringere Ligningehalte auf, das faszinierendste Merkmal ist jedoch, dass nachgewiesen wurde, dass Ferulasäure als Monomer (in geringen Mengen) in die Lignine eingebaut wurde.^[106,107] Da durch den Einbau neue Acetal-Verzweigungsstellen im Polymer gebildet wurden und da Acetale mit Säure leicht spaltbar sind, hat die Untersuchung von Pflanzen mit CCR-Mangel zur Herausbildung einer anderen Strategie zum Bioengineering von Ligninen, die leichter chemisch abgebaut werden, geführt.

Die enzymatische Umwandlung von Coniferaldehyd ist eine wichtige Verzweigungsstelle auf dem Lignin-Biosyntheseweg, die zur Bildung vom G-Baustein (durch CAD), S-Baustein (durch F5H, COMT und CAD) oder zurück zu Ferulasäure (durch HCALDH) führt. Die Überexpression von F5H mit einem starken ligninspezifischen Promotor (Eintrag 27 in Tabelle 2) ergibt ein Lignin, das fast ausschließlich aus dem S-Baustein aufgebaut ist, während die Herabregulation von F5H oder ein F5H-Mangel (Eintrag 28 in Tabelle 2) ein Überwiegen des G-Bausteins zur Folge hat.^[117] Bei *Arabidopsis* wurde jedoch in beiden Fällen eine Verringerung der Festigkeit der Pflanze beobachtet, bedingt durch die fehlende Ausbildung sekundärer Zellwände von interfazikulären Fasern und Xylemfasern.^[65] Bei hauptsächlich aus dem G-Baustein aufgebauten Ligninen wurde keine Änderung des Gesamtigningehalts festgestellt, doch die Ausbeute der Verzuckerung der Biomasse verringerte sich, was auf die Bildung einer abbaubeständigeren Biomasse hindeutete.^[117]

Zwei Klassen von *O*-Methyltransferasen, die Enzyme CCoAOMT und COMT (Schema 1), sind an der Bildung der 3- und 5-Methoxygruppen an G- und S-Monomeren beteiligt. Wenn die 5-*O*-Methylierung unzureichend ist, wird 5-Hydroxyconiferaldehyd zu 5-Hydroxyconiferylalkohol reduziert, der anschließend vollständig in Lignine von Pflanzen mit COMT-Mangel eingebaut wird (Einträge 23 und 24 in Tabelle 2). Die gebildeten 5-Hydroxyguajacyl-Verbindungen reagieren über eine typische 4-*O*- β -Verknüpfung mit den Hydroxymethylalkohol-Monomeren (den prototypischen Monolignolen oder außerdem mit 5-Hydroxyconiferylalkohol), doch das interne Abfangen des als Zwischenprodukt gebildeten Chinonmethids durch die neue 5-Hydroxygruppe führt zur Bildung von Benzodioxan-Strukturen im Polymer.^[11,92,135–139] Die Benzodioxananteile können durch eine Kombination der Heraufregulation von F5H und der Herabregulation von COMT erhöht werden. Bei *Arabidopsis* können die resultierenden Pflanzen bis zu etwa 70 % 5-Hy-

Tabelle 2: Zusammenfassung veröffentlichter gentechnischer Veränderungen des Phenylpropanoid-Biosynthesewegs und Auswirkungen auf die Verzuckerungsausbeute, den Gesamtligningehalt, die Zusammensetzung bzw. Struktur des Lignins und/oder der Metaboliten und den Phänotyp der Pflanze; TG (transgen), M (Mutation), ND (nicht bestimmt).

Eintrag	Spezies	Genveränderung	Art	Veränderung der Zusammensetzung/Struktur des Lignins oder der Metaboliten	Auswirkung auf den Ligningehalt	Verzuckerungsausbeute ^[a]	Auswirkung auf den Phänotyp	Lit.
1	<i>Arabidopsis thaliana</i>	PAL-defizient	M	Anreicherung von Phe; S/G↑ Flavonolglycoside↓	↓	ND	keine Veränderung	[54]
2	<i>Brachypodium distachyon</i>	Herabregulation von PAL	TG	S/G↑; Ferulat↓	↓	2×↑	verzögerte Entwicklung; Wurzelwachstum↓	[99]
3	<i>Capsicum annum</i> , <i>Capsicum chinense</i> und <i>Solanum tuberosum</i>	Heraufregulation von C4H	TG	S/G↑	↓	ND	gekräuselte Blätter, Zwergwuchs oder keine Veränderung	[55]
4	<i>Arabidopsis ref3</i>	C4H-defizient	M	S/G↑; Cinnamoylmalat (neu)	↓	ND	Zwergwuchs, Sterilität männlicher Pflanzen, kollabierte Gefäße	[56]
5	<i>Populus alba</i> x <i>Populus grandidentata</i>	Herabregulation von C3H	TG	H ca. 100×↑; S/G↓	50%↓	ND	keine Veränderung	[100]
6	<i>Lolium perenne</i>	Herabregulation von CCR	TG	keine Veränderung	↓	↑	keine Veränderung	[101]
7	<i>Arabidopsis thaliana</i>	CCR-defizient	M	Ferulasäure-Coniferylalkohol-Ether-Dimere in Metaboliten; Sinapoylmalat ca. 4×↓	25–35%↓	ND	Zwergwuchs, verzögerte Seneszenz	[102]
8	<i>Pinus radiata</i>	Herabregulation von CCR	TG	Zunahme von <i>p</i> -Cumaroylhexose, Kaffeesäurehexosid und Ferulasäurehexosid; H↓ und G↓	ca. 50%↓	↑	ND	[67]
9	Mais	CCR-defizient	M	starke Abnahme der H-Bausteine; S/G gering↑	gering↓	↑	keine Veränderung	[103]
10	<i>Nicotiana tabacum</i>	Herabregulation von CCR	TG	S/G↑; β-O-4-Bindungen↓; Einbau von Ferulasäure und Sinapinsäure	↓	↑	orangefarbenes Xylem; weniger stark: keine Veränderung; stärker: Zwergwuchs, kollabierte Gefäße	[104]
11	<i>Populus tremula</i> x <i>Populus alba</i>	Herabregulation von CCR	TG	Einbau von Ferulasäure in das Lignin	5–24%↓	15%↑	weniger stark: keine Veränderung; stärker: Zwergwuchs	[105]
12	<i>Populus tremula</i> x <i>Populus alba</i>	Herabregulation von CCR	TG	Oligolignole↓	↓	ca. 20%↑	orangefarbenes Holz	[105–107]
13	<i>Medicago truncatula</i>	CAD-defizient	M	ca. 95% von Sinapaldehyd und Coniferaldehyd abgeleitet	mehr in den Zellwänden gebundenes Lignin	ND	keine Veränderung bei 22°C; Zwergwuchs bei 30°C	[43]
14	Mais	Herabregulation von CAD	TG	S/G↓	keine Veränderung	↑	keine Veränderung	[108]

Tabelle 2: (Fortsetzung)

Eintrag	Spezies	Genveränderung	Art	Veränderung der Zusammensetzung/ Struktur des Lignins oder der Metaboliten	Auswirkung auf den Lignin-gehalt	Verzuckerungs- ausbeute ^[a]	Auswirkung auf den Phänotyp	Lit.
15	<i>Triticum sinskajae</i>	Herabregulation von CAD	TG	H↓; S/G↑	keine Veränderung	ND	leichter Zwergwuchs	[109]
16	<i>Brachypodium distachyon</i>	CAD-defizient	M	mehr über β-O-4- und 4-O-5-Bindungen verknüpfte S-Strukturen; mehr freie phenolische Hydroxygruppen	↓	↑	keine Veränderung	[110]
17	<i>Pinus taeda</i>	CAD-defizient	M	Einbau von Coniferaldehyd und Dihydroconiferylalkohol; mehr Vanillin, Ferulasäure, <i>p</i> -Cumarsäure, Coniferaldehyd und <i>p</i> -Hydroxybenzaldehyd	↑	↑	dunkelbraunes Holz	[91–111]
18	<i>Panicum virgatum</i>	Herabregulation von CAD	TG	Hydroxymethylaldehyd↑	Lignin↓ und Cutin↓	↑	keine Veränderung	[112]
19	<i>Koshihikari</i> x Chugoku 117 (Reis)	CAD-defizient	TG, M	ND	↓	↑	keine Veränderung	[113]
20	<i>Arabidopsis thaliana</i>	HCT-defizient	M	H↑; S ≈ 0; G ≈ 0	↓	ND	stark ausgeprägter Zwergwuchs	[57]
21	<i>Populus nigra</i>	Herabregulation von HCT	TG	H 17 × ↑	keine Veränderung	ND	Zwergwuchs	[114]
22	<i>Medicago sativa</i>	CCoAOMT-defizient	TG	Einbau von 5OH-CA unter Bildung von 5OH-G als Benzodioxane	ca. 20% weniger	ca. 10% mehr Cellulose um	keine Veränderung	[42]
23	<i>Brown midrib-3 (Mais)</i>	COMT-defizient	M	S/G↓; Einbau von 5OH-CA unter Bildung von Benzodioxanen	↓	verbessert	keine Veränderung	[115]
24	<i>Arabidopsis thaliana</i>	COMT-defizient	M	S/G↓; trimerer Baustein aus 5OH-G, 5OH-G und G; Benzodioxan-Verknüpfungen	keine Veränderung	ND	keine Veränderung	[58]
25	<i>Saccharum officinarum</i> cv. CP88-1762	COMT-Mangel	M	S↓; <i>p</i> -Cumarat (am Lignin)↓	6–12%↓	28–32%↑	keine Veränderung	[116]
26	<i>Arabidopsis thaliana</i>	<i>F5H</i> -defizient	M	S 70–75%↓; G↑	keine Veränderung	ND	fehlende Ausbildung sekundärer Zellwände von interfazikulären Fasern und Xylemfasern	[65]
27	<i>Arabidopsis thaliana</i>	Überexpression von <i>F5H</i>	TG	ca. 100% S (d. h. G↓, S↑)	↓	keine Veränderung	geringere Festigkeit	[117, 118]
28	<i>Arabidopsis thaliana</i>	<i>F5H</i> -defizient	M	ca. 100% G (d. h. G↑, S↓)	keine Veränderung	Abnahme	geringere Festigkeit	[117]
29	<i>Brassica napus</i>	COMT, <i>C4H</i> , <i>C3H</i> , <i>F5H</i>	TG	keine Veränderung	26–40% weniger Samen	ND	keine Veränderung	[102]

Tabelle 2: (Fortsetzung)

Eintrag	Spezies	Genveränderung	Art	Veränderung der Zusammensetzung/ Struktur des Lignins oder der Metaboliten	Auswirkung auf den Lignin-gehalt	Verzuckerungs- ausbeute ^[a]	Auswirkung auf den Phänotyp	Lit.
30	<i>Arabidopsis thaliana</i>	Heraufregulation von <i>F5H</i> ; Herabregulation von <i>COMT</i>	TG	> 70 % von 5OH-CA abgeleitetes Lignin; ca. 90 % Benzo-dioxane	↓	ND	Zwergwuchs; Sterilität männlicher Pflanzen	[60, 119]
31	<i>Arabidopsis thaliana</i>	CCR- und CAD-defizient	TG	mehr Verknüpfungen; Einbau von Coniferaldehyd, Sinapaldehyd und Ferulasäure	50%↓	↓	Zwergwuchs; Sterilität männlicher Pflanzen	[62]
32	<i>Arabidopsis thaliana</i>	CSE-defizient	M	H↑	↓	4×↑	keine Veränderung	[66]
33	<i>Populus alba</i> x <i>Populus grandidentata</i>	Einführung von <i>FMT</i>	TG	Einführung von Esterbindungen in das Ligningerüst; S/G↑	geringe Veränderung	78%↑	keine Veränderung	[44]
34	<i>Medicago sativa</i>	Herabregulation von <i>C3H</i>	TG	H 65×↑	50%↓	ND	Zwergwuchs	[120]
35	<i>Populus tremula</i> x <i>Populus alba</i>	Heraufregulation von <i>F5H</i>	TG	97.4 % S; (d. h. G↓, S↑)	geringe Veränderung	größere Zellstoffmenge, hellerer Zellstoff	keine Veränderung	[121, 122]

[a] Gemessen bei geringem Umwandlungsgrad; die Ausbeuten bei vollständiger Umwandlung müssen nicht davon abweichen.^[123]

droxyconiferylalkohol-Monomer einbauen und Benzo-dioxangehalte bis zu 90 % im Polymer erreichen (Eintrag 30 in Tabelle 2). Die phänotypische Wirkung bei diesem extremen Gehalt war jedoch ein anormales Pflanzenwachstum.^[60, 119] Das früher im Biosyntheseweg aktivierte Enzym CCoAOMT hat eine ähnliche Wirkung auf den G-Baustein und führt zum Einbau von Kaffeylalkohol in Lignin, allerdings nur in Weichhölzern (die kein S-Lignin bilden);^[140] Versuche, in Harthölzern oder in zweikeimblättrigen Pflanzen sowohl COMT als auch CCoAOMT (und verschiedene Gene) in gleicher Weise herabzuregulieren, haben keinen zuverlässigen Beweis für den Einbau von Kaffeylalkohol geliefert. Außerdem scheinen andere *O*-Methyltransferasen (oder andere Gene außer den gegenwärtig anvisierten) beteiligt zu sein, da selbst eine starke Herabregulation von CCoAOMT und/oder COMT die Bildung der üblichen G- und S-Monolignole zur Folge hat, wenn auch in geringerem Ausmaß.^[141]

Die Herabregulation von CAD, die das Enzym CAD liefert, das in den letzten Schritt der Bildung aller herkömmlichen Ligninmonomere eingebunden ist, führt häufig zur Einführung von Hydroxyzimtaldehyden bei der Lignifizierung, wodurch sich unterschiedliche Arten untypischer Bausteine in der Ligninstruktur ergeben (Einträge 14–16, 18 in Tabelle 2). Sowohl Coniferaldehyd als auch Sinapaldehyd können als eigenständige Monomere in die Ligninstruktur eingeführt werden.^[42, 58, 60, 115] Besonders interessant war die Beobachtung, dass Coniferaldehyd weder *in vitro* noch *in vivo* eine β -O-4-Verknüpfung mit dem G-Baustein eingeht und deshalb schlecht in (nur G-Baustein enthaltende) Lignine

von Nacktsamern eingebaut wird. Dagegen werden Coniferaldehyd, der leicht eine Kreuzkupplung mit S-Bausteinen eingeht, und Sinapaldehyd, der ohne weiteres eine Kreuzkupplung mit G- und auch S-Bausteinen eingeht, gut in Lignine von zweikeimblättrigen Pflanzen eingebaut. Neuere Beispiele zur Fehlregulation von CAD zeigen genau, wie hoch die Menge untypischer Monomere ist, die von Pflanzen toleriert werden kann, die mehr oder weniger normal wachsen, zumindest unter bestimmten Bedingungen. Wie berichtet wurde, waren bei einer Mutante von *Medicago truncatula* mit CAD-Mangel etwa 95 % des Lignins von Hydroxyzimtaldehyden abgeleitet.^[43] Bei *Arabidopsis* wurde die mit dem CAD-Mangel verbundene Beeinflussung der Synthese von G- und S-Monomeren untersucht, wobei wiederum Pflanzen erhalten wurden, die im Wesentlichen kein von herkömmlichen Monolignolen abgeleitetes Lignin enthielten, und Pflanzen, die fast ausschließlich entweder von Coniferaldehyd oder von Sinapaldehyd abgeleitet waren.^[142]

Völlig neue oder keine der üblichen Monomere können bei der Lignifizierung genutzt werden, wodurch neuartige Strukturen im Ligninpolymer gebildet werden. Um ganz genau zu sein, werden einige dieser Monomere in geringen Mengen auch in normalen Wildtyp-Pflanzen gefunden (mit empfindlichen Analysemethoden). So führte die Herabregulation bzw. Unterdrückung von C4H, C3H, CCR, COMT oder CCoAOMT zum Einbau anderer Monomere als der H-, G- oder S-Monolignole in die Ligninstruktur, unabhängig von der Pflanzenspezies. Die Monomerarten, die alternativ in die Ligninstruktur eingebaut werden, variieren bei den Pflanzenspezies, sie umfassen jedoch: Ferulasäure,^[67, 102, 104–105]

Coniferaldehyd,^[43,62,111] Sinapaldehyd,^[43,110,111] 5-Hydroxyconiferylalkohol (5OH-CA),^[42,44,58,115] Kaffeylalkohol^[140,143] und Monolignol-Ferulate.^[44] Darüber hinaus ergeben sich verschiedene neue Produkte oder erhöhte Mengen in den extrahierbaren niedermolekularen Metaboliten aus Geweben mit aktiver Lignifizierung. Beispiele schließen Sinapinsäure,^[104] *p*-Cumaroylhexose,^[67] Kaffeesäurehexosid^[67] und verschiedene Hydroxycinnamat-Ester ein.^[56] Die alternativen Monomere, die in die Ligninstruktur eingebaut vorgefunden wurden, sind in Tabelle 3 zusammengefasst; die Monomere und Metaboliten sind in Schema 2 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 3: Zusammenfassung verschiedener alternativer Monomere, die in Lignin eingebaut wurden, und der für den Einbau verantwortlichen Genmutationen (Schema 2).

Eintrag	Alternatives Monomer	Auswirkung auf die Ligninstruktur	Verantwortliche Genmutation
1	Ferulasäure	neue Acetal-Verzweigungsstellen im Lignin	CCR ^[67,102,104,105]
2	Sinapaldehyd	Einbau von Sinapaldehyd in das gesamte Polymer, erhöhte Ungesättigtheit und Zunahme der freien phenolischen Hydroxygruppen	CAD ^[43,110,111]
3	Coniferaldehyd	Einbau von Coniferaldehyd nur in die Polymerkette von G- oder S-Lignin, erhöhte Ungesättigtheit und Zunahme der freien phenolischen Hydroxygruppen	CAD/CAD-CCR ^[43,62,91,111]
4	5-Hydroxyconiferylalkohol	Benzodioxane im Polymer; lineares Polymer bei 100 % 5OH-CA	COMT, F5H-COMT ^[42,58,60,115]
5	Kaffeylalkohol	Benzodioxane im Polymer; lineares Polymer bei 100 % Kaffeylalkohol	CCoAOMT ^[140,143]
6	Monolignol-Ferulate	Einführung von Esterbindungen in das Polymergerüst	Monolignol-Ferulat-Transferase ^[1,44]

Angeregt durch drei voneinander unabhängige Ergebnisse hinsichtlich der Ligninstruktur – und zwar, dass 1) Ferulate hervorragende Ligninmonomere sind und in die Lignifizierung einkeimblättriger Pflanzen einbezogen werden, 2) Monolignol-Konjugate bei der Lignifizierung bestimmter natürlich vorkommender Pflanzen genutzt werden und 3) das Ersetzen von Monolignolen durch die Untersuchung von transgenen Pflanzen zunehmend klarer wird – wurde der Versuch unternommen, Lignin für die Behandlung „umzugestalten“.^[1,44]

In vorbereitenden Modelluntersuchungen wurde veranschlagt, dass bei einem Einbau von etwa 25 % Monolignol-Ferulat-Konjugaten bei gleichem Delignifizierungsgrad die

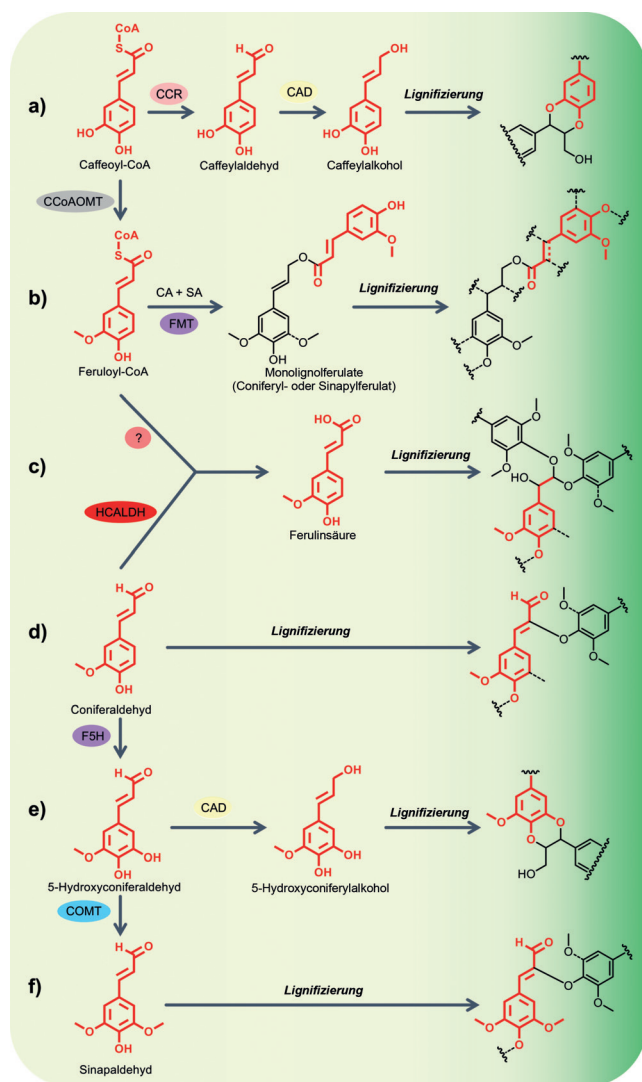
Temperatur beim alkalischen Aufschluss von 160–170 °C auf 100 °C gesenkt werden kann.^[1] Bei einem Einbaugrad von ca. 65 % (der wahrscheinlich nicht erreichbar ist) könnte der Aufschlussprozess in dem Modellsystem bei nur 30 °C ablaufen, wobei die gleiche Menge Lignin aus der Biomasse abgetrennt wird.^[1] Es ist realisierbar, dass bei Einführung von Esterbindungen in das Ligningerüst die Ligninmenge beibehalten und damit auch die natürliche Funktion aufrechterhalten wird. In einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung^[44] wurde abgeschätzt, dass Lignin in den Zellwänden mit etwa 7–20 % der von Monolignol-Ferulaten abgeleiteten Verbindungen durch das spezifische Transferase-Enzym FMT angereichert werden könnte. Die gentechnisch veränderte Biomasse zeigte gegenüber der Kontrolle eine gesteigerte Delignifizierung und höhere Faserausbeuten nach schonenden alkalischen Vorbehandlungen. Coniferylferulat- und Sinapylferulat-Monomer-Konjugate können analog einem Dimer aus G-, S- oder H-Bausteinen in die Ligninmakrostruktur eingebaut werden (Schema 2b).

In bestimmten Fällen kann die gleiche genetische Mutation unterschiedlicher Pflanzenspezies ähnliche phänotypische Merkmale hervorbringen; beispielsweise führt bei *Nicotiana tabacum* (Eintrag 10 in Tabelle 2)^[104] und *Populus tremula* *x* *Populus alba* (Eintrag 11 in Tabelle 2)^[105] die starke Herabregulation von CCR zu zwergwüchsigen Pflanzen. Im Gegensatz dazu kann die gleiche genetische Mutation in Abhängigkeit von der ausgewählten Pflanzenart grundverschiedene Ergebnisse erbringen: Bei *Pinus taeda* mit CAD-Mangel (Eintrag 17 in Tabelle 2)^[111] wird gegenüber dem Wildtyp eine etwas höhere Ligninmenge beobachtet, doch bei Koshihikari *x* Chugoku 117 (Reis) mit CAD-Mangel (Eintrag 19 in Tabelle 2)^[113] erfolgte eine Abnahme des Ligninhalts. In einigen Fällen, bei denen der Phänotyp der Pflanze nicht beeinflusst wurde, erhöhte sich die Verzuckerungsausbeute unabhängig vom Ligningehalt.

2.4. Praktische Herausforderungen beim Bioengineering von Ligninen

Derzeit sind die meisten Bioengineering-Methoden auf die Verringerung des Ligningehalts zur Erzielung höherer Verzuckerungsausbeuten bzw. einer verbesserten Vergärbarkeit gerichtet. Um die Wirtschaftlichkeit einer Bioraffinerie sicherzustellen, muss jedoch auch die Abbaubeständigkeit der Ligninfraktion berücksichtigt werden.^[1] Unter diesem Gesichtspunkt ist die Bildung von Lignin mit einer chemisch instabileren Struktur (z.B. durch Einführung einiger Esterbindungen in das Polymergerüst anstatt der Behandlung der mehr stabilen Etherbindungen) eine interessante Perspektive (Schema 2b).

Die Forschung zur Optimierung von Pflanzen in Richtung einer besseren Prozessierbarkeit von Ligninen ist keine triviale Aufgabe. Eine große Herausforderung stellt die für die Erzeugung und das Wachstum der Biomasse benötigte Zeit dar. Bei den meisten Weich- und Harthölzern sind das zwischen 5 und 30 Jahre.^[131] Um diese Einschränkung zu überwinden, ist ein Großteil der Forschung zum Bioengineering von Ligninen auf Bedecktsamer mit einem kürzeren Le-



Schema 2. Einbindung nichtnativer Monomere in den Lignifizierungsprozess durch gentechnische Veränderung des Phenylpropanoid-Biosynthesewegs (Schema 1, siehe die mit einem Sternchen markierten Zwischenprodukte, die entweder das neue Monomer selbst sind oder über die hier dargestellten nachfolgenden Umwandlungen zu einem neuen Monomer führen). Durch den Einbau neuer Monomere (rot hervorgehoben) über die gleichen Arten der radikalischen Kupplung entstehen neue Strukturen im Ligninpolymer (Tabelle 3), hauptsächlich aufgrund neuer Möglichkeiten der Rearomatisierung der intermediären Chinonmethide: a) In Weichhölzern mit CCoAOMT-Mangel wird Kaffeylalkohol in die Lignine unter Bildung von Benzodioxan-Strukturen eingebaut. Einige Pflanzen wie Vanille stellen Lignin in ihren Samenschalen vollkommen aus Kaffeylalkohol her, wodurch ein Polymer gebildet wird, das fast ausschließlich aus langen Ketten von Benzodioxan-Bindungsmotiven zusammengesetzt ist. b) Durch Anwendung einer neuen Monolignol-Transferase (FMT) als Enzym kann Feruloyl-CoA an ein Monolignol – Coniferylalkohol (CA) oder Sinapylalkohol (SA) – konjugiert werden, dabei entstehen Monolignol-Ferulat-Konjugate. Die Bildung instabiler Esterbindungen im Ligninpolymergerüst kann durch Lignifizierung mit einem Teil des Monomerpools, wie z. B. mit diesen Monolignol-Ferulat-Konjugaten, erreicht werden. Konjugate dieses Typs werden auf die gleiche Weise in die Ligninstruktur eingebaut wie übliche Monomere.^[1] c) Ferulasäure selbst kann entweder durch die Wirkung des Enzyms HCALDH oder durch Herabregulation von CCR gebildet werden (Schema 1). Während der Lignifizierung erfolgt eine zweifache β -O-4-Verknüpfung unter Ausbildung säurelabiler Acetalbindungen im Lignin. d) Das Zwischenprodukt Coniferylaldehyd reichert sich in Pflanzen mit CAD-Mangel an und kann über β -O-4-Verknüpfung (dargestellt) sowie auf andere Weise (nicht dargestellt) in Lignine eingebaut werden; das Produkt der β -O-4-Verknüpfung ist ungesättigt aufgrund der Acidität des β -Protons im Chinonmethid-Zwischenprodukt, wodurch die Rearomatisierung durch H-Abspaltung ermöglicht wird. e) Bei Bedecktsamern mit COMT-Mangel kann der sich anreichernde intermediäre 5-Hydroxyconiferylaldehyd durch CAD weiter zu 5-Hydroxyconiferylalkohol reduziert werden, der wie Kaffeylalkohol zur Bildung analoger Benzodioxan-Strukturen im Lignin führt. f) Sinapaldehyd wird außerdem in Lignine von Bedecktsamern mit CAD-Mangel eingebaut.

benszyklus gerichtet (z. B. auf die zweikeimblättrige Modellpflanze *Arabidopsis thaliana* und seit kurzem auf die eikeimblättrige Modellpflanze *Brachypodium distachyon*). *Arabidopsis* und *Brachypodium* sind nützliche Modelle für Analoga mit längerem Lebenszyklus wie Pappel, Espe und für industriell erzeugte eikeimblättrige Pflanzen (Gräser), da sie viele ähnliche biochemische und genetische Merkmale aufweisen. Modellpflanzen sind nützlich für das Aufzeigen möglicher Richtungen für gentechnische Veränderungen. Allerdings müssen die Methoden noch auf die jeweiligen Weich- oder Harthölzer oder Gräser in einem spezifischen Entwicklungsstadium übertragen werden, und man darf keineswegs von einer Übertragbarkeit von Eigenschaften zwischen Nacktsamern, eikeimblättrigen Pflanzen und zweikeimblättrigen Pflanzen ausgehen. Es können Unterschiede im phänotypischen Verhalten einer Pflanzenspezies auftreten, je nachdem, ob die Pflanzen im Gewächshaus oder auf dem Feld angebaut werden.^[131] Die Anwendung bei leicht umwandelbaren, mittelschnell wachsenden und wirtschaftlich bedeutenden Pflanzen erfolgt oft bei Pappel, Espe oder Eukalyptus (Harthölzer), Mais, Gerste und Rutenhirse (ein-

keimblättrige Pflanzen), während Weihrauchkiefer (*Pinus taeda*) und Monterey-Kiefer (*Pinus radiata*) zu den besten Anwendungen bei Weichhölzern gehören. Die Entwicklung ist jedoch nach wie vor schwierig und vollzieht sich langsam.

Veränderungen des Phänotyps einer Pflanze (d. h. Veränderungen der Morphologie, Entwicklung oder des Verhaltens) erfolgen gewöhnlich nach Störung des Phenylpropanoid-Biosynthesewegs (obwohl es schwierig ist, spezifische Erklärungen für individuelle Veränderungen des Phänotyps zu liefern). Zwergwuchs geht typischerweise mit dem Kollabieren von Xylemgefäßen und somit verringertem Wassertransport einher.^[43, 56, 57, 60, 62, 65, 102, 104, 105, 109, 114] Entgegen früheren Annahmen ist die übermäßige Anreicherung von Flavonoiden jedoch nicht zwangsläufig mit einem Rückgang des Pflanzenwachstums verbunden.^[13] Die genaue Ursache für Zwergwuchs bleibt schwer fassbar.

Die Herausforderungen, die mit der Vorhersage der Pflanzenphysiologie und der langfristigen Wachstumsleistung nach geringer gentechnischer Modifizierung verbunden sind, haben zu dem Ansatz geführt, eine Hochdurchsatzmethode zur gentechnischen Veränderung mehrerer Merkmale anzuwenden. Bei dieser Strategie wird eine große Anzahl von gentechnisch veränderten Pflanzen einem Screening auf

günstige Wachstumsmerkmale in mehreren Phasen ihres Lebenszyklus unterzogen.^[131] Die Pflanzen werden sowohl biotischem als auch abiotischem Stress ausgesetzt. Widerstandsfähige Pflanzen werden weiteren Untersuchungen unterzogen (Bewertung anhand des Wachstums, der Verzuckerungsfähigkeit und/oder der Ligninzusammensetzung), während die anderen Pflanzen ausgesondert werden. Diese Hochdurchsatz-Screeningmethode ermöglicht die schnelle Identifizierung einer Pflanze mit einem Lignin, das chemisch abgebaut werden kann. Nachdem diese Pflanze gefunden wurde, können danach Arbeiten durchgeführt werden, um die genetischen Veränderungen, die für die Optimierung der Pflanze verantwortlich sind, zu ermitteln. Eine Hochdurchsatzmethode zur gentechnischen Veränderung mehrerer Merkmale, die unter Einbeziehung des Lignin-Screenings modifiziert wurde, ist in Schema 3 veranschaulicht.^[131]

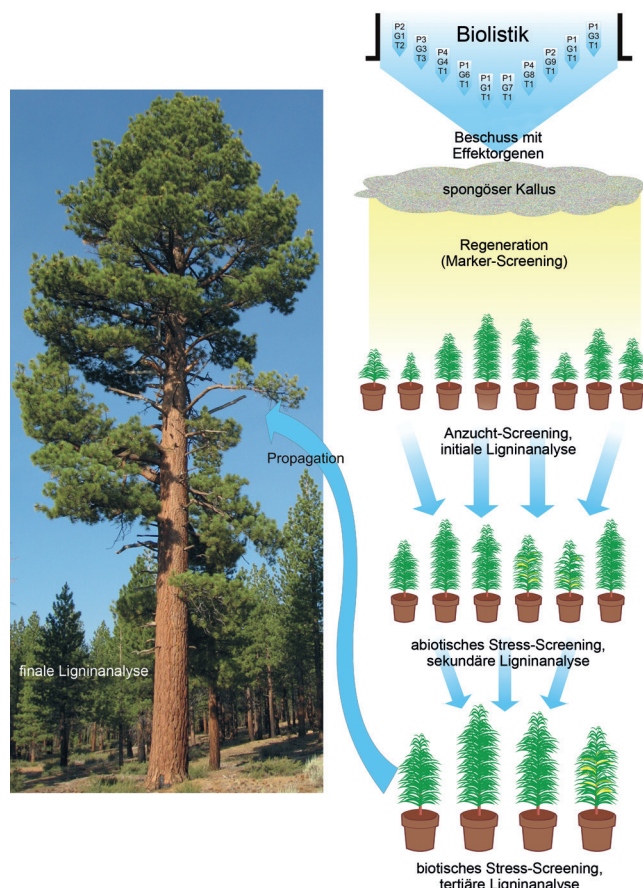
Die das Immunsystem von Pflanzen stimulierenden Wirkungen verschiedener Lignine hängen von ihrer Struktur, dem Gehalt an neutralem Zucker, dem Molekulargewicht und dem Polymerisationsgrad ab.^[144] Obwohl die Reaktion von Lignin auf abiotischen Stress (z. B. Trockenheit, Salzhal-

tigkeit, Verletzung der Pflanze, niedrige Temperatur und UV-B-Strahlung) erforscht wurde, konzentrierten sich diese Untersuchungen typischerweise darauf, inwieweit die Ligninqualität beeinflusst wurde, und nicht auf die Strukturanalyse von Lignin, deshalb gibt es noch einige ungeklärte Fragen.^[41] Abiotischer Stress wirkt sich direkt auf die Bildung von Lignin über die Phenylpropanoid- und Lignin-Biosynthesewege aus.^[5,41,99,145–151] Die Reaktion auf abiotischen Stress auf diesen Biosynthesewegen ist entscheidend für das Verständnis der vollständigen biologischen Funktion von Lignin in der Pflanze.^[5,145] Die Auswirkungen von abiotischem Stress können entweder durch individuelle Einbeziehung von Stressfaktoren, beispielsweise Wachsen der Pflanze in einem Medium mit hohem Salzgehalt,^[150,152] oder durch Untersuchung des Pflanzenwachstums im Gewächshausmilieu im Vergleich zu Freilandversuchen analysiert werden.^[153] Ein neuerer Übersichtsartikel liefert einen Vergleich der Auswirkungen von biotischem und abiotischem Stress auf die Pflanzenfitness bei Übertragung von einer regulierten Gewächshausumgebung auf Freilandversuche.^[131] Es ist jedoch selbst bei nichttransgenen Baumarten schwierig, das Verhalten und die Leistungsfähigkeit eines ausgewachsenen Baumes aus Untersuchungen im Gewächshaus vorherzusagen.

Abschließend kann festgestellt werden, dass die gezielte Einführung von chemisch instabilen Bindungen in die chemische Struktur von Lignin ein aussichtsreiches Gebiet für die zukünftige Forschung darstellt. Darüber hinaus werden Entwicklungen bei der Veränderung mehrerer Gene durch Hochdurchsatzmethoden dabei helfen, spezifische wirksame Strategien zur Verringerung der Abbaubeständigkeit des nativen Ligninpolymers zu finden. Insbesondere die mit jeder Phase der Verwertungskette verbundene Fülle von Variablen (und die Schwierigkeiten, die beobachteten phänotypischen Veränderungen bestimmten biotischen oder abiotischen Einflüssen zuzuordnen) in Verbindung mit dem stark interdisziplinären Charakter der Forschung (vom anfänglichen Einbringen der genetischen Mutation bis zur letztendlichen chemischen Behandlung) lassen jede Bioengineering-Strategie zu einer Herausforderung werden. Um durch gentechnische Veränderung ein besser chemisch abbaubares Lignin unter Beibehaltung der vollen Funktionalität der Pflanzenspezies zu erhalten, ist ein Verbund unterschiedlicher Fachkompetenzen erforderlich. Um das zu erreichen, sind langfristige Forschungsziele, die Sicherung der Finanzierungssicherheit und das Engagement mehrerer sich ergänzender Forschungsteams unabdingbar.

2.5. Strukturmerkmale nativer Lignine

In den letzten drei Jahrzehnten erzielte die Pflanzenbiochemie wesentliche Fortschritte beim Verständnis und der Manipulation von Genen, die mit der Expression der am Phenylpropanoid-Biosyntheseweg beteiligten Enzyme assoziiert sind, wodurch die Häufigkeit und Art von Lignin-Bausteinen modifiziert werden konnte und die Verteilung von Strukturmotiven oder Verknüpfungen sowie der Ligningehalt in der Pflanzenbiomasse verändert wurden. Allerdings ist die Beeinflussung der Biosynthese von Ligninmonomeren



Schema 3. Hochdurchsatzmethode zur gentechnischen Veränderung mehrerer Merkmale.^[131] In der Endphase sind Freilandversuche von entscheidender Bedeutung, um die potenziellen Umweltauswirkungen (z. B. Toxizität gegenüber Insekten, Beeinflussung der Bodenchemie) zu ermitteln. Für einen umfassenden Überblick zu Bewertungen von Umweltrisiken gentechnisch veränderter Pflanzen wird der Leser auf weiterführende Literatur verwiesen.^[154] Abdruck aus *Plant Sci.* **2013**, 212, 72–101.

nur eine von vielen entscheidenden Variablen der Lignifizierung (d. h. der Polymerisation von Phenylpropanoid-Bausteinen, die native Protolignine liefern). Tatsächlich wird die Konzentration von Monolignolen nicht nur durch ihre relative Häufigkeit nach ihrer Biosynthese bestimmt, sondern auch durch den Transport und die Diffusion von Monomeren zu den sekundären Zellwänden der Pflanzen.^[31] Außerdem können physikalische Stressfaktoren (z. B. Temperatur, Druck, Salzgehalt und Licht) die Lignifizierung stark beeinflussen.^[131] Diese Variablen können den erwarteten Nutzen der gentechnischen Veränderung des Phenylpropanoid-Biosyntheseweges teilweise aufheben.

Der Lignifizierungsprozess wird durch die Wirkung von Peroxidase- und Laccase-Enzymen eingeleitet, wodurch die entsprechenden phenolischen Radikale gebildet werden, die Kreuzkupplungen unter Einbau der Monomereinheiten in das wachsende Ligninpolymer eingehen. Es wird angenommen, dass bestimmte Peroxidasen und Laccasen Lignin-oligomere direkt oxidieren.^[155] Es wurde postuliert, dass in diesen Fällen die Reaktion mit einer Elektrontransportkette vom aktiven Zentrum zur Enzymoberfläche verbunden ist.^[155,156] Trotz der Schlüsselrolle von Peroxidasen und Laccasen bei der Auslösung der Polymerisation ist die Lignifizierung an sich kein enzym- bzw. proteingesteuerter Prozess. Vielmehr ist die Lignifizierung ein „lösungsähnlicher“ chemischer Prozess, was durch die fehlende optische Aktivität nativer Lignine belegt wurde.^[155,157] Das bedeutet, dass die Lignifizierung weder in der Nähe einer enantioselektiven Enzymkavität stattfindet noch durch die chirale Umgebung der umliegenden Polysaccharide beeinflusst wird.

Obwohl nachgewiesen ist, dass die Verknüpfung von Ligninmonomeren zum wachsenden Polymer kombinatorisch und nicht stereospezifisch erfolgt, d. h. ohne spezifische Monomersequenz,^[158] gibt es genügend Belege für die Steuerung der Zusammensetzung und Struktur der Zellen durch Veränderung der zugeführten Monomere. Es wurde längst aufgedeckt, dass sich die Lignifizierung in zweikeimblättrigen Pflanzen von H- zu G- zu S-Bausteinen (durch sich überschneidende Abläufe) unter Zellreifung vollzieht.^[159] Kürzlich konnten unter optimierten Bedingungen (pH-Wert 9, Anregungswellenlänge 488 nm) mittels Fluoreszenzmikroskopie Lignine in bestimmten Regionen der Zellstrukturen von Kiefer und Pappel nachgewiesen werden, die wahrscheinlich mit dem G- oder S-Baustein angereichert waren (Abbildung 1).^[160] Die Untersuchung von 25 Biomassearten aus chinesischen Harthölzern demonstrierte ein ähnliches topochemisches Verhalten von Lignin, wonach z. B. in die Gefäßzellwandungen von unregelmäßig porösen Harthölzern überwiegend Guajacyl(G)-Lignin eingebaut wurden, aber die Fasern hauptsächlich aus Syringyl(S)-Lignin aufgebaut waren.^[161] Weichholzlignine sind vorwiegend G-Lignine, wenn auch die Druckholzbereiche besonders reich an H-Bausteinen sind.^[162,163] Es steht außer Frage, dass Delignifizierungsprozesse unter harschen und unselektiven Bedingungen jede derartige Anordnung angereicherter Bereiche in Harthölzern aufheben werden, was zu einer einheitlicheren Verteilung der Bausteine in den isolierten technischen Ligninen durch Rekombination von in der Extraktionslauge gelösten Ligninfragmenten führt. Die Entwicklung von

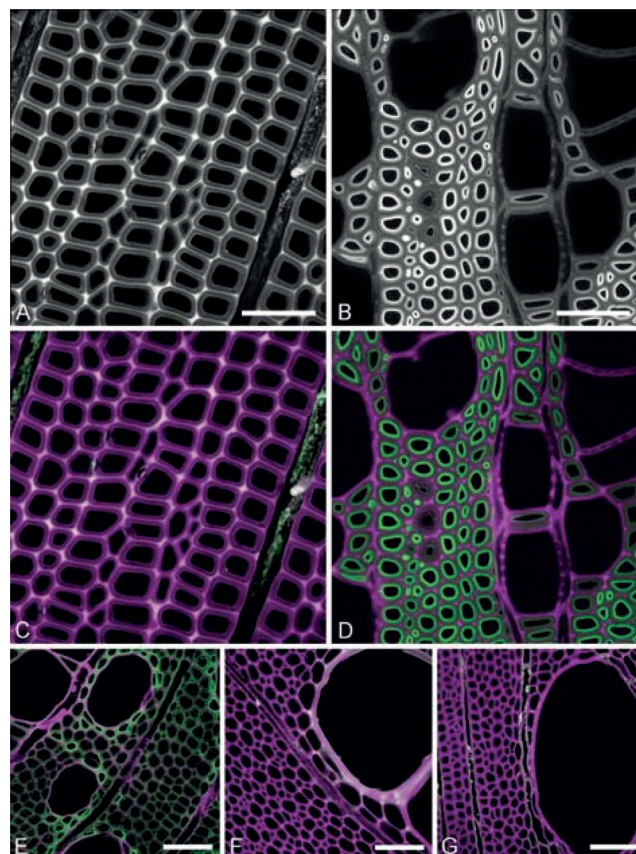


Abbildung 1. Topochemische Verteilung der mit G-Lignin (violett) und S-Lignin (grün) angereicherten Bereiche von lignocellulosehaltigen Einsatzmaterialien: Schwarz/weiß-Fluoreszenzaufnahmen von A) Kiefernholz und B) Pappelholz und die dazugehörigen Aufnahmen, die entsprechend den Fluoreszenzemissionen farbig sind (C bzw. D). E) Spektralaufnahme von *Salix chilensis*, die die unterschiedliche Verteilung von Guajacyl- und Syringyl-Bausteinen in Gefäßen und Mittellamellen der Faserwände zeigt. Gleichmäßige Verteilung von Lignineinheiten in F) *Acacia melanoxylon* und G) *Eucalyptus nitens*. Die Maßstabsbalken entsprechen 60 µm. Abdruck mit Genehmigung aus *IAWA Journal* 2013, 34, 3–19.^[160] Copyright 2013 Brill.

schonenden Delignifizierungsverfahren kann jedoch eine neuartige, aber anspruchsvolle Strategie bilden, um die selektive Extraktion von H-, G- und S-Domänen zu erschließen, die das Potenzial zur Senkung der mit der Produkttrennung in der nachgeschalteten katalytischen Behandlung von Ligninströmen verbundenen Kosten hat.

Das Aufkommen mehrdimensionaler NMR-Methoden in den 1980er Jahren ermöglichte die leichtere Charakterisierung von komplexen Molekülen, darunter Ligninen. ¹H-¹³C-NMR-Korrelationsexperimente, wie das gängige HSQC-Experiment (HSQC, „Heteronuclear Single Quantum Coherence“), haben die herkömmlichen eindimensionalen ¹H- und ¹³C-NMR-Experimente, die nur eine ungenügende Auflösung zur Unterscheidung feiner Strukturdetails erbrachten, abgelöst, und finden nun breite Anwendung bei der Erforschung der Zusammensetzung und Struktur von Lignin. Der interessierte Leser wird auf umfassende Übersichtsartikel zu Methodik, Möglichkeiten und Grenzen der NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung von Lignin, sogar ohne erfor-

derliche Isolierung aus den Zellwänden, verwiesen.^[33,34] HSQC-Experimente waren hilfreich beim Nachweis und der (annähernden) Schätzung der relativen Häufigkeit der Bindungsmotive vom Typ **A**, **B**, **C**, **D** und **F** (Schema 5) und anderer Strukturelemente, die sowohl in unbehandelten nativen Ligninen (z. B. Spirodienon-Struktur motive, abgeleitet von der β -1-Verknüpfung eines Monolignols mit einer vorgebildeten β -Ether-Bindung)^[164] als auch bei zurückbleibenden Verknüpfungen im depolymerisierten Material vorkommen können.^[165] Weitreichende Literatur und zwei Buchkapitel^[31,166] beschreiben die Anwendung dieser Methoden zur Bestimmung der Änderungen in normalen Struktureinheiten und zur Aufklärung und Bestätigung neuer Produkte in den vielen transgenen Pflanzen.

Trotz des offensichtlichen Nutzens der ^1H - ^{13}C -HSQC-NMR-Spektroskopie für die Charakterisierung von Lignin sollten die erhaltenen Daten nicht überinterpretiert werden. Die schwierige Durchführung der quantitativen Analyse stellt tatsächlich eine wesentliche Einschränkung der HSQC-NMR-Spektroskopie dar. Die halbquantitative Bestimmung von Integralverhältnissen ist jedoch möglich, wenn sich die ^1H - ^{13}C -Paare in einer ähnlichen chemischen Umgebung befinden, z. B. α -Ha-Signale für Lignin-Seitenketten oder C2-H2- bzw. C6-H6-Signale für Aromaten, da $^1J_{\text{CH}}$ unter dieser Voraussetzung ähnliche Werte annimmt.^[165,167,168] Die Abhängigkeit von $^1J_{\text{CH}}$ vom Polarisations transfer war früher ein Problem, wobei Kreuzpeaks mit unterschiedlichen Umrechnungsfaktoren auftraten. Durch verschiedene adiabatische Varianten wird speziell dieses Problem verringert. So wurden Fortschritte bei der quantitativen HSQC-NMR-Spektroskopie unter Anwendung von QQ-HSQC und HSQC₀ erreicht, mit Pulssequenzen, die eine bessere Quantifizierung der identifizierten Funktionalitäten ermöglichen.^[169–171] Diese Methoden versagen jedoch immer noch bei Proben mit schneller und differenzieller Relaxation. So sind bei Ligninen die Korrelationspeaks der mobileren Endgruppen, wie der *p*-Cumarate und *p*-Hydroxybenzoate, die sich an einigen Lignin-Seitenketten befinden, mit einer viel langsameren Relaxation verbunden als die Korrelationspeaks von Bausteinen im Polymergerüst und werden demzufolge mit oftmals erheblichen Faktoren überbewertet. Die Suche nach Methoden zur Überwindung solcher Probleme geht weiter. Trotzdem liefern übliche HSQC-NMR-Experimente sehr nützliche halbquantitative Daten zur relativen Häufigkeit der Bindungen, die den Vergleich zwischen Ligninstrukturen und der Zusammensetzung ganzer Pflanzenzellen ermöglichen.^[167,168,172] Es sollte auch erwähnt werden, dass mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie quantitative Daten zur Beschaffenheit verschiedener Hydroxygruppen im Lignin erhalten werden und außerdem verschiedene Arten der Verknüpfung der Bausteine in Ligninen quantifiziert werden können.^[173]

Das häufigste Strukturmotiv in nativen Ligninen ist die β -Ether-Bindung (meistens mit dem Buchstaben „**A**“ in HSQC-NMR-Untersuchungen von Ligninen bezeichnet, Schema 5), der 50–80 % oder mehr der nachweisbaren Arten der Verknüpfung der Struktur motive ausmacht. Die *threo*-Form (*syn*-Form) und die *erythro*-Form (*anti*-Form) der Arylglycerol- β -arylether liegen in Mengen vor, die die Kinetik der durch Protonen geförderten Rearomatisierung des Chinonmethids

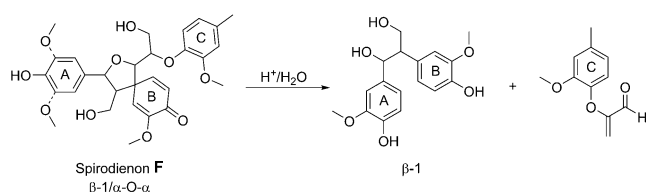
(mit Wasser) widerspiegeln; bei β -Guajacylethern bilden sich etwa gleiche Anteile beider Formen, während bei β -Syringylethern das *erythro*-Isomer überwiegt (ca. 3:1); in beiden Fällen liegt das thermodynamische Verhältnis bei ungefähr 50:50, was darauf hinweist, dass die Lignifizierung nicht unter thermodynamischer Kontrolle erfolgt.^[174,175] Wie sämtliche Ligninstruktur motive weisen β -Ether-Bindungen keine optische Aktivität auf, was bedeutet, dass sowohl die radikalische Kupplung selbst als auch die Anlagerung von Wasser an das als Zwischenprodukt gebildete Chinonmethid völlig racemische Produkte ergeben. Es wird deshalb gefolgert, wie zunächst theoretisiert,^[176] dass die Lignifizierung lediglich eine chemische Reaktion ist, die unabhängig von der Steuerung durch Proteine abläuft.^[155,158,168]

In an Molekülmodellen durchgeführten DFT-Rechnungen wurden für die β -O-4-Bindung Werte der Bindungsdissoziationsenergie (BDE) zwischen 54 und 72 kcal mol⁻¹ vorhergesagt.^[177–180] Insbesondere Substituenteneffekte können einen erheblichen Einfluss auf die BDE einer β -O-4-Bindung haben. So wurde beispielsweise gefunden, dass durch Oxidation der α -Hydroxygruppe zu einer Ketogruppe die BDE um 15 kcal mol⁻¹ verringert wird.^[178]

Das Phenylcumaran-Strukturmotiv **B** enthält einen fünfgliedrigen Ring, der aus dem internen Abgang des intermediären Chinonmethids durch die phenolische Hydroxygruppe im Anschluss an die β -5-Verknüpfung resultiert (Schema 5). Das erfolgt wiederum racemisch, doch der Ringschluss verläuft *trans*-selektiv, sodass es nur ein Isomer des Dimers gibt. DFT-Rechnungen sagen vorher, dass die α -O-4-Bindungen von Phenylcumaran-Molekülmodellen einen geringen BDE-Wert (50–56 kcal mol⁻¹) aufweisen, was darauf hindeutet, dass diese Struktur motive unter sehr harschen Bedingungen leicht radikalisch gespalten werden können.

Die Resinol-Struktur motive **C**, die durch β - β -Verknüpfung gebildet werden, kommen nur im Monomierzustand vor, das heißt in Dimerisierungs- oder Kreuzdimerisierungsreaktionen. So bildet sich in Peroxidase/H₂O₂-katalysierten Reaktionen aus Sinapylalkohol Syringaresinol als einziges tatsächlich nachgewiesenes Dimer. Die Struktur motive **A** und **B** können auch direkt aus der Verknüpfung von Coniferylalkohol mit einem anderen Monolignol hervorgehen, doch die meisten dieser Strukturen im Lignin rühren von den üblicheren Monomer-Oligomer-Kreuzkupplungen her, durch die sich die Polymerkette verlängert.^[155] Die durch 5-5-Verknüpfung gebildeten Biphenyl-Struktur motive **D**, die nach Addition des nächsten Monolignols an die Kette fast immer zu den Dibenzodioxocin-Struktur motiven **D2** führen, werden nur durch Verknüpfung von zwei vorgebildeten Oligomeren erhalten.^[155]

Im Jahr 2001 wurden Spirodienon-Bindungsmotive (**F**) in der Struktur von nativen Ligninen entdeckt, die etwas Licht in das Vorkommen und die Häufigkeit der β -1-Verknüpfung bringen, über die in den Fachkreisen der Holzchemie Uneinigkeit herrscht.^[164] Diese Spirodienon-Strukturen sind besonders anfällig für eine Ringöffnung unter schwach sauren Bedingungen, die zur Bildung von Strukturen führt, die ausschließlich auf β -1-Verknüpfung basieren (Schema 4). Die Entdeckung von Spirodienon-Strukturen durch moderne zweidimensionale NMR-Methoden verdeutlicht, wie an-



Schema 4. Abbau von (nativen) Spirodienon-Strukturen (**F**) unter schwach sauren Bedingungen.^[164]

spruchsvoll die Strukturaufklärung nativer Lignine sein kann, da das native Polymer sogar durch schonende Isolierungsverfahren modifiziert wird.

Kürzlich wurde darauf verwiesen, dass die *Thermodynamik* der zur Lignifizierung führenden Radikalreaktionen die Selektivität der Bildung verschiedener Bindungsmotive in den nativen Ligninen beeinflussen kann (Abbildung 2). Die Dimerisierung von Lignolen wurde mittels DFT-Rechnungen auf dem M06-2X/6-311++G(d,p)-Niveau der Theorie untersucht.^[181] Es wurde vorhergesagt, dass die Bildung der β -O-4-Verknüpfung die am stärksten exotherme Kupplungsreaktion ist (bei einem H-H- oder G-G-Dimer werden etwa 15 kcal mol⁻¹ mehr freigesetzt als bei der entsprechenden 4-O-5-Verknüpfung). Diese thermodynamischen Daten stimmen damit überein, dass β -O-4-Verknüpfungen häufiger als 4-O-5-Bindungsmotive sind. Diese Vorhersage sollte jedoch nicht als Beweis dafür herangezogen werden, dass die Lignifizierung ein thermodynamisch kontrollierter Prozess ist. Es ist außerdem zu berücksichtigen, dass 4-O-5-Bindungen durch Verknüpfung von Oligomeren gebildet werden, während die Lignifizierung hauptsächlich die Folge der sequenziellen Addition von Monomeren an die Polymerkette ist; deshalb wird, ungeachtet der Thermodynamik, die Bildung von β -Ether-Bindungen gegenüber der Bildung von 4-O-5-Bindungen überwiegen. Am wichtigsten ist, dass überzeugende ex-

perimentelle Beweise dafür vorliegen, dass die zur Bildung von Verknüpfungen im Lignin führenden Prozesse stattdessen kinetisch kontrolliert sind, wie bereits erwähnt.

Abgeleitet aus den DFT-Vorhersagen werden die Enthalpiewerte für Homokupplungs- bzw. Kreuzkupplungsreaktionen von Lignolen allmählich weniger exotherm in folgender Reihenfolge: β -O-4 > β - β > β -5 \gg 5-5 > β -1 > 4-O-5.^[181] Es ist nicht überraschend, dass diese Rangfolge anders als bei den BDE-Werten (Schema 5) ist, wodurch der falsche Eindruck vermittelt wird, dass β -O-4-Verknüpfungen am beständigsten gegen eine homolytische Spaltung der C-O-Bindung sind. Insbesondere ist zu berücksichtigen, dass die Anfangs- und Endzustände bei den Untersuchungen zur BDE und zur Dimerisierungswärme von Lignolen nicht identisch sind. Demzufolge können diese Reihen theoretischer Vorhersagen nicht direkt miteinander verglichen werden.

Das Fehlen oder zumindest die äußerst geringe Häufigkeit von nicht cyclischen α -O-4-Verknüpfungen und die Entdeckung der achtegliedrigen Ringstrukturen **D2** führen zu einer wesentlichen Verbesserung der klassischen Modelle von Lignin, die 1974 von Nimz^[182] und 1977 von Adler^[31,183] vorgeschlagen wurden. Diese Dibenzodioxocin-Struktur motive wurden als wichtige Verzweigungsstellen in nativen Ligninen verstanden.^[184] Verschiedene Forscher konnten das jedoch bisher nur bei Strukturen des Typs **D2** nachweisen, in denen der angelagerte Monolignol-Baustein ohne phenolische Hydroxygruppe bleibt (um eine U-förmige Verzweigung zu bilden).^[185] Obwohl **D2**-Struktur motive auch die Verknüpfung von drei Ketten einschließen könnten, gibt es gegenwärtig keine Belege dafür, dass **D2**-Struktur motive tatsächlich eine Y-förmige Verzweigung bilden. Dasselbe gilt für 5-O-4-Bindungen in Ligninen. Wenn das der Fall ist, dann muss davon ausgegangen werden, dass native Lignine *weitgehend linear* und *nicht* verzweigt sind. Obwohl Lignine als „Polymernetzwerke“ bezeichnet werden, wird jetzt verstanden, dass der Anteil kondensierter Strukturen (d.h. aromatischer Bausteine, die über die Ringpositionen 3 oder 5 mit einem anderen aromatischen Baustein so verbunden sind, dass sich Y-förmige Strukturen ausbilden) sehr gering ist,^[184,185] was zumindest teilweise die leichte Depolymerisation nativer Lignine erklärt. Diese Beobachtung steht in starkem Gegensatz zu technischen Ligninen, bei denen die vorgeschaltete Behandlung oft zu einer hochkondensierten Struktur führt (in diesem Aufsatz später ausführlicher behandelt).

Die erzielten Fortschritte bei der Identifizierung nativer Substrukturen von Lignin, die hauptsächlich mittels NMR-Methoden aufgeklärt wurden und mit Daten von synthetischen Modellverbindungen bestätigt wurden, ermöglichen die genaue Identifizierung von in nativen Ligninen vorkommenden spezifischen Verknüpfungen bzw. Bindungsmotiven. Es wurde festgestellt, dass mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie nur ein Teil der Verknüpfungen genau bestimmt werden kann, weil der Nachweis durch HSQC-Experimente von vornherein auf C-H-Fragmente beschränkt ist, da mit dieser Methode andere Bindungsmotive mit nicht protonierten tertiären oder quartären Kohlenstoffatomen nicht nachgewiesen werden, wie in 5-5-Strukturen (Biaryl-Strukturen) und 4-O-5-Strukturen (Biarylether-Strukturen).^[168] Das trifft jedoch nicht zu. Im Wesentlichen alle

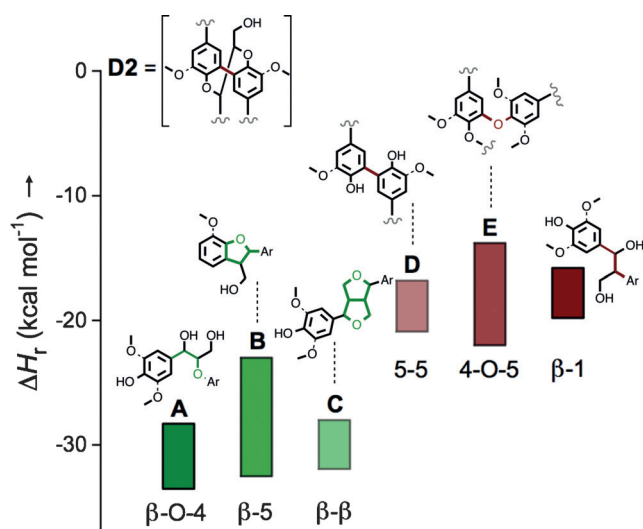
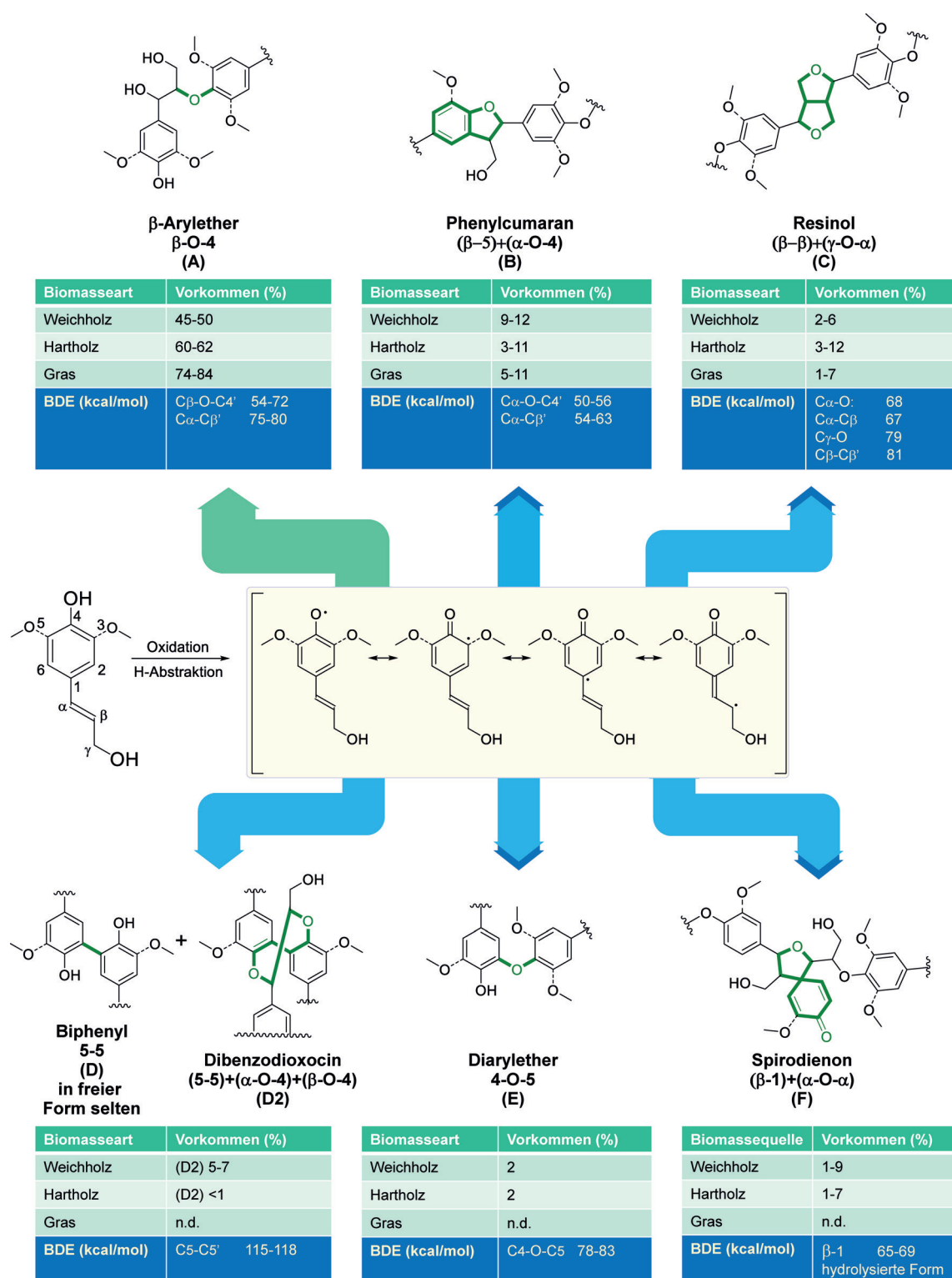


Abbildung 2. Berechnete ΔH_r -Bereiche für Homokupplungen und Kreuzkupplungen, die zu verschiedenartigen Verknüpfungen und Bindungsmotiven im Lignin führen (M06-2X/6-311++G(d,p)-Niveau der Theorie). Abdruck mit Genehmigung aus *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116, 4760–4768.^[181] Copyright 2012 American Chemical Society.



Schema 5. Übersicht über Bindungsmotive und potenzielle Verknüpfungen als Ziele der Depolymerisation (grün dargestellt), über prozentualen Häufigkeiten aus der Literatur und über Bindungsdissoziationsenergien für eine Reihe von häufig anzutreffenden Verknüpfungen bzw. Bindungsmotiven in nativen Ligninen.^[177–180, 186, 187] Es ist wichtig, darauf hinzuweisen, dass viele dieser prozentualen Häufigkeiten, obwohl in der Literatur angegeben, unwahrscheinlich oder sogar unhaltbar sind: Die β-1-Bindungen machen wahrscheinlich nicht mehr als 1–2% aller Strukturen aus (die Häufigkeit ist damit wesentlich geringer als der in der Literatur angegebene Wert von 9%); in einem Lignin werden nicht 19–27% 5-5-Bindungen angetroffen (das Maximum liegt vermutlich bei etwa 9% bei Weichhölzern); und die Häufigkeit von 4-O-5-Verknüpfungen in Weichhölzern ist zweifellos viel geringer als die angegebenen Werte von 4–7%.

Bausteine mit 5-5-Verknüpfung in nativen Ligninen liegen in Form der Dibenzodioxocine **D2** vor, die leicht zu erfassen, gut verteilt und grundsätzlich zu quantifizieren sind. Selbst die 4-O-5-Strukturen hinterlassen Signaturen, weil ihre C2-H2- und C6-H6-Korrelationen spezifisch sind (zumindest bei den Weichhölzern, die nur den G-Baustein enthalten).

Schließlich ist zu beachten, dass während des Polymerwachstums die Wahrscheinlichkeit, zwei identische Ligninmakromoleküle zu finden, verschwindend gering ist.^[188,158] Auf dieser Grundlage ist es nicht möglich, die Sequenzierung von Lignin-Bausteinen auf ähnliche Weise wie bei Aminosäureresten (in der Proteomik) durchzuführen, womit diese in jedem Fall von begrenztem Nutzen für die Entwicklung von Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Lignin ist. Verfahren zur Ligninumwandlung sollten unter Berücksichtigung des Vorkommens von Verknüpfungs- bzw. Bindungsmotiven statt einer spezifischen makromolekularen Struktur konzipiert werden. Aufgrund des racemischen Charakters von Lignin, seiner Komplexität und der weitgehend unbekannten Assoziationen mit anderen Zellwandpolymeren bleiben viele makromolekulare Aspekte der Struktur schwer fassbar.

2.6. Strukturmerkmale technischer Lignine

Native Lignine erfahren eine erhebliche chemische Umwandlung infolge von Aufschluss- oder Vorbehandlungsverfahren. Das Ausmaß der Strukturänderung ist abhängig vom Schweregrad der Verfahrensbedingungen (d.h. Temperatur, Kochdauer und Konzentration der Aufschlusslösung).^[188–193] Die Häufigkeiten verschiedener C-O- und C-C-Bindungen in technischen Ligninen werden sich daher wesentlich von denen unterscheiden, die für natives Lignin ermittelt wurden,^[190,194] eine Erkenntnis, die sich in hohem Maße auf die Möglichkeiten der weiteren Depolymerisation auswirkt. Ein Beispiel für den Einfluss des Schweregrads der Vorbehandlung auf die Beschaffenheit eines isolierten Lignins ist in Abbildung 3 dargestellt, bei dem sich durch schonende Acetolyse ein Lignin bildet, das reich an β -Ethern ist, während nach Behandlung unter den rauesten Bedingungen nahezu kein natives Lignin mehr vorhanden ist.

Die strukturelle Charakterisierung (mittels zweidimensionaler NMR-Methoden und/oder Verfahren zum chemischen Abbau, z.B. Acidolyse, Thioacidolyse usw.) des technischen Lignins vor der katalytischen Behandlung und des nach der katalytischen Behandlung verbleibenden technischen Lignins muss zur gängigen Praxis auf diesem Gebiet werden. Die Wirksamkeit eines Katalysators entweder bei der Durchführung einer speziellen chemischen Umwandlung oder bei der Spaltung einer bestimmten Bindung kann dann besser bewertet werden.^[194] Durch diese Vorgehensweise werden die Schwierigkeiten umgangen, die mit den Einschränkungen bei einfachen Modellverbindungen verbunden sind. So verkörpern diese oftmals schlecht die tatsächliche Ligninstruktur (Reaktionen an Modellverbindungen werden in diesem Aufsatz später näher erläutert), und derartige Ergebnisse können somit normalerweise nur unter Schwierigkeiten auf „reale“ Lignine extrapoliert werden. Modellver-

bindungen mit guter Strukturtreue können dennoch bei der Erforschung von Veränderungen in der Ligninstruktur nach der katalytischen Behandlung wertvolle Erkenntnisse liefern und ein nützliches Hilfsmittel darstellen. Beispielsweise wurde bei der Oxidation von Kraftlignin mit DDQ (2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon) festgestellt, dass das charakteristische Resinolsignal (von der β - β -Verknüpfung) verschwunden war. Die an einer Modellverbindung von entsprechender Komplexität durchgeführte Umsetzung ermöglichte die Identifizierung eines nicht erwarteten Pyron-4-on-Produkts.^[196] Erwähnenswert ist auch, dass Modellverbindungen von besonderem Nutzen für ein Screening zur Auswahl der besten Reaktionen und Bedingungen sein können. Obwohl es keine Garantie dafür gibt, dass eine Reaktion, die an einer Modellverbindung gut funktioniert, dies auch an einer Ligninprobe tut, bestätigt sich fast immer die Umkehrung – das heißt, es gilt fast generell, dass von einer Reaktion an Lignin wenig zu erwarten ist, wenn diese Reaktion an einer Modellverbindung mit genügender Strukturtreue nicht gut abläuft.

Die verschiedenen Bindungsmerkmale technischer Lignine werden in den folgenden Unterabschnitten beschrieben, wobei die vorherrschenden Strukturänderungen, die aus der Behandlung im Kraft- und Organosolv-Verfahren resultieren, und ihre Auswirkungen auf die Katalyse dargestellt werden. Hierbei wird der Schwerpunkt auf diese beiden speziellen Aufschlussverfahren aus folgenden wichtigen Gründen gelegt: Erstens wird das Kraftzellstoffverfahren in großem Umfang industriell angewendet und liefert die größten Mengen an ligninhaltigen Strömen.^[197] Zweitens stützt die Chemie des Organosolv-Aufschlusses die neue Klasse von Verwertungsverfahren, die wir hier als „Early-Stage Catalytic Conversion of Lignin“^[198] (ECCL) oder „Lignin-first“-Strategie bezeichnen.^[277]

2.6.1. Kraftzellstoffverfahren

Das Kraftzellstoffverfahren ist die weltweit dominierende Technologie in der Zellstoff- und Papierindustrie. Jährlich werden etwa 130 Millionen Tonnen Kraftzellstoff erzeugt.^[197] Erstaunlicherweise stellt diese Technologie eines der wenigen bestehenden Beispiele eines im Milliontonnenmaßstab realisierten organisch-chemischen Verfahrens dar, das stöchiometrisch und nicht katalytisch ist. Das Kraftzellstoffverfahren entstand 1879 in Danzig, Preußen (heute Gdańsk in Polen). Es ist benannt nach dem deutschen Wort „Kraft“, wegen der höheren Widerstandsfähigkeit des Zellstoffs im Vergleich zum früheren Natron- und Sulfitverfahren. Der langfristige Erfolg des Kraftzellstoffverfahrens basiert darauf, dass die anorganischen Aufschlusschemikalien ($\text{Na}_2\text{S}/\text{NaOH}$) recycelbar sind, und in jüngerer Zeit darauf, dass mittels Rückgewinnungskessel effizient Strom erzeugt werden kann.^[197] In der Kraftzellstofffabrik wird die vom Aufschlussschritt erhaltene Schwarzlauge (die die Ligninfraction enthält) verbrannt und Na_2S zurückgewonnen ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + 2\text{CO}_2$), d.h., der Ligninkohlenstoff wird als Reduktionsmittel genutzt. Im Kessel wird Hochdruckdampf erzeugt, der Turbogeneratoren antreibt.^[197] Moderne Kraftzellstofffabriken erzeugen einen beträchtlichen Stromüberschuss, der oft in das

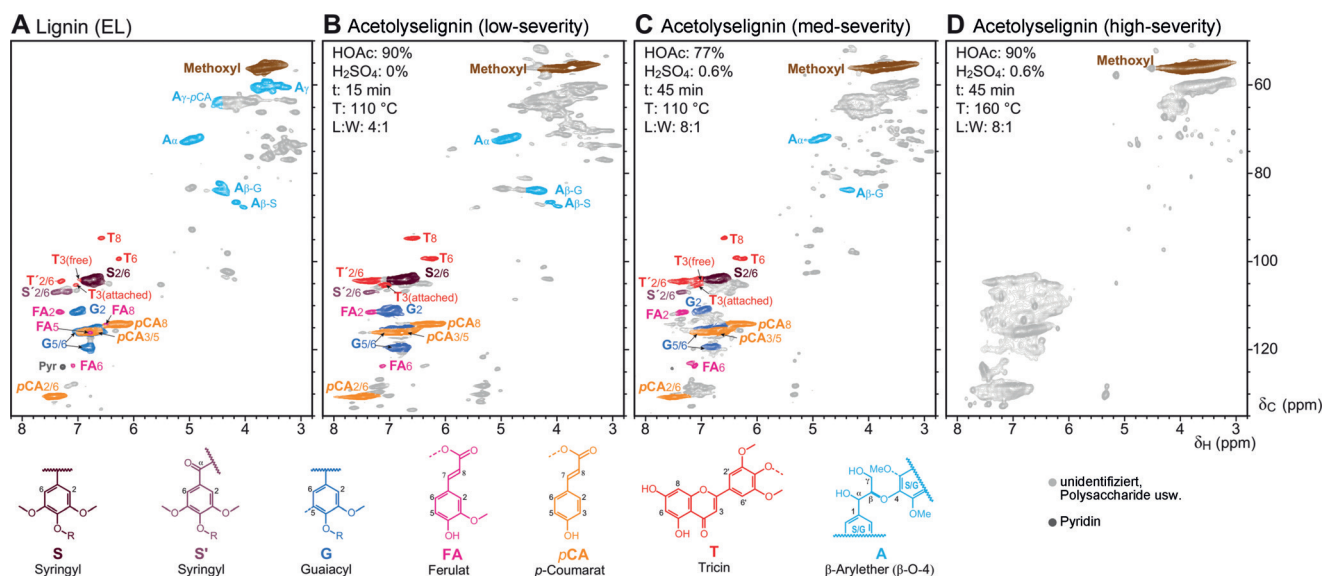


Abbildung 3. Einfluss des Schweregrades der Vorbehandlung auf die Beschaffenheit eines isolierten Lignins, der mittels HSQC-NMR-Spektroskopie aufgezeigt wurde. Die Kenntnis des Verfahrens, mit dem eine Ligninprobe hergestellt wird, liefert noch keine ausreichenden Informationen über die strukturellen Eigenschaften – es ist eine Charakterisierung des Lignins erforderlich. Hier wird ein Vergleich gezogen zwischen A) einem im Labor aus Mais enzymatisch isolierten Lignin (EL) und B–D) Ligninen, die in einem Acetosolv-Verfahren abgeschieden werden,^[195] wobei Essigsäure das organische Lösungsmittel ist. Wie speziell aus der Untersuchung der β-Ether-Korrelationen (türkis), aber auch des allgemeinen Charakters der Aromaten ersichtlich ist, führt das schonende Verfahren in (B) zu einem Lignin, das nativem Lignin ziemlich nahekommt, mit weitgehend intakten β-Ether-Bindungen und nur mit geringer „Störung“ der Aromaten; das „Lignin“ enthält jedoch erhebliche Mengen an von Polysacchariden abgeleiteten Stoffen (wie an den zusätzlichen grauen Peaks erkennbar ist). Bei der Behandlung mit mittlerem Schweregrad (C), unter Zusatz von Mineralsäure und mit einer geringeren Menge an Essigsäure, verschwinden Syringyl-β-ether, ist der Anteil an β-Ether-Bindungen gewöhnlich geringer und sind die Aromaten wesentlich komplexer. Unter den „strengsten“ Bedingungen, in (D), sind keine Strukturmerkmale (außer Signalen von Methoxygruppen und Aromaten) mehr erkennbar, β-Ether-Bindungen sind somit nicht mehr vorhanden. Eines dieser Lignine oder alle Lignine könnten als Acetosolv-Lignin vertrieben werden, doch es wird deutlich, dass diese auf der β-Ether-Spaltung beruhenden Verfahren vollkommen effektiv hinsichtlich des in einem schonenden Verfahren erhaltenen Materials, aber vollkommen wertlos hinsichtlich des unter „strengsten“ Bedingungen erhaltenen Materials sind; das Material D ist nicht wertlos, doch das Verfahren der Aufwertung wird ganz anders als beim Material B sein. An einem bestimmten Punkt, wenn sich wirksame Verfahren zur Nutzbarmachung von Lignin herausbilden, muss eine technisch-wirtschaftliche Analyse durchgeführt werden, um nicht nur die Herstellung der Zucker oder des Zellstoffs, sondern auch von Lignin als der besten Komponente zu optimieren, um die höchstmögliche Wirtschaftlichkeit der Bioraffinerie zu erreichen. L:W steht für das Verhältnis von Flüssigkeit zu Holz. Die Konturen in den NMR-Spektren, insoweit die Auflösung ausreichend gut ist, sind entsprechend den unten dargestellten Strukturen farblich gekennzeichnet; sich überlappende Peaks und Peaks von Polysacchariden oder anderen nicht identifizierten Stoffen sind nur grau dargestellt.

örtliche Stromnetz eingespeist wird.^[199] In Anbetracht der globalen Verbreitung des Verfahrens (durch Verbrennung von Lignin werden jährlich ca. 700 Millionen Tonnen Hochdruckdampf erzeugt)^[200] stellt Kraftlignin tatsächlich einen der wichtigsten Biotreibstoffe weltweit dar.^[199] Insbesondere bildet die Schwarzlauge mit Kraftlignin den größten Anteil bei Biotreibstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen in den finnischen und schwedischen Energiematrizes.^[199]

Obwohl Kraftlignine derzeit mengenmäßig den größten Ligninstrom darstellen, sind sie in isolierter Form nicht in der gleichen Menge kommerziell verfügbar. Das liegt daran, dass die ligninhaltige Schwarzlauge eine Schlüsselrolle bei der internen Stromversorgung einnimmt und im Kraftzellstoffverfahren eingesetzte anorganische Chemikalien zurückgewonnen werden. Trotzdem kann die Abzweigung einer Kraftligninfraktion weg von der Verwendung als Treibstoff und hin zur Herstellung von Grund-, Fein- und Spezialchemikalien wirtschaftlich tragfähig sein, wenn der Preis des vom Lignin abgeleiteten Produkts höher als der Preis des Stroms ist, nachdem alle weiteren nachgelagerten Kosten (d.h. für die

Ligninabtrennung aus der alkalischen Lauge, Neutralisation, chemische Umwandlung, Produkttrennung und -reinigung) berücksichtigt wurden. Trotz der neuesten Fortschritte gibt es gegenwärtig keine gängigen katalytischen Verfahren zur Aufwertung von Kraftligninen zu Grund- oder Feinchemikalien. Das ist zumindest teilweise zurückzuführen auf die hochkomplexe und hochkondensierte Beschaffenheit von Kraftligninen, wobei äußerst stabile Verknüpfungs- bzw. Bindungsmotive vorherrschend sind, und außerdem auf einen erheblichen Schwefelgehalt, ein bekanntes Katalysatorgift. Diese Eigenschaften von Kraftligninen lassen sie zu schwierigen Einsatzmaterialien für die nachgeschaltete katalytische Verwertung werden.

Die Delignifizierung von Holzfasern kann als heterogener Prozess angesehen werden, in dem Lignin durch Lignindepolymerisation von der verbleibenden Lignozellulosematrix abgelöst wird.^[201] Im Kraftzellstoffverfahren werden die Holzfasern mit Weißlauge (einer wässrigen Lösung, die 1 mol L⁻¹ NaOH und 0.25–0.70 mol L⁻¹ Na₂S enthält) bei Temperaturen von 165–175 °C behandelt. Der Prozess wird

über 1–2 h auf dieser Maximaltemperatur gehalten, in Abhängigkeit von der Art des Holzeinsatzmaterials, dem gewünschten Delignifizierungsgrad und der genauen Aufschluss-temperatur.^[202] Während des gesamten Aufschlussverfahrens muss sichergestellt werden, dass die Lauge einen pH-Wert >10 aufweist, um eine erneute Ablagerung von Ligninresten auf den verbleibenden Cellulosefasern zu vermeiden.^[203] Der Abbau und die Auflösung von Ligninfragmenten aus Fichtenholz in die Kochlauge, als Funktion der Zeit und der programmierten Temperatur, sind in Abbildung 4a dargestellt.^[188] Die Quantifizierung der β -Ether-Bindungen von Kiefernholzlignin (abgeleitet aus der Analyse der Acidolyse), d.h. sowohl des aus der Lauge isolierten Kraftlignins als auch des Restlignins im Zellstoff, ist in Abbildung 4b dargestellt.^[190]

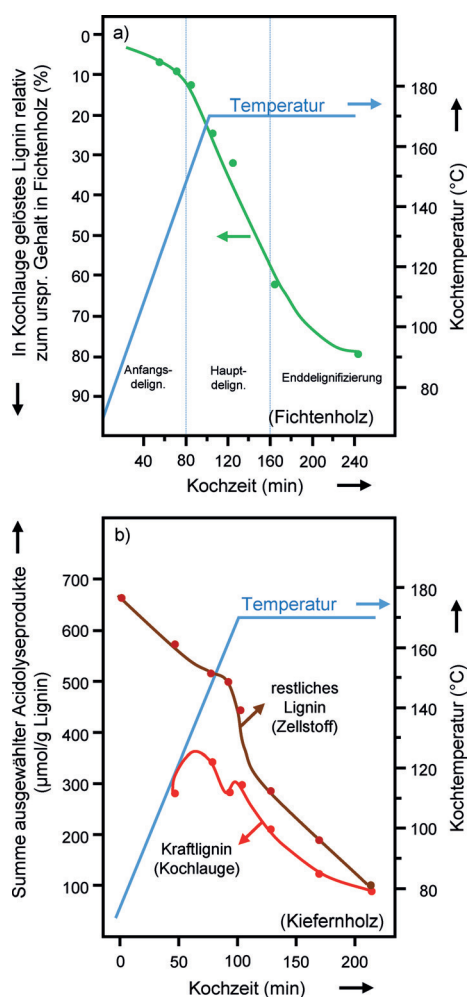
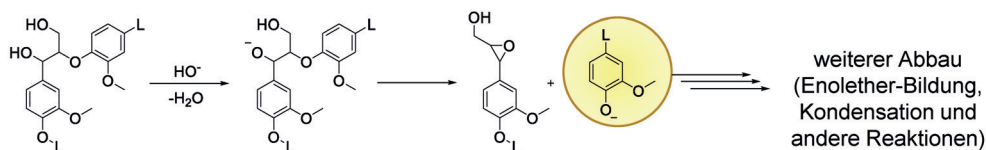


Abbildung 4. Reaktionsprofile für die Delignifizierung von zwei Biomasse-Einsatzmaterialien aus Weichhölzern im Kraftzellstoffverfahren: a) Abgabe von Fichtenholzlignin in die Lauge (grün dargestellt) als Funktion der Kochzeit und Kochtemperatur; b) Quantifizierung der β -Ether-Bindungen von Kiefernholzlignin (abgeleitet aus der Analyse der Acidolyse), d.h. des aus der Schwarzlauge isolierten Kraftlignins (hellrot dargestellt) und des Restlignins im Zellstoff (dunkelrot dargestellt), als Funktion der Kochzeit und Kochtemperatur. Bei beiden Diagrammen steigt die programmierte Temperatur gleichmäßig bis zur vorgegebenen Maximaltemperatur von 170 °C an.^[188,190]

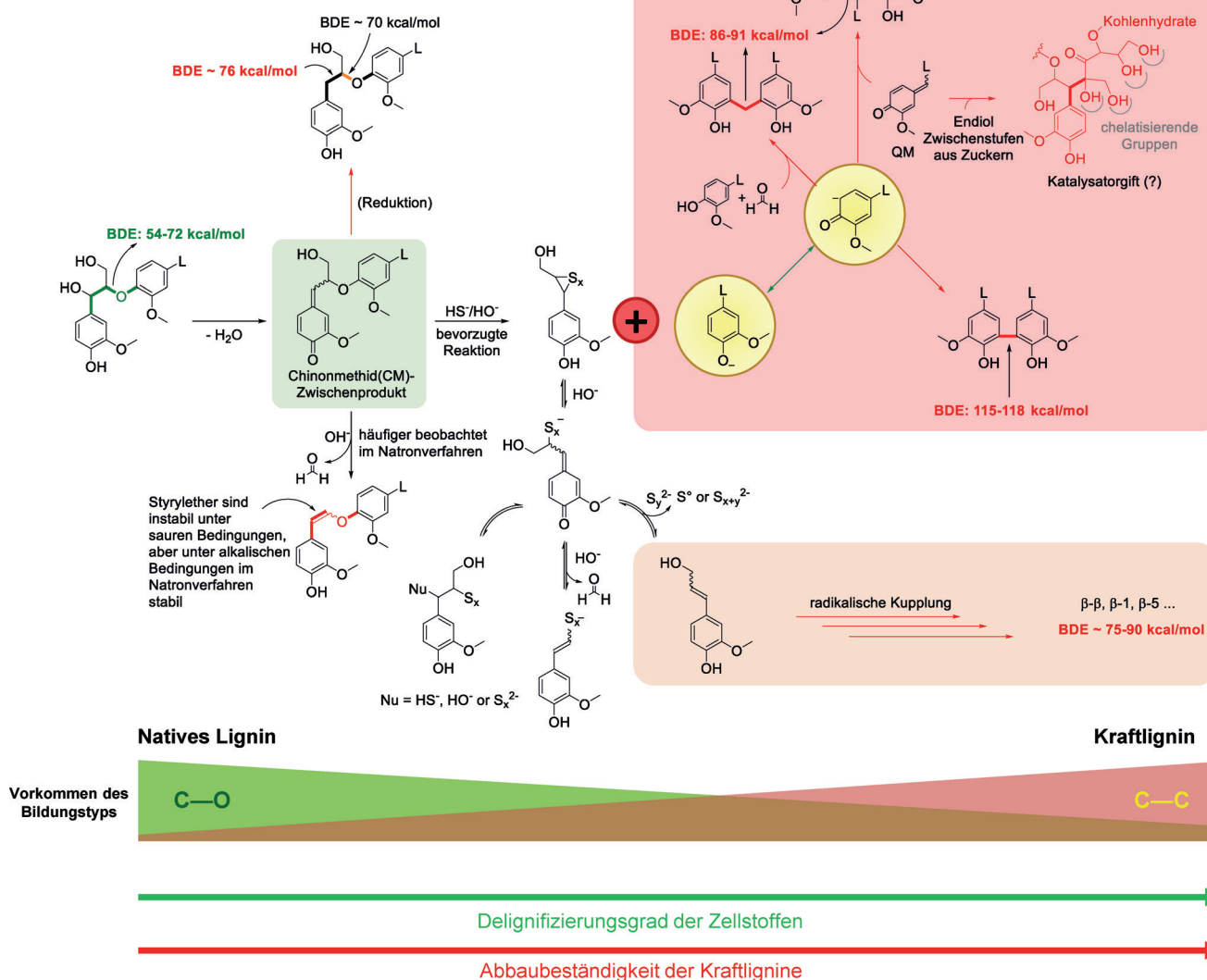
Die Abgabe von Lignin in die Lauge kann grob in drei Phasen aufgegliedert werden: Anfangsdelignifizierung (0–15 %), Hauptdelignifizierung (15–60 %) und Enddelignifizierung (60–90 %) (in Abbildung 4a dargestellt für Kraftlignin aus Fichtenholz).^[188] Die Analyse des Verlaufs des Anteils von β -Ether-Bindungen in Kraftligninen liefert wertvolle Erkenntnisse für die Entwicklung künftiger Technologien der katalytischen Erschließung. Nach der Anfangsdelignifizierung enthält das in der Lauge gelöste Lignin immer noch erhebliche Mengen an β -Ether-Bindungen (etwa die Hälfte der für das Restlignin im Zellstoff veranschlagten Mengen an β -Ether-Bindungen).^[193] Auf dieser Grundlage ist die Annahme begründet, dass die Lignine nach der Anfangsbehandlung nach wie vor eine gute Reaktivität unter milden Bedingungen zeigen, da die Untereinheiten weitgehend durch diese relativ schwachen Etherbindungen verknüpft sind. In der Phase der Hauptdelignifizierung nimmt jedoch der Anteil von β -Ether-Bindungen sowohl beim Kraftlignin in der Laugenphase als auch beim Lignin im festen Rückstand deutlich ab.^[190,203,204] Nach der Enddelignifizierung enthalten beide Ligninarten ungefähr ein Siebtel des Anteils von β -Ether-Bindungen, der im ursprünglichen nativen Lignin vorliegt, wie aus der Analyse der Acidolyse geschlossen wurde.^[190] Eine kürzlich durchgeführte HSQC-NMR-Charakterisierung bestätigte, dass einige β -O-4-Bindungsmotive und andere Bindungsmotive, z.B. Phenylcumar-Strukturen (β -5-Verknüpfung) und Resinol-Strukturen (β - β -Verknüpfung) in einem Kraftlignin immer noch vorhanden waren, wenn auch mit sehr geringer Häufigkeit.^[196]

In nativen Ligninen überwiegen β -Ether-Bindungen. Deshalb wurden umfassende Forschungen zum Verständnis der grundlegenden Aspekte der Spaltung von β -Ether-Bindungen unter den Bedingungen des Kraftzellstoffverfahrens durchgeführt. Ausführliche Informationen zu den beteiligten Mechanismen sind in mehreren Kapiteln neuerer Buchveröffentlichungen zu finden.^[203,204] In Schema 6 ist ein Reaktionsnetzwerk wiedergegeben, das die Bildung von abbaubeständigen, hochkondensierten und (durch C-C-Bindungen) vernetzten Kraftligninen aus natürlichen Einsatzmaterialien, die reich an β -Ether-Bindungen (C-O-Bindungen) sind, untermauert.

Das Kraftzellstoffverfahren hat eine der wesentlichen Depolymerisationsreaktionen mit dem Natronaufschluss gemeinsam, die Spaltung der in nativen Ligninen vorkommenden internen nichtphenolischen β -Ether über einen Epoxid-Mechanismus (Schema 6a). Die zweite wichtige Depolymerisationsreaktion, die ausschließlich beim Kraftzellstoffverfahren abläuft, umfasst das Abfangen des Chinonmethid-(QM)-Zwischenprodukts in einem notwendigen Schritt zur Spaltung phenolischer β -Arylether, einschließlich der, die durch die Spaltung nichtphenolischer β -Ether gebildet werden (Schema 6b).^[203,205] Unter den Bedingungen des Kraftzellstoffverfahrens (HS^-/OH^-) erfährt das QM eine Addition des nukleophilen Anions HS^- , der sich die Eliminierung einer Phenolat-Spezies durch anchimere Unterstützung und Bildung eines Thioepoxids anschließt.^[203] Diese spezielle Reaktion erklärt die Verbesserung, die nach Einführung von Sulfid (und des während des Prozesses erzeugten Anions HS^-) gegenüber dem früheren Natronverfahren (nur

a) Spaltung von nicht-phenolischen β -Ethern unter alkalischen Bedingungen (langsame Reaktion im Natron- und Kraftverfahren)

L: Lignin-Grundgerüst

b) Spaltung von phenolischen β -Ethern unter alkalischen Bedingungen in Gegenwart von HS^- (schnelle Reaktion im Kraftverfahren)

Schema 6. Reaktionswege für die Umwandlung von nativen Ligninen mit einem hohen Anteil von β -O-4-Bindungen zu abbaubeständigen, hoch-kondensierten und vernetzten Kraftligninen über ein Chinonmethid(QM)-Zwischenprodukt (grün unterlegt). Die Kraftlignine zeichnen sich durch C-C-Bindungen mit hohen Bindungsdissoziationsenergien (ca. 86–118 kcal mol⁻¹, rot unterlegt) aus.^[203] Zur besseren Übersicht sind im Schema nur die G-Bausteine dargestellt.

mit NaOH) erzielt wird. Beim Natronaufschluss erfolgt häufiger die Retro-Aldol-Eliminierung von γ -CH₂OH als Formaldehyd aus dem QM. Solch eine Umwandlung führt zu Styrylether-Strukturen (Styrylether werden mitunter mit dem

weniger spezifischen Begriff als Vinylderivat bezeichnet), die unter alkalischen Bedingungen sehr stabil, aber anfällig für Hydrolyse unter sauren Bedingungen sind.^[203] Darüber hinaus kann im Natronverfahren freigesetzter Formaldehyd

mit einem freien phenolischen Guajacyl-Teil (an der 5-Position) reagieren, wobei die nachfolgende Bildung von *o*-QM und Kondensation am C5-Atom mit einer anderen phenolischen Teil zur weiteren Kondensation unter Ausbildung von Diphenylmethan-Strukturen führen kann (Schema 6b, rot unterlegt).^[206]

Die eigentliche reaktive Spezies im Kraftzellstoffverfahren ist nicht das Sulfid-Dianion, sondern das Hydrogensulfid-Anion HS⁻, wie bereits erwähnt. Durch teilweise Oxidation von HS⁻ werden Polysulfid-Spezies (S_x²⁻) gebildet, von denen angenommen wird, dass sie Einelektronentransfer-Reaktionen fördern.^[204] Die damit verbundene Schwefel-Redoxchemie ist jedoch bisher wenig verstanden. Die schwefelhaltigen Ligninspezies können im Anschluss vielfältige Reaktionen eingehen, die zur Desoxygenierung der Alkylseitenkette führen. Durch nachfolgende radikalische Kupplung mit von Lignin abgeleiteten Monomeren werden teilweise wieder oligomere Spezies gebildet (Schema 6b, beige unterlegt). Unter den harschen Bedingungen des Kraftzellstoffverfahrens erfolgen die radikalischen Kupplungen unter thermodynamischer Kontrolle. Infolgedessen werden mannigfaltige alternierende und äußerst stabile Strukturen gebildet, die durch C-C-Bindungen vernetzt sind (z.B. β-β, β-1 und β-5), wobei die in nativen Ligninen vorgefundenen C-O-Bindungen ersetzt werden.^[203,207]

Verschiedene Untersuchungen zeigten die kinetische Aufspaltung von β-Ether-Diastereoisomeren unter Bedingungen des Kraftzellstoffverfahrens (oder des Natronaufschlusses). Wie leicht aus dem Mechanismus der *anti*-Eliminierung vorhergesagt werden kann, nach dem das Nukleophil, -S⁻ am C_α-Atom, von der gegenüberliegenden Seite der O-Aryl-Abgangsgruppe angreifen muss, wurde durch Studien an Modellverbindungen sowie an Lignocellulose selbst festgestellt, dass die *erythro*-Isomere schneller als die *threo*-Isomere gespalten werden.^[188] Als Folge davon werden im verbleibenden Kraftlignin *threo*-Isomere der β-Ether-Bindungen vorherrschen.^[188]

Die reduzierten β-Ether-Strukturen mit den desoxygenierten α-CH₂-Gruppen (Schema 6b) sind unter den Bedingungen des Kraftzellstoffverfahrens relativ stabil.^[203] Diese Strukturen sind folglich ein begründetes Ziel der katalytischen Behandlung mittels Hydrogenolyse, da sie beständiger als die ursprünglichen β-Ether-Bindungen gegen säurekatalysierte Hydrolyse sind. Die hohen BDE-Werte (ca. 76 kcal mol⁻¹) bei derartigen desoxygenierten Bindungsmotiven (um ca. 20 kcal mol⁻¹ höher als bei den instabilsten β-O-4-Bindungen) deuten darauf hin, dass sie weitaus beständiger gegen (homolytische) Spaltung sind.^[178]

Unter den harschen Bedingungen des Kraftzellstoffverfahrens neigen die freien phenolischen Guajacyl-Bausteine dazu, vielfältige Repolymerisationsvorgänge zu durchlaufen (Schema 6b, rot unterlegter Bereich).^[203,205] Demzufolge ist ein deutlicher Anstieg des Molekulargewichts der Ligninfragmente in der Lauge (d.h. der von der Lignocellulosematrix abgelösten Ligninfragmente) bei Analyse in den drei Phasen der Delignifizierung (Anfangs-, Haupt- und Enddelignifizierung) zu verzeichnen (Abbildungen 4 und 5).^[191] Wie oben erwähnt, spielt Formaldehyd, der durch die Eliminierung der γ-CH₂OH-Gruppen freigesetzt wird, eine ent-

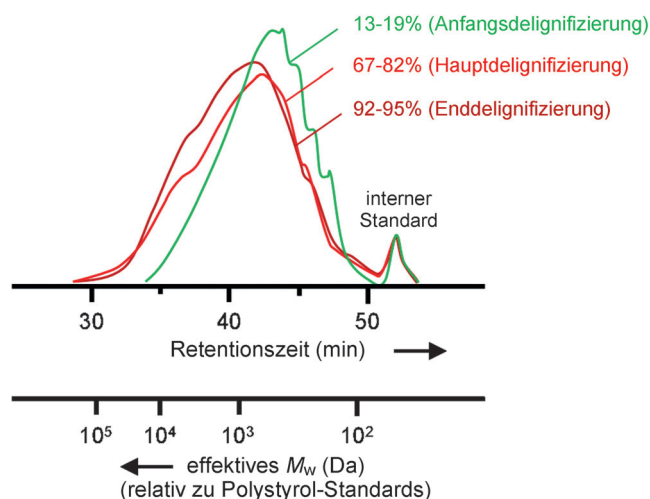


Abbildung 5. Überlagerte GPC-Kurven von Schwarzlauge, die durch die in unterschiedlichem Ausmaß erfolgende Delignifizierung von Kiefernholz erhalten wurde.^[190]

scheidende Rolle im Repolymerisationsprozess (siehe Abschnitt 3.4.4), doch diese Formaldehyd-Eliminierung ist beim Kraftzellstoffverfahren viel weniger problematisch als beim Natronaufschluss.^[203] Außerdem sind auch Ligninkondensationsreaktionen (einige davon unter Bildung von QM-Zwischenprodukten), die Kreuzkondensation von Ligninfragmenten unter Reduktion von Zucker-Endgruppen an Polysaccharidpolymeren, die oxidative Kupplung von phenolischen Guajacyl-Bausteinen unter Bildung von Biphenyl-Strukturen (mit 5-5-Verknüpfungen) und radikalische Kreuzkupplungen mögliche Reaktionswege, die zur Erzeugung von beständigen Strukturmotiven führen.^[203,207] Unabhängig vom genauen Mechanismus zeichnen sich die repolymerisierten oligomeren und polymeren Ligninfragmente durch sehr stabile, äußerst beständige C-C-Bindungen aus (BDE: 70–118 kcal mol⁻¹).^[178]

Die Repolymerisation von Ligninfragmenten während des Kraftzellstoffverfahrens wirft nicht nur kinetische Probleme im Zusammenhang mit der Katalyse auf, sondern verhindert auch die thermodynamische Gesamteffizienz der nachgeschalteten Behandlung. So wird der thermodynamische Aufwand für die Aufspaltung von stabilen C-C-Bindungen grundsätzlich um etwa 30–60 kcal mol⁻¹ höher sein (Schema 6b) als für die Spaltung von β-Ether-Bindungen in nativen Ligninen. Deshalb ist es äußerst wünschenswert, das Kraftzellstoffverfahren anzupassen, um eine erneute Kondensation der Ligninfragmente zu vermeiden. Allerdings ist das keine triviale Aufgabe, aufgrund der Vielzahl und chemischen Vielfalt von Repolymerisationswegen.^[205] Alternativ könnte die kontinuierliche Extraktion von monomeren und oligomeren Spezies aus der Schwarzlauge eine wirksame Strategie sein und würde die mit der Selbstkondensation von Lignin und der Kondensation von Lignin mit Hemicellulosezuckern verbundenen Probleme verringern.^[208] Außerdem ist die Entfernung löslicher Kohlenhydrate wünschenswert, um Probleme bei der nachgeschalteten Behandlung zu vermeiden. Als typisches Beispiel wurde kürzlich aufgezeigt, dass sich das Vorhandensein von Kohlenhydraten im Ein-

satzmaterial negativ auf die über Ru/C-Katalysatoren durchgeführte Hydrodesoxygenierung von Guajacol, als Modellverbindung für von Lignin abgeleitete Phenole, auswirkt.^[209]

Obwohl eine Modifizierung des bereits hochoptimierten Kraftzellstoffverfahrens denkbar ist, sollte abschließend betont werden, dass Cellulosefasern von hoher Qualität aufgrund ihres Wertes (die Weltmarktpreise für Kraftzellstoff liegen ab Januar 2016 bei 600–800 US\$ pro Tonne) zumindest derzeit das vorrangige Ziel bleiben.^[210] Entsprechend würde eine produktive Forschungslinie ein optimiertes System zur Maximierung sowohl der Qualität des Zellstoffs als auch der Qualität von Lignin entwickeln (d.h. Erhöhung der Empfindlichkeit von Lignin gegen milde Bedingungen einer nachgeschalteten Verwertung), anstatt sich ausschließlich auf die Entwicklung verbesserter Katalysatoren zur Behandlung hochkondensierter Kraftlignine zu fokussieren. Tatsächlich wurden die meisten Technologien für den (reaktiven) Abbau von Lignocellulose mit dem Ziel der Maximierung des Potenzials der Cellulosefasern entwickelt, wobei Lignin überwiegend als Nebenprodukt, oder – noch ungünstiger – als Abfall betrachtet wurde. Es wird jedoch zunehmend erkannt, dass die Verwertung auch der Ligninfraktion unabdingbar ist, wenn die zukünftige Zellstoff- und Papierindustrie wirtschaftlich erfolgreich sein soll.

2.6.2. Aufschluss mit organischen Lösungsmitteln – Organosolv-Lignine

Einer der gravierenden Nachteile des Kraftzellstoffverfahrens ist die Emission von übelriechenden Organoschwefelverbindungen.^[197,204] Dieses Problem hat schon lange die Suche nach umweltfreundlicheren Alternativen angeregt. In diesem Zusammenhang wurde 1931 erstmals ein Aufschluss mit organischen Lösungsmitteln als Alternative zu Verfahren unter Anwendung schwefelhaltiger Chemikalien beschrieben.^[211] Bei Temperaturen von ca. 180 °C erwies sich die Behandlung von Holzspänen in wässrigem Ethanol (1:1 v/v) als effektiv für die Freisetzung eines Großteils des Lignins und der Hemicellulose in die Lösung, was die Abtrennung von hochreinen Cellulosefasern ermöglichte.^[211] Trotz dieses wertvollen Ergebnisses blieb der Aufschluss in organischen Lösungsmitteln bis Ende der 1960er Jahre ein unbearbeitetes Gebiet, danach wurden die Forschungsaktivitäten intensiviert.^[212] In dieser Zeit wurde „Organosolv“ als Überbegriff eingeführt, unter Bezugnahme auf die vielen Varianten von in organischen Lösungsmitteln durchgeführten Delignifizierungsverfahren.^[213] In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften von Organosolv-Ligninen, die sich aus der Behandlung mit und ohne Säurezugabe ableiten, wegen ihrer Bedeutung für Cellulose-Bioraffinerien behandelt.^[214–217] Den Schwerpunkt einiger Untersuchungen bildeten auch unter alkalischen Bedingungen durchgeführte Organosolv-Verfahren.^[212] Ihre chemischen Merkmale ähneln jedoch denen von wässrigen alkalischen Verfahren (z.B. Natronverfahren, Schema 6a).

Organosolv-Verfahren wurden im Pilotmaßstab wirtschaftlich bewertet. Ein bemerkenswertes Beispiel ist das von Repap Enterprises Inc. (2000 von UPM-Kymmene Corpora-

tion übernommen) entwickelte Alcell-Verfahren. Die Demonstrationsanlage lieferte über 5000 Tonnen Zellstoff aus Einsatzmaterialien von unterschiedlichen nördlichen Harthölzern, wodurch konsistente Daten erhalten wurden, und das Verfahren wurde als konkurrenzfähig zum gängigen Kraftzellstoffverfahren betrachtet.^[218] Trotz des großen Potenzials der umweltfreundlicheren Organosolv-Technologie beim Aufschluss von Lignocellulose wurde noch kein Verfahren länger als fünf Jahre im Demonstrationsmaßstab betrieben. Insbesondere, weil der Aufbau einer Kraftzellstofffabrik eine Investition von mehreren Milliarden € bedeutet, ist die Ablösung der bewährten Technologie schwierig und erfordert eine Reglementierung, um die Industrie weltweit zu verändern. Im Gegensatz zum Kraftzellstoffverfahren, bei dem die Kraftlauge zur Rückgewinnung der anorganischen Chemikalien verbrannt wird, darf zudem die bei den Organosolv-Verfahren anfallende Flüssigkeit nicht verbrannt werden, weil damit die beim Aufschlussprozess verwendeten organischen Lösungsmittel vernichtet werden. Somit sind die Lösungsmittelrückgewinnung und folglich die Ligninabtrennung zwingend erforderlich. Eine kürzlich durchgeführte Optimierung des Alcell-Verfahrens konzentrierte sich auf die Vorbehandlung von Pflanzenbiomasse zur enzymatischen Verzuckerung von Cellulose.^[216,219–221] In diesem Zusammenhang war Lignol Innovations Corporation der Patentinhaber eines integrierten Verfahrens mit Lösungsmittelvorbehandlung von Lignocellulose, Verzuckerung, alkoholische Gärung und Produktgewinnung.^[222] Wieder wurde das Verfahren nicht auf den Markt gebracht. Eine wesentliche Ursache ist möglicherweise die relative Knappheit an Anwendungen, die hochwertige schwefelfreie isolierte Lignine einbinden, worauf kürzlich durchgeführte technisch-wirtschaftliche Analysen von Organosolv-Verfahren hindeuten.^[223,224]

In den letzten 50 Jahren ist eine Vielzahl von brauchbaren Lösungsmittel-Wasser-Gemischen für den Organosolv-Aufschluss hervorgetreten. Üblicherweise ist das organische Lösungsmittel ein niedriger primärer Alkohol (z.B. Methanol, Ethanol), ein cyclischer Ether (z.B. 1,4-Dioxan, Tetrahydrofurfurylalkohol), ein Keton (z.B. Aceton) oder ein Diol (z.B. Ethylenglykol), um Lignine und Hemicellulosen nach der Freisetzung wirksam zu lösen.^[212] Niedermolekulare Alkohole werden aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit und ihrer leichten Abtrennung nach dem Kochen bevorzugt. Um eine verbesserte Delignifizierung der Zellstoffe zu erzielen, muss das Gemisch aus organischem Lösungsmittel und Wasser einen Hildebrand-Parameter (δ) von ca. $23 \pm 2 \text{ MPa}^{1/2}$, der dem Lösungsmittelparameter von Lignin entspricht, aufweisen.^[225] Das Gemisch aus organischem Lösungsmittel und Wasser hat mindestens zwei wichtige Funktionen in einem Organosolv-Verfahren:^[226,227] 1) Durchtränkung des Pflanzengewebes (Übertragung des Katalysators oder Reagens über die Polysaccharidmatrix auf das Lignin), 2) Transport der löslichen Ligninfragmente von der Matrix zur Aufschlusslösung.

Typischerweise können Organosolv-Verfahren bei Kochtemperaturen von 180–195 °C, bei einer Kochdauer von 30–90 min, einer Ethanolkonzentration von 35–70 % (w/v) und einem von 4:1 bis 10:1 reichenden Flüssigkeit/Feststoff-Verhältnis durchgeführt werden.^[212] Die Behandlung mittels Or-

ganosolv-Auflösung führt normalerweise zu einer erheblichen Entfernung von Lignin (>70%) unter minimalem Verlust an Cellulose (<2%).^[212] Varianten des Organosolv-Verfahrens, die unter Zusatz eines sauren Katalysators (z. B. HCl, H₂SO₄, Oxalsäure, Essigsäure und Ameisensäure) realisiert wurden, wurden für die Vorbehandlung von Lignocellulose genutzt, um die nachfolgende enzymatische Verzuckerung der Cellulosefraktion zu fördern.^[212,228] Hierbei liegt der pH-Wert der Aufschlusslösung üblicherweise zwischen 2 und 4, und bei Temperaturen von 140–190 °C geht die Lignocellulosematrix eine solvolytische Reaktion ein, die zur teilweisen oder vollständigen Ablösung von Hemicellulosen und zu einer weitgehenden Delignifizierung führt. Wiederum ist die Spaltung eines Teils der β -Ether-Bindungen für den Delignifizierungsprozess erforderlich.^[192] Ein vorgeschlagenes Reaktionsnetzwerk zum Abbau von Lignin unter sauren Bedingungen ist in Schema 7 dargestellt.

Das Reaktionsnetzwerk ist aus den Daten der Analyse der Acidolyse von Ligninen und Modellverbindungen abgeleitet. Die Acidolyse ermöglicht eine halbquantitative Erfassung der Häufigkeit von β -Ether-Bindungen entsprechend der bekannten Hydrolyse von Arylglycerol- β -arylethern in Gegenwart von HCl in einem Gemisch aus 1,4-Dioxan und Wasser (9:1 v/v).^[229] Derartige Bedingungen ähneln den Bedingungen, die bei einigen Verfahren des Lösungsmittelaufschlusses oder Säurebehandlungsverfahren von Lignocellulose angewendet werden.^[212] Die Summe der Konzentrationen

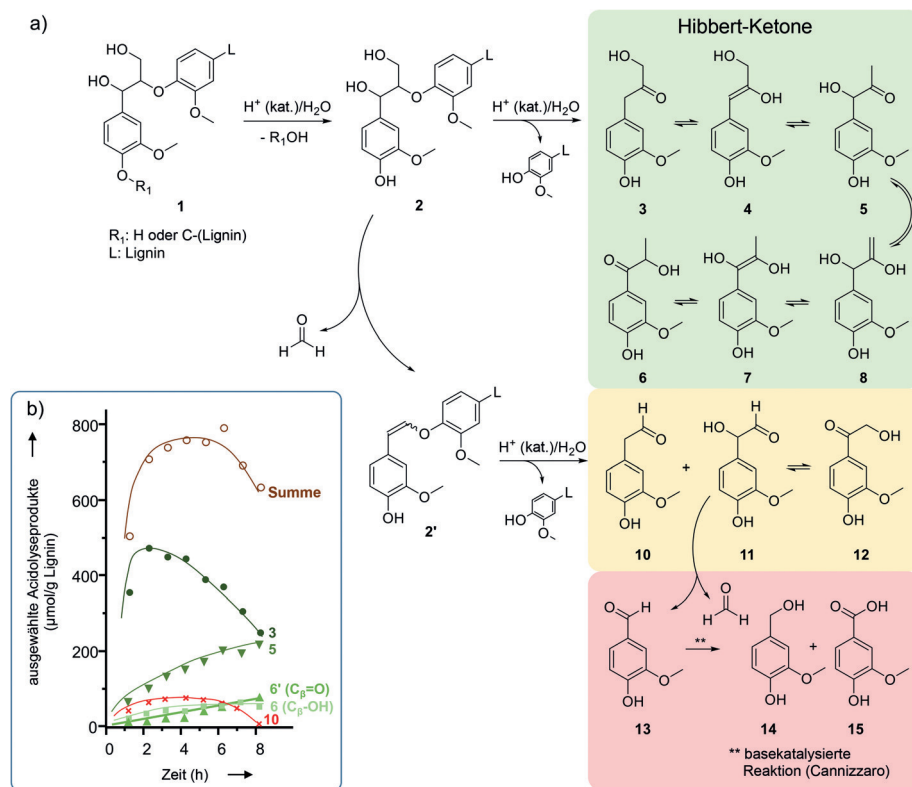
der Verbindungen **3**, **5**, **6**, **6'** und **10** (Schema 7b) dient häufig als Kennwert für die Häufigkeit von β -Ether-Bindungen.

Kürzlich wurde die Acidolyse von β -Ether-Bindungen im Lignin wieder aufgegriffen, um gewisse festgestellte Unterschiede der Hydrolysegeschwindigkeit phenolischer und nichtphenolischer β -Ether zu untersuchen (Abbildung 6).^[230] Die Hydrolyse nichtphenolischer Modellverbindungen (z. B. 1-Phenyl-2-phenoxyethanol, schwarz dargestellt in Abbildung 6) mit wässriger 0.2 M H₂SO₄-Lösung bei 150 °C ist um etwa zwei Zehnerpotenzen langsamer als die Hydrolyse entsprechender phenolischen Analoga (grün bzw. rot dargestellt in Abbildung 6). Diese Beobachtung zeigt ebenso, wie wichtig die Auswahl einer geeigneten Ligninmodellverbindung für Untersuchungen der β -Ether-Spaltung ist. Das Fehlen des Phenol-Teils führt eindeutig dazu, dass β -Ether-Spezies abbaubeständiger und viel beständiger gegen Hydrolyse sind. Deshalb scheint es notwendig zu sein, in die Modellverbindung eine Phenolgruppe oder veretherte Phenolgruppe in *para*-Stellung zur β -Ether-Alkylkette einzuführen (um ein Ligninmonomer am Ende oder innerhalb einer Kette zu verkörpern), damit die Modellverbindung die Reaktivität der β -Ether-Bindung in einem nativen oder technischen Lignin genau wiedergibt.

Die Reaktionswege der Hydrolyse von phenolischen und nichtphenolischen β -Ethern wurden auch mittels DFT-Rechnungen untersucht.^[230] Die Prognosen zeigten, dass bei

der Acidolyse von phenolischen β -O-4-Alkylarylethern sowohl die Spaltung der Etherbindung als auch die Eliminierung der γ -CH₂OH-Gruppe (als Formaldehyd) energetisch möglich sind. Bei Erhöhung der Acidität der Aufschlusslösung wird die Eliminierung der γ -CH₂OH-Reste (unter Bildung des Zwischenprodukts **2'**, Schema 7a) zum vorherrschenden Mechanismus, während äquimolare Mengen der konkurrierenden Zwischenprodukte **2'** und **3–8** gebildet werden, wenn die phenolischen β -Ether-Modellverbindungen wässriger 0.2 M H₂SO₄-Lösung bei 150 °C über 2 h ausgesetzt werden.^[230]

Die In-situ-Bildung von Formaldehyd kann die Repolymerisation (Kondensation) von Ligninfragmenten fördern, was zu Diphenylmethan-Strukturen führt (siehe Abschnitt 3.4.4). Entscheidend ist, dass diese Nebenreaktion pH-abhängig ist.^[231] Die Repolymerisation erfolgt außerhalb des pH-Fensters von 2–7 mit raschen Raten. Möglicherweise spielt daher die durch Formaldehyd induzierte Repolymerisation von phenolischen Fragmenten als Repolymerisation



Schema 7. a) Reaktionswege (auf Basis des Acidolyseverfahrens) für die säurekatalysierte Depolymerisation bzw. den säurekatalysierten Abbau von Lignin unter Bedingungen des Organosolv-Auflusses über Hibbert-Ketone als Zwischenprodukte.^[205,228] b) Graphische Darstellung der gemessenen Konzentrationen insgesamt und der Konzentrationen der einzelnen Spezies entlang des Acidolysewegs von Lignin aus gemahlenem Kiefernholz als Funktion der Reaktionszeit. Zur besseren Übersicht sind im Schema nur die G-Bausteine dargestellt.

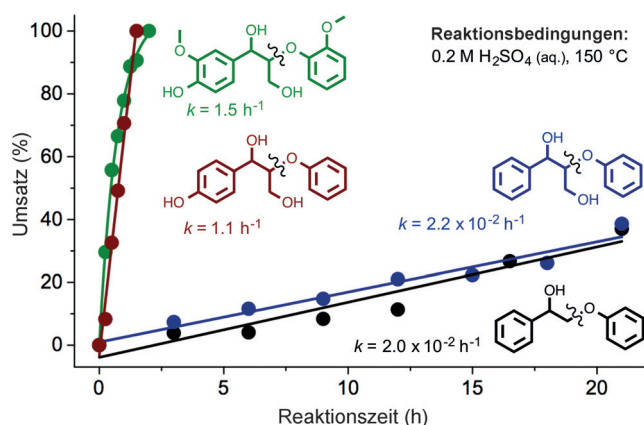


Abbildung 6. Diagramm der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der Spaltung der β -O-4-Bindung phenolischer und nichtphenolischer Modellverbindungen, unter den Bedingungen einer wässrigen 0.2 M H_2SO_4 -Lösung und einer Temperatur von 150 °C. Abdruck mit Genehmigung aus ACS Sustain. Chem. Eng. **2014**, 2, 472–485.^[230] Copyright 2014 American Chemical Society.

onsweg bei säurekatalysierten Organosolv-Verfahren unter relativ milden Bedingungen eine weniger bedeutende Rolle, im Vergleich zum Kraftzellstoffverfahren, Natronverfahren oder zu basekatalysierten Organosolv-Verfahren. Der experimentelle Nachweis, der diese Annahme stützt, steht allerdings noch aus.

Wichtig ist, dass die Verbindung **3** in Schema 7 zu einer Klasse von Verbindungen gehört, die als Hibbert-Ketone bezeichnet werden. Die Zwischenprodukte **4–8** werden durch Tautomerisierung und Hydridübertragung gebildet. Durch Tautomerisierung von **3** kann außerdem die Ketogruppe in eine γ -Aldehydgruppe überführt werden. Die Koexistenz all dieser Spezies in unterschiedlichen Gleichgewichtskonzentrationen führt zu einer wesentlich höheren Komplexität des Systems, was die Aufklärung von Depolymerisations- oder Repolymerisationsprozessen anbelangt.^[232]

Bei der Betrachtung des in Schema 7 dargestellten Reaktionsnetzwerks der säurekatalysierten Depolymerisation im Organosolv-Aufschluss zeigt sich, dass die Summe der aus der Spaltung von β -Ether-Strukturmotiven abgeleiteten Produkte (Schema 7b) nach etwas mehr als einer Stunde ein Maximum erreicht, wonach die Konzentration stetig abnimmt. Das Verschwinden spezifischer phenolischer Monomere stellt ein grundlegendes und wiederkehrendes Problem für die laborübergreifende Reproduzierbarkeit von Acidolyse-Experimenten dar.^[32,229] Die Dauer des Acidolysevorgangs sollte wegen der Variabilität der Ligninzusammensetzung hinsichtlich der H-, G- und S-Bausteine Probe für Probe optimiert werden. Diese Zwischenprodukte werden infolge von Kondensationsreaktionen unter Einbindung der Hibbert-Ketone verbraucht. Beim Holzaufschluss kann die Kondensation von Ligninfragmenten entweder mit Lignin, das noch in der Lignocellulosematrix immobilisiert ist, oder in Lösung mit den vom Pflanzengewebe abgelösten Ligninfragmenten erfolgen. Demzufolge werden derartige Kondensationsprozesse in lignocellulosehaltigen Einsatzmaterialien die Delignifizierung behindern.

Kürzlich wurde nachgewiesen, dass durch Umwandlung von Hibbert-Ketonen in der Anfangsphase über eine durch Raney-Nickel katalysierte Wasserstoffübertragungsreaktion (mit 2-Propanol als Wasserstoffdonor und Lösungsmittel) die Repolymerisationsprozesse im Wesentlichen unterdrückt werden.^[198,233] Als Folge davon wurde der Ligninstrom nicht in fester Form, sondern als viskoses Öl erhalten. Derartige Wasserstoffübertragungsreaktionen werden in Abschnitt 2.7 behandelt. Unlängst wurde durch Schützen der als Zwischenprodukt gebildeten Aldehyde als Acetale (mit einem 1,2-Diol, z. B. Ethylenglykol, als Schutzgruppe) bestätigt, wie wichtig die Stabilisierung dieser Zwischenprodukte für die Erzielung verbesserter Ausbeuten an Monoaromaten ist (anhand der Acidolyse von Dioxosolv-Lignin aus Nussbaumholz unter Verwendung von Trifluormethansulfonsäure als Katalysator, für weiteren Details siehe Abschnitt 3.3.3).^[234] Diese beiden Belege zeigen, dass der Aufschluss der lignocellulosehaltigen Biomasse und die Erschließung von Lignin wechselseitig von einem tieferen Verständnis der komplexen Chemie der Organosolv-Verfahren und dem Abfang bzw. der Passivierung reaktiver Zwischenprodukte profitieren. Neben der Reaktivität der Ligninfraktion werden Hemicellulosen in säurekatalysierten Organosolv-Verfahren in unterschiedlichem Ausmaß hydrolysiert. Gewöhnlich genügt die Entfernung des organischen Lösungsmittels durch Destillation unter vermindertem Druck, um die Abscheidung wasserunlöslicher Ligninfragmente zu bewirken, während Hemicellulosezucker und Oligomere in der wässrigen Lösung gelöst bleiben.^[223] Allerdings ist das Abdestillieren des organischen Lösungsmittels grundsätzlich ein energieintensiver Schritt.^[224,235] Das „Organocat“-Verfahren scheint diese Einschränkung zu überwinden; bei diesem Verfahren beginnt der Aufschluss von Lignocellulose mit der durch Oxal- bzw. Ameisensäure katalysierten Hüllenablösung von Lignin und Hemicellulosen in einem zweiphasigen System aus 2-Methyltetrahydrofuran und Wasser.^[236,237] Dadurch werden Lignin- und Hemicellulosefragmente entweder sofort oder nach Freisetzung aus der Lignocellulosematrix in die organische und die wässrige Phase verteilt. Auf diese Weise kann die Cellulose als blassgelber Feststoff isoliert werden.^[236,237]

Organosolv-Verfahren können auch ohne Zugabe einer Säure mit guten Delignifizierungsergebnissen durchgeführt werden (siehe Abbildung 3).^[212,238,239] Bei diesen Verfahren reicht die Deacetylierung von Hemicellulosen aus, um eine Senkung des pH-Wertes von 7 auf etwa 4 zu bewirken, wodurch die säurekatalysierte Solvolysen der instabilsten β -Ether-Bindungen eingeleitet wird.^[198] Der Anteil der als Acetylgruppen vorliegenden Hemicellulose-Hydroxyreste beträgt in Weichhölzern etwa 1 %, während er in Harthölzern und mehrjährigen Gräsern zwischen 3 und 6 % liegt. Aufgrund der In-situ-Bildung von Essigsäure kann der Prozess als autokatalytisch angesehen werden.^[239] Wichtig ist, dass Lignin unter annähernd pH-neutralen Bedingungen über radikalische Reaktionen Solvolysen erfahren kann, zusätzlich zu säurekatalysierten Umwandlungen.^[240]

Es wird oft vorausgesetzt, dass Organosolv-Verfahren ohne Säurezugabe technische Lignine liefern, bei denen der Großteil der natürlichen β -Ether-Verknüpfungen bestehen

bleibt.^[241] In diesem Zusammenhang war in der chemischen Literatur, die von den 1960er Jahren bis Mitte der 1990er Jahre veröffentlicht wurde, angenommen worden, dass die Spaltung acyclischer α -O-4-Bindungen die vorrangige Erklärung für die solvolytische Freisetzung von Ligninfragmenten ist.^[212, 228, 238, 242] Es ist jedoch wichtig, diese Annahmen unter Berücksichtigung des jetzigen Verständnisses, dass Bindungsmotive mit α -O-4-Verknüpfung cyclisch und meistens mit Phenylcumaran- und Dibenzodioxocin-Bindungsmotiven verknüpft sind, wieder aufzugreifen.^[31, 155] Folglich sollte die Spaltung ungewöhnlicher oder sogar nicht vorhandener acyclischer α -O-4-Bindungen nur einen minimalen Beitrag zur Depolymerisation von Lignin leisten. Insbesondere die vollständige Spaltung von Bindungsmotiven mit α -O-4-Verknüpfung sollte die gleichzeitige Spaltung mehrerer anderer noch stabilerer Strukturelemente einschließen, damit eine Depolymerisation erfolgt. So ist die Depolymerisation bei Phenylcumaran-Bindungsmotiven nur wirksam, wenn sowohl die α -O-4-Bindung (BDE: 50–56 kcal mol⁻¹)^[180] als auch die C _{α} -C _{β} -Bindung (BDE: 54–63 kcal mol⁻¹)^[180] gespalten werden. Die Fragmentierung von Lignin an Dibenzodioxocin-Bindungsmotiven infolge der Spaltung von α -O-4- und β -O-4-Bindungen wird zu einer geringeren Ligninverzweigung führen (ohne erneute Kondensation). Außerdem erfordert die weitgehende Depolymerisation von Lignin an Dibenzodioxocin-Strukturmotiven auch die Spaltung der stabilen und schwer spaltbaren 5-5-Bindungen von Biphenyl-Strukturen (Schema 5), die wahrscheinlich nach Behandlung unter den relativ milden Bedingungen eines Organosolv-Verfahrens mit oder ohne saure Katalysatoren bestehen bleiben.

Üblicherweise kann der Anteil von β -O-4-Bindungen mit Analyseverfahren beurteilt werden, die auf chemischem Abbau beruhen (z.B. Acidolyse, Thioacidolyse, DFRC („derivatization followed by reductive cleavage“) und einige andere).^[32, 229] Allerdings gibt es nur wenige Vergleichsdaten bezüglich der Anteile von β -O-4-Bindungen, die im Anschluss an verschiedene Organosolv-Verfahren in den Ligninströmen verbleiben. In einem eigenständigen Bericht zur β -Ether-Spaltung in einem Organosolv-Verfahren mit Säurezugabe wurde gefunden, dass die Häufigkeit der im isolierten Lignin noch vorhandenen β -Ether in Übereinstimmung mit dem Delignifizierungsgrad deutlich abnimmt (vgl. Abbildung 4b, Kraftlignin). Bei einer Delignifizierung von 90 % betrug die Häufigkeit von β -Ether-Bindungen im isolierten Lignin nur noch ein Viertel des ursprünglichen Wertes und nähert sich damit den Werten für bestimmte Ligninströme aus dem Kraftzellstoffverfahren (in der Endphase der Delignifizierung) an, wobei aus den Acidolyseprodukten geschlossen werden kann, dass nur 10–15 % der Bindungsmotive β -Ether sind.^[190]

Wie in Abschnitt 3.2 ausführlicher beschrieben, wird die bei der Depolymerisation von Lignin erzielte Ausbeute an Monomeren oft direkt mit der Häufigkeit von β -Ether-Bindungen im Ligninstrom in Beziehung gesetzt. In Anbetracht dessen, dass die in den isolierten technischen Ligninen verbleibenden β -O-4-Bindungen (wahrscheinlich) die Bindungsmotive sind, die am reaktivsten gegenüber Depolymerisation sind, und dass einige Organosolv-Lignine Anteile

dieser Bindungen aufweisen, die mit Kraftligninen vergleichbar sind, ist die pauschale Behauptung, dass Organosolv-Lignine prinzipiell leichter zu depolymerisieren sind als aus dem Kraftzellstoffverfahren abgeleitete Ligninströme, eine falsche Verallgemeinerung. Daher ist die Kenntnis des Schweregrades des Organosolv-Verfahrens entscheidend (siehe Abbildung 3). Wenn die Erschließung von Lignin tragfähig ist, kann letztendlich eine technisch-wirtschaftliche Modellierung sinnvoll sein, um zu ermitteln, ob der zusätzliche Nutzen der Erhaltung von β -Ethern im Lignin sogar eine etwas geringere Zuckerausbeute aufwiegen kann, d. h., ob das Verfahren bezüglich des Wertes aller Produkte besser ausbalanciert werden kann. Mit der gleichen Umsicht sollte bei ligninreichen Rückständen, die aus der enzymatischen Verzuckerung von vorbehandelten lignocellulosehaltigen Einsatzmaterialien erhalten werden, vorgegangen werden. Die chemische Beschaffenheit dieser Lignine wird stark vom Schweregrad des Vorbehandlungsverfahrens abhängen, das durchgeführt wird, um die enzymatische Verzuckerung zu ermöglichen (z.B. Zugabe von Säuren oder Basen, Temperatur oder Behandlungsdauer). Deshalb ist es nicht möglich, allgemeine Aussagen zur Reaktivität derartiger Ligninströme zu treffen, ohne jeden Ligninstrom mittels HSQC-NMR-Spektroskopie und Verfahren zum chemischen Abbau detailliert und gründlich zu analysieren.

2.6.3. Andere Aufschlussverfahren, die auf Säurekatalyse basieren

Neben den gängigen Zellstoff- und Aufschlussverfahren (z.B. Kraftzellstoffverfahren und Organosolv-Verfahren), die oben ausführlicher beschrieben wurden, richtete sich das Augenmerk der Forschung in den letzten Jahren auf neuartige Aufschlussverfahren.^[201] Derartige Verfahren zielen typischerweise auf die Isolierung von reiner Cellulose durch kontrollierte und schonende Delignifizierung für die anschließende Depolymerisation zu Glucose ab (Verzuckerung), oder die Verzuckerung erfolgt direkt, sodass keine Enzyme benötigt werden. Im Gegensatz zum Kraftzellstoffverfahren und zu einigen Organosolv-Verfahren, in denen die Biomasse harschen, energieintensiven Bedingungen ausgesetzt wird und Abfallströme erzeugt werden, liefern diese neuen Verfahren ohne Einsatz von teuren und nicht wiederverwendbaren Polysaccharidasen als Enzyme bei niedrigen Temperaturen (100–180 °C) hohe Ausbeuten an Zuckermomeren bzw. -dimeren.^[201]

Kürzlich wurde die Abtrennung von Pentose- und Hexosezuckern aus einem Biomasse-Festbett (Maisstroh, Ahornholz, Weihrauchkiefernholz) unter Nutzung der fördernden Wirkung von γ -Valerolacton (GVL) für die schonende Säurehydrolyse in wässriger Lösung demonstriert.^[243–246] Die unter unterschiedlichen Bedingungen erzielte hohe Selektivität gegenüber verschiedenen Zuckern wurde auf die leichtere Hydrolyse von Hemicellulosen im Vergleich zu Cellulose zurückgeführt. Durch Anwendung eines Temperaturgradienten bei der säurekatalysierten Durchflussreaktion wurden Hemicellulosen in einer Anfangsfraction (ca. 150–180 °C) und Cellulose in einer nachfolgenden Fraction (180–220 °C) hydrolysiert und isoliert, was die Abtrennung von Xylose (als wichtigsten monomeren

Zucker) und Glucose (aus Cellulose) ermöglichte. Die Entfernung von GVL (z. B. durch Phasentrennung nach Zuführung von flüssigem CO_2 oder NaCl) ergab einen Zuckerstrom, der bis zu einer Konzentration von 127 g L^{-1} aufkonzentriert war (d. h. 65–85 % der höchsten durch enzymatische Hydrolyse erzielten Konzentrationen).^[247] In diesem Verfahren wird außerdem die Ligninfraction depolymerisiert und kann gesondert abgetrennt werden. Wie mittels zweidimensionaler HSQC-NMR-Spektroskopie bestimmt, zeigt dieser Ligninstrom ähnliche Strukturmerkmale wie analysenreine Lignine aufgrund der relativ milden Bedingungen bei der Extraktion (120°C , 30 min, Gemisch aus GVL und H_2O : 80:20 w/w). Als Beispiel für die Aufwertung von Lignin wurde ein Verfahren zur zweistufigen Hydrogenolyse (erste Stufe: 10 % Lignin, 80 % THF, 8,5 % H_3PO_4 und 1,5 % H_2O bei 150°C ; zweite Stufe: Ersetzen des Lösungsmittels durch Heptan und Erhöhen der Temperatur auf 250°C) über einem Ru/C-Katalysator in einer H_2 -Atmosphäre beschrieben. Bis zu 48 % des Kohlenstoffs des Ausgangslignins konnten in Monoaromate umgewandelt werden, die danach in eine Heptanlösung extrahiert werden konnten, wobei Methanol als Kappungsmittel unter Bildung von Carboxylateestern fungierte.^[246]

Auch die lösungsmittelfreie, mechanokatalytische Depolymerisation von Polysacchariden ausgehend entweder von Cellulose oder von roher lignocellulosehaltiger Biomasse wurde untersucht.^[248–254] Hierbei liefert die mechanokatalytische Behandlung eine wasserlösliche depolymerisierte Lignocellulose. Die Verzuckerung der wasserlöslichen Produkte erbringt hohe Zuckerausbeuten (z. B. 88–92 % Glucose, 3,5–8 % Cellobiose, 93–98 % Xylose bezüglich der Glucan- bzw. Xylanfraktion) und führt zur Fällung der Ligninfraktion als schwefelfreier Feststoff.^[248–250, 252–254] Die durch Mechanokatalyse unterschiedlicher Biomassearten (Kiefernholz, Buchenholz, Zuckerrohrbagasse) isolierten Ligninfraktionen ähneln stark den in Organosolv-Verfahren erhaltenen Ligninen, wie durch HSQC-NMR-Analyse ermittelt wurde.^[249] Obwohl mechanokatalytische Verfahren üblicherweise mit hohen Energiekosten des Mahlens mit der Kugelmühle verbunden sind, verringert sich der Energiebedarf pro kg Biomasse nach der Übertragung vom 1-g-Maßstab in den 1-kg-Maßstab deutlich, womit sich dieses Verfahren sowohl in energetischer als auch in ökonomischer Hinsicht eignen könnte.^[253]

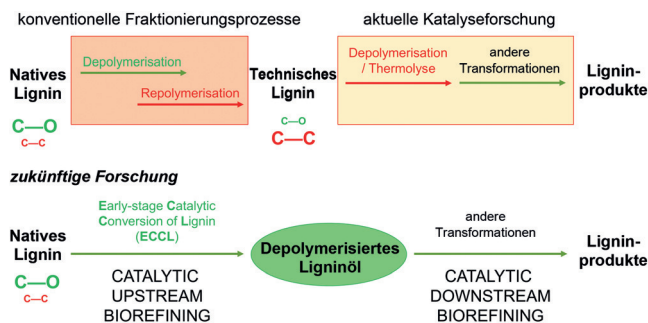
Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung protischer ionischer Flüssigkeiten (ILs, ionic liquids) als ein („katalytisches“) Lösungsmittel, die zu einer weiteren Variante des Organosolv-Verfahrens führt, die als Ionosolv-Verfahren bezeichnet wird.^[255–261] Da Cellulose nicht löslich in den neuen protischen ILs ist, hebt sich dieses Verfahren deutlich von den bisherigen Verfahren zur säurekatalysierten Depolymerisation von Cellulose in Dialkylimidazolium-ILs ab.^[262–267] Entsprechend wirkt das saure Lösungsmittel spezifisch an Lignin und Hemicellulose. Die Delignifizierung der lignocellulosehaltigen Biomasse (*Miscanthus giganteus*) wird bei 120°C durch die Spaltung von β -Ether-Bindungen realisiert,^[268] wobei als Lösungsmittel beispielsweise 1-Butylimidazoliumhydrogensulfat oder Triethylammoniumhydrogensulfat eingesetzt wird.^[255–261] Die Ligninfraktion löst sich in diesen ILs

und kann durch die Zugabe von Wasser abgeschieden werden. Bei Anwendung dieses Verfahrens ist es möglich, die ILs für aufeinanderfolgende Fraktionierungszyklen zurückzugewinnen. Die wirksame Anwendung von ILs für die Erschließung von Biomasse wurde bisher (neben anderen Gründen) durch die hohen Kosten von IL-Vorstufen und der Synthese, den derivatisierenden Charakter der ILs und die Schwierigkeiten bei der Abtrennung und Rückgewinnung der ILs verhindert.^[256, 269–271] Die Produktkosten für Triethylammoniumhydrogensulfat nähern sich jedoch denen von herkömmlichen organischen Lösungsmitteln, außerdem kann es im Verfahren zurückgewonnen werden.^[259] Darüber hinaus können durch Filtration Cellulosefasern problemlos gewonnen werden, da Cellulose nicht löslich in diesen ILs ist.

2.7. Katalytische Umwandlung von Lignin in der Anfangsphase als Strategie für den Aufschluss von Biomasse

Die katalytische Umwandlung von Lignin in der Anfangsphase (ECCL) oder „Lignin-first“-Strategie bildet das Rückgrat der neuen Technologien für die Verwertung von Lignin. Die ECCL umfasst die gleichzeitige Extraktion und katalytische Umwandlung der aus der Pflanzenbiomasse freigesetzten Ligninfragmente in einem Eintopfverfahren. Bei Anwendung der heterogenen Katalyse bei der Fraktionierung von Lignocellulose kann sich der Weg, der für Lignin in derzeitigen Bioraffineriemodellen in Betracht gezogen wird, vollkommen verändern.^[201, 272] Wie in Schema 8 veranschaulicht, widmet sich die aktuelle Forschung zur Verwendung von Lignin hauptsächlich der Depolymerisation von (repolymerisierten) Ligninabfällen, die zwangsläufig beim Holzaufschluss (Kraftlignin und Lignosulfonate) oder bei der Herstellung von Cellulose-Ethanol erzeugt werden, und der katalytischen Aufwertung der gebildeten niedermolekularen Produkte des Ligninabbaus. Auffallend ist, dass die neu aufkommenden Verfahren auf Basis der ECCL nicht in der ineffizienten Abfolge von Depolymerisation (Spaltung schwacher C-O-Bindungen), Repolymerisation (Bildung stabiler C-C-Bindungen) und Depolymerisation (Spaltung der im vorhergehenden Schritt gebildeten C-C-Bindungen) ablaufen.

Wie zuvor hinsichtlich der Reaktivität von Ligninen sowohl im Kraftzellstoffverfahren als auch in Organosolv-



Schema 8. Prozessketten der Verwertung von Lignin, das in herkömmlichen Aufschlussverfahren oder in neu aufkommenden Verfahren der vorgeschalteten katalytischen Bioraffination auf ECCL-Basis isoliert wurde.

Verfahren beschrieben, stellen β -Ether-Bindungen das Hauptziel bei der Depolymerisation von nativen Ligninen dar. Die Forschung und Entwicklung zu Verfahren der vorgeschalteten katalytischen Bioraffination auf Basis der ECCL konzentrierte sich auf die chemische Reduktion von Ligninfragmenten nach ihrer Ablösung von der Lignocellulosematrix. Derartige Verfahren liefern typischerweise einen aromatenreichen, von Lignin abgeleiteten Strom (wobei die reaktivsten funktionellen Gruppen durch katalytische Reduktion deaktiviert wurden, z.B. Umwandlung von Aldehyd-Zwischenprodukten in Alkohole und Hydrodesoxygenierung von Ketogruppen zu Methylengruppen) und einen Holocellulosestrom, in Form von zwei beständigen und leicht trennbaren Fraktionen.^[198] Die vorherrschenden Methoden für eine derartige vorgeschaltete katalytische Behandlung von Lignin unter milden Bedingungen sind Hydrierungs- und Desoxygenierungsreaktionen, entweder mit einem Edelmetall/Träger-Katalysator^[273–280] oder mit kostengünstigen Nickelkatalysatoren (insbesondere Raney-Nickel).^[198, 281, 282]

Die mit Birkenholzsägemehl durchgeführte ECCL (Ru/C-Katalysator, H_2 -Druck von 3 MPa, 250 °C) wurde als Methode zur Einstellung des Anteils von funktionellen Alkoholgruppen in Ligninölen untersucht. Die Kohlenhydratfraktion wird als Zellstoff zurückgehalten, die für die weitere Aufwertung nützlich ist, während die Ligninfraktion, die bis zu 50 % des Ausgangskohlenstoffs in Form von Monoaromaten enthält, getrennt als aromatenreiches Öl gesammelt wird.^[276] Auch die synergistische Nutzung von Pd/C und Zn^{II} (bei einem H_2 -Druck von 3.8 MPa und einer Temperatur von 225 °C) wurde als wirksame Methode zur Depolymerisation von gentechnisch verändertem Pappelholzlignin (reich an S-Bausteinen) aufgezeigt, wobei 95 % der Kohlenhydratfraktion zurückgehalten wurden.^[278] Die Erhöhung des Anteils von S-Bausteinen in der Ligninstruktur führte unter relativ milden Bedingungen zu einem höheren Anteil spaltbarer Bindungen und dementsprechend zu einer höheren Ausbeute an monomeren aromatischen Verbindungen, was auch im Ru/C-System beobachtet wurde.^[277, 278] Es wurden drei Gründe für dieses Ergebnis postuliert: 1) Lignine mit einem höheren Anteil von S-Bausteinen enthalten einen höheren Anteil von β -Ethern. 2) Die hohe Konzentration an S-Bausteinen minimiert die erneute Kondensation von Lignin, aufgrund fehlender unsubstituierter Positionen in *ortho*-Stellung zur phenolischen Hydroxygruppe am Syringyl-Baustein. 3) Die relative Knappheit des G-Bausteins führt zu einer verringerten Komplexität der kondensierten Strukturen im Lignin. Es könnte sich auch eine geringere Verknüpfung der Biopolymere untereinander in der Lignocellulosematrix ergeben, da vorgeschlagen wurde, dass der G-Baustein stärker zur Vernetzung mit Hemicellulosen neigt.^[283] Die katalytische Delignifizierung von Holz mit einem hohen Anteil an S-Baustein ist ein Paradebeispiel für das Potenzial der Kombination von Gentechnik und vorgeschalteter Bioraffination auf Basis der ECCL.

Obwohl molekulares Wasserstoff die günstigste Quelle für Wasserstoff-Reduktionsäquivalente ist, stellt die Anwendung von gasförmigem molekularem Wasserstoff (H_2) für die Hydrierung bestimmte Anforderungen an das Verfahren (z.B. bezüglich der Reaktorwandmaterialien, Feststoffzu-

führungssysteme und Sicherheitsvorkehrungen). Diese Einschränkungen können durch Verwendung eines Lösungsmittels, das stattdessen eine Wasserstoffübertragungsreaktion eingehen kann, z.B. sekundäre Alkohole^[198, 281–282] oder Ameisensäure,^[273, 274, 279] umgangen werden. Derartige Strategien unter Nutzung der Wasserstoffübertragung wurden als wirksame Methoden zur vorgeschalteten Behandlung von lignocellulosehaltigen Materialien unter milderen Bedingungen (180–200 °C, autogener Druck)^[233, 284, 285] als die vorher erwähnten Verfahren aufgezeigt.

Um das ökonomische Potenzial einer keine unnötigen Abfallströme erzeugenden Lignocellulose-Bioraffinerie voll auszuschöpfen, ist es wichtig, auch die Holocellulosefraktion zu erschließen. Der Abbau von Lignin kann eine feste Kohlenhydratfraktion als Zellstoff liefern, die entweder für die vollständige enzymatische Hydrolyse zu Zuckermolekülen oder für die Papierherstellung geeignet ist (Abbildung 7).^[198, 275–278, 282] Die Abtrennung des Katalysators ist wichtig, um die Verunreinigung der nachgelagerten Produkte,



Abbildung 7. Holocellulosefraktionen, die aus zwei unterschiedlichen vorgeschalteten nickelkatalysierten Verfahren abgeleitet sind: A) durch Raney-Ni katalysierte Entfernung von Lignin aus Pappelholzspänen (der Zellstoff ist für die weitere nachgeschaltete Behandlung geeignet).^[198] B) Ni/C-katalysierte Entfernung von Lignin aus Birkenholzsägemehl (der Zellstoff ist nicht für die enzymatische Hydrolyse geeignet).^[281] Abdruck von (A) mit Genehmigung aus *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 8634–8639; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 8778–8783. Copyright 2014 John Wiley and Sons. Abdruck von (B) mit Genehmigung aus *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 994–1007. Copyright 2013 Royal Society of Chemistry.

die sich von den beiden Strömen ableiten, zu vermeiden. Außerdem sollte der Katalysator aufgrund der hohen Wahrscheinlichkeit der Vergiftung durch Spurenbestandteile im lignocellulosehaltigen Einsatzmaterial relativ kostengünstig sein. Kürzlich durchgeführte Untersuchungen konzentrierten sich auf die Verwendung von Raney-Nickel als magnetischer Katalysator.^[198, 282] Diese Eigenschaft ermöglicht die leichte Abtrennung des Katalysators sowohl aus dem Ligninölstrom als auch aus dem Holocellulosestrom. Holocellulosefeststoffe werden als überwiegend katalysatorfreie Feststoffe erhalten, die für eine weitere nachgeschaltete Behandlung sehr gut geeignet sind (Abbildung 7, Aufnahme A).

Die Flüssigphasenextraktion von Lignin aus Birkenholzsägemehl in alkoholischen Lösungen unter Einsatz eines Ni/C-Katalysators wurde beschrieben. Allerdings konnte die gewonnene Cellulosefraktion nicht vollständig vom magnetischen Katalysator getrennt werden (Abbildung 7, Aufnah-

me B).^[281] Außerdem wurden bei der Charakterisierung der aus Birkenholz extrahierten Ligninfraktion durch GC-Analyse nur drei Produkte identifiziert.^[281] Unlängst wurde dieses Verfahren von einer anderen Forschungsgruppe wieder aufgegriffen,^[286] die feststellte, dass das Produktgemisch komplexer ist als vorher berichtet wurde. Darüber hinaus wurde demonstriert, dass das Produktspektrum und die Ausbeute stark von der Katalysatormenge sowie von der Art und Herkunft der Biomasse abhängen.^[286]

Wie in den nächsten Abschnitten erörtert wird, sind üblicherweise hohe Temperaturen (300–450°C) und höhere H₂-Drücke (im MPa-Bereich) erforderlich, um in heterogen katalysierten Verfahren die C-C-Bindungen in technischen Ligninen zur Bildung niedermolekularer Produkte zu spalten.^[287,288] Umgekehrt profitieren Verfahren auf Basis der ECCL von der an sich hohen Reaktivität nativer Lignine im Vergleich zu kondensierten und somit abbaubeständigen technischen Ligninen. So werden durch die ECCL aus den solvolytisch freigesetzten Ligninfragmenten direkt Monophenole und kleine Oligomere gebildet (M_w : 100–400 Da).^[198,277,278] Insbesondere spielen die aus Hemicellulose durch solvolytische Prozesse freigesetzten Zucker auch eine wichtige Rolle bei der Katalysatoraktivität und -selektivität und haben damit erhebliche Auswirkungen auf die Produktverteilung des ECCL, wie kürzlich für das Verfahren unter Verwendung von Raney-Nickel als Katalysator für Wasserstoffübertragungsreaktionen aufgezeigt wurde.^[426] Außerdem können die erhaltenen Ligninölprodukte unter relativ milden Bedingungen, die denen bei der Umwandlung von phenolischen Modellverbindungen von Lignin und von Pyrolyseöl ähneln, aufgewertet werden.^[289–292] Somit ist klar, dass Strategien auf Basis der ECCL vielversprechend für die zukünftige Ligninforschung sind.

3. Nachgeschaltete katalytische Behandlung von isoliertem Lignin

3.1. Betrachtungen zur Wirtschaftlichkeit

Bei Berücksichtigung zukünftiger Anwendungen von isolierten Ligninströmen, ist die Menge an Lignin, die solch eine Anwendung aufnehmen kann, von grundlegender Bedeutung. Wenn das Angebot die Nachfrage weit übersteigt, wird das große Überangebot logischerweise starken Druck auf den Marktpreis ausüben, was wiederum die Rentabilität des aufwendigen Prozesses der Verwertung von Lignin gefährden kann. Der Glycerinmarkt kann als Beispiel für die mit einem deutlichen Überangebot verbundenen Nachteile dienen. So sanken die Preise von gereinigtem Glycerin und Rohglycerin nach der weltweiten Anwendung der Umesterung von Fettsäuren für die Biodieselproduktion um 50 % bzw. 80 %.^[293]

Seit langem hat man erkannt, dass sowohl „geringwertige“ Anwendungen in großem Umfang als auch „hochwertige“ Anwendungen in geringem Umfang benötigt werden, um den vollen ökonomischen Nutzen isolierter technischer Lignine zu erzielen.^[294,295] Ursprünglich wurden von Glasser vor über 30 Jahren sieben Kategorien für von Lignin abgeleitete

Mehrwertprodukte vorgeschlagen, die bis heute relevant sind: 1) Ölfeldchemikalien, 2) Agrochemikalien, 3) Extender in Asphalten, 4) Ruße, 5) Klebstoffe, 6) technische Kunststoffe und 7) Spezialdispergiermittel.^[294]

Derzeit werden jährlich mehr als 130 Millionen Tonnen Lignin in der Zellstoff- und Papierindustrie freigesetzt, wovon gegenwärtig jedoch nur ein sehr geringer Anteil isoliert wird und verfügbar ist.^[295] Diese Menge kann noch erheblich höher ausfallen, wenn die Bioraffination zur Herstellung von Kraftstoffen mit eingerechnet wird. Beispielsweise werden in einem Bioraffinerieverfahren, in dem Ethanol aus Maisstroh hergestellt wird, ca. 0,5–1,5 kg Lignin pro kg Ethanol freigesetzt.^[296] Unter Berücksichtigung dessen, dass etwa 40 % des ligninreichen Rückstands genügen würden, um den Wärme- und Strombedarf der Bioethanolproduktion zu decken (einschließlich der Vorbehandlung der Biomasse und der Ethanoldestillation), wird deutlich, dass durch die bei der Herstellung von Cellulose-Ethanol freigesetzten Lignine die bereits enorme Menge an unzureichend genutzten (und manchmal auch isolierten) technischen Ligninen aus Kraftstofffabriken noch mehr vergrößert wird.

Für Vanillin, die momentan einzige Chemikalie, die aus Lignin durch Oxidation von Lignosulfonaten industriell hergestellt wird, beträgt die Marktmenge etwa 20 000 Tonnen (Tabelle 4).^[297,298] Über 90 % des heute verwendeten synthetischen Vanillins sind von Mineralölen abgeleitet, somit hat von Lignin abgeleitetes Vanillin ein Wachstumspotenzial, das bezüglich Aroma und Geschmack gegenüber aus Erdöl hergestellten, von Guajacol abgeleitetem Vanillin bevorzugt wird. Allerdings reicht die begrenzte Gesamtmarktmenge nicht aus, um den gesamten Ligninausstoß aus Bioraffinerien aufzunehmen. Demgegenüber wird Phenol in einer jährlichen Menge von etwa 8 Millionen Tonnen hergestellt, während pro Jahr 80 Millionen Tonnen des Gemisches aus Benzol, Toluol und Xylen (BTX-Aromaten, Vorstufen für die meisten petrochemisch hergestellten Aromaten) produziert werden (Tabelle 4).^[299] Diese Märkte haben das Potenzial, einen ausreichend großen Anteil des in der Zellstoff- und Papierindustrie und der Kraftstoffherstellung freigesetzten Lignins zu nutzen, damit sich die breitere Ligninverwertung lohnt.

Mögliche Ansätze zur Herstellung von Mehrwertprodukten aus Lignin können grob in drei Unterkategorien aufgeteilt werden: 1) direkte Verwendung oder als Vorstufe für Materialanwendungen; 2) Verwendung als Ausgangsmaterial für „Drop-in“-Kraftstoffe; 3) Verwendung als Rohstoff für Grundchemikalien oder hochveredelte Chemikalien. Unter Berücksichtigung der Materialverwendung müssen die makroskopischen oder mikroskopischen Eigenschaften des Gemisches aus (technischen) Ligninen ohne wesentliche Behandlung akzeptabel sein, obwohl einige Modifizierungen durch physikalische oder chemische Behandlung erreicht werden können. Wenn auch die Eigenschaften von technischem Lignin hierbei die Zahl der möglichen Anwendungen einschränken, ist andererseits keine weitere Polymerisation erforderlich und die Behandlung ist dann einfacher.

Die Verwendung von Lignin in Phenol-Formaldehyd-Harzen ist ein typisches Beispiel für diese Herangehensweise. Bis zu 50 % des Phenolgehaltes in diesem Material können durch Lignosulfonat, Kraftlignin oder Organosolv-Lignin

Tabelle 4: Vergleich verschiedener potenzieller Produkte aus Lignin bezüglich Marktmenge, Marktpreis und maximaler gravimetrischer Ausbeute, bezogen auf Lignin, wobei von einem linearen Polymer aus G-Bausteinen mit 196 g mol^{-1} ausgegangen wird. Obwohl die Marktpreise ständigen Schwankungen unterliegen, dienen die Werte trotzdem zum Vergleich der ungefähren Größenordnungen und Ausbeuten potenzieller Industriezweige unter Nutzung von Lignin. Es wird angenommen, dass der Restkohlenstoff für die Reformierung zu Wasserstoff eingesetzt wird.

Verbindung	Marktmenge [10^3 kg y^{-1}]	Marktpreis [\$ kg^{-1}] ^[a]	Max. theor. Ausbeute bezogen auf Lignin [Gew.-%]	Erzeugte H_2 -Menge [kg pro kg Produkt]	Erzeugte CO_2 -Menge [kg pro kg Produkt]
Benzol	80 000 000 (zusammen)	1.49	40 %	0.181	2.254
Toluol		1.38	47 %	0.088	1.433
Xylol		1.36	54 %	0.019	0.829
Phenol	8 000 000	1.54	48 %	0.172	1.871
Vanillin	ca. 20 000	10–15	78 %	0.066	0.579
4-Propylguajacol	keine	kein Markt (derzeit)	85 %	–0.036	0.000 ^[b]

[a] Die Preise für Benzol, Toluol, Xylol und Phenol sind US-Gulf-Preise (FOB) mit Stand vom 30.10.2012. Als Bezug dient der Ölpreis (WTI Future für die Lieferung im Dezember), der an diesem Datum 85.66 \$ betrug. [b] Ohne Kohlenstoffquellen, die für die Erzeugung von extern zugeführtem Wasserstoff benötigt werden.

ohne wesentliche Beeinträchtigung der Eigenschaften des Harzes ersetzt werden.^[300–302] In ähnlicher Weise kann Kraftlignin einer Oxypropylierung unterzogen und danach als Polyolkomponente bei der Herstellung von Polyurethan-Hartschäumen eingesetzt werden.^[303] Lignin kann außerdem als Ausgangsmaterial für hochwertige Kohlenstofffasern verwendet werden, die momentan fast ausschließlich aus Poly(acrylnitril) gefertigt werden.^[29] Obwohl diese Anwendung mit Problemen behaftet ist, die in Zusammenhang mit der Notwendigkeit des effektiven Schmelzspinnens der Vorstufe und der schnellen Umwandlung zu Kohlenstofffasern in der Karbonisierungs- bzw. Graphitierungsstufe stehen (was Lignine mit geringer Polydispersität erfordert), sind dennoch erhebliche Fortschritte auf diesem Gebiet zu verzeichnen.^[304] Eher ungewöhnliche Anwendungen umfassen den Einbau von Lignin in Membranen für die Wasseraufbereitung,^[305] die Verwendung als Verbundstoff in Batteriekathoden^[306] und den Einsatz als Ausgangsmaterial für die Synthese von hochporösem Kohlenstoff,^[307] der beispielsweise als Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien Anwendung finden kann.^[308] Für weitergehende Informationen zu Materialanwendungen von Ligninen wird der Leser auf neuere Übersichtsartikel verwiesen.^[28,309,310]

Die Kraftstoffproduktion aus Lignin erfordert die weitere Depolymerisation des technischen Lignins sowie die anschließende Aufwertung des phenolhaltigen Stroms. Lignin hat von den drei Hauptkomponenten der lignocellulosehaltigen Biomasse sowohl die höchste Energiedichte als auch den niedrigsten Sauerstoffgehalt, was es zu einem attraktiven Rohstoff für die Herstellung von flüssigen Kraftstoffen macht. Das vorrangige Ziel ist deshalb die Erzeugung einer relativ flüchtigen Fraktion mit verringertem Sauerstoffgehalt unter gleichzeitiger Aufrechterhaltung des Energieinhalts und unter Begrenzung der Wasserstoffmenge, die für die katalytische Aufwertung erforderlich ist. Interessanterweise muss keine vollständige Reduktion zu Alkanen erfolgen. Die Erforschung der Verbrennungseigenschaften von kleinen Molekülen, die sich von Lignin ableiten, deutet darauf hin, dass cyclische Alkylalkohole und oxidierte aromatische Verbindungen auch Anwendung als „Drop-in“-Kraftstoffe, ins-

besondere als Komponenten in Benzin- und Dieselmischungen, finden könnten.^[311–313] Eine derartige Anwendung befindet sich jedoch noch in der Entwicklung und erfordert weitere Optimierungen, um die Emission von Ruß und Abgasen zu minimieren.

Die katalytische Pyrolyse von Biomasse^[314–317] und die weitere katalytische Aufwertung der Pyrolyseöle^[19,318,319] wurden umfassend untersucht, wobei üblicherweise ein saurer Zeolith (z.B. H-USY und ZSM-5) als Katalysator eingesetzt wurde. Normalerweise wird eine große Katalysatormenge benötigt, somit ist die Beständigkeit des Katalysators von höchster Wichtigkeit. Eine Desaktivierung erfolgt durch eine beträchtliche Verkokung, die zum Blockieren der Poren und zum Umschließen der aktiven Stellen führt. Durch Abbrennen des Kokes und anschließende Säurebehandlung kann die Aktivität teilweise wiederhergestellt werden.^[320,321] Die Effizienz der katalytischen Pyrolyse von Lignin wird in der Regel nur in geringem Maße durch bestimmte strukturelle Eigenschaften des lignocellulosehaltigen Einsatzmaterials beeinflusst. Da der Schwerpunkt dieses Aufsatzes auf der kritischen Diskussion der Zusammenhänge zwischen der Struktur bzw. Bindung von Lignin und der Empfänglichkeit für die Erschließung mittels katalytischer Verfahren liegt, wird hier auf Verfahren der katalytischen Pyrolyse nicht näher eingegangen, und der Leser wird auf andere Übersichtsartikel verwiesen (Tabelle 1).

Durch katalytische Depolymerisation in der Flüssigphase kann eine größere Flexibilität hinsichtlich der Verwendung von Lignin als Ausgangsmaterial sowohl für Kraftstoffe als auch für Chemikalien erreicht werden. Da Lignin die einzige Hauptkomponente von lignocellulosehaltiger Biomasse ist, die aromatische Untereinheiten enthält, war die Herstellung von aromatischen Chemikalien oder Grundchemikalien von Anfang an ein naheliegender und attraktiver Weg zur Erschließung von Lignin (Tabelle 4). Es gibt mehrere potenzielle aromatische Zielverbindungen, die sich im Ausmaß der chemischen Verflechtung und (dementsprechend) im Produktionsvolumen unterscheiden. Die einfachsten Produkte sind Gemische von BTX-Aromaten, die wie vorher beschrieben wichtige Rohstoffe für eine Vielzahl von petro-

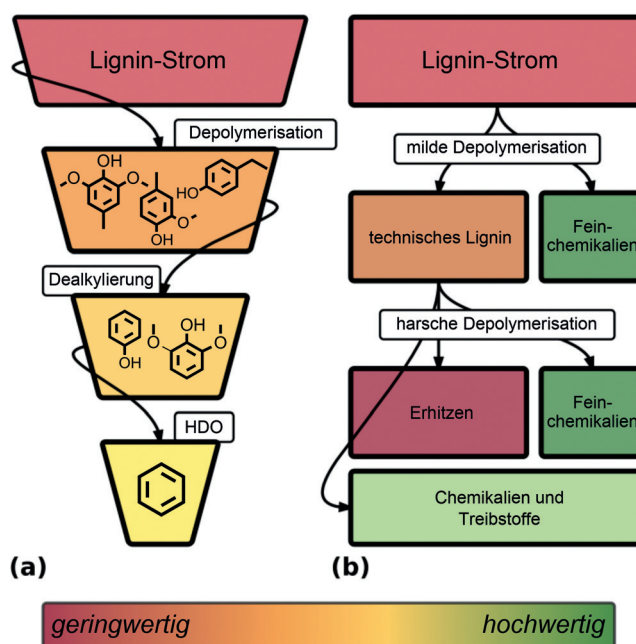
chemischen Verfahren mit einem großen Markt sind. Die vollständige Hydrodesoxygenierung von Ligninströmen zu BTX-Aromaten kann außerdem die Trennung der Produkte durch fraktionierte Destillation erleichtern, wie sie bei der Erdölraffination praktiziert wird.^[284] Trotz des Potenzials zur Aufnahme großer Mengen an technischem Lignin sind BTX-Aromaten möglicherweise nicht das beste Ziel der Aufwertung von Lignin zur Herstellung von Chemikalien. Im Interesse der Atomökonomie und Energieeffizienz^[322] sollten Verfahren mit vollständiger Hydrodesoxygenierung biogener Moleküle, die (aromatische) Kohlenwasserstoffe als Produkte liefern, die wieder oxidiert werden müssen, damit die gewünschten Endprodukte erhalten werden, nur in Ausnahmefällen als bevorzugter Weg in Betracht gezogen werden (also dann, wenn die Produkttrennung ermöglicht werden soll^[284] oder es keine andere Möglichkeit zur Herstellung einer gewünschten Chemikalie gibt).^[323] Zuvor wurde erkannt, dass redoxneutrale Reaktionen bei pflanzlichen Kohlenhydraten erstrebenswert sind, damit ihre hohe Funktionalität erhalten bleibt.^[322] Ähnliches sollte für die Erschließung von Ligninen gelten.

Bei der zu BTX-Aromaten führenden Strategie bleibt abzuwarten, ob attraktive Preise realisiert werden können. So betrug der Preis für Benzol 1.49 \$ pro kg (US-Gulf-Preis, FOB), während der Preis von hochreinem isolierten Lignin schätzungsweise, da schwierig zu ermitteln, bei 0.25–0.50 \$ pro kg lag.^[324] Wenn Lignin als lineares Polymer aus Guajacylglycerol (G-Baustein) mit einem Monomer-Molekulargewicht von 196 g mol⁻¹ angesehen wird, muss allerdings beachtet werden, dass die maximale gravimetrische Ausbeute an Toluol nur 40 % beträgt. Obwohl die restlichen 60 Gew.-% prinzipiell zur Bildung von (zumindest) Methanol genutzt werden können, senken die zusätzlichen Ausgaben, die mit „Opfer“-Reagentien (d. h. Wasserstoff und Schutzgruppen) und anderen betrieblichen Aufwendungen verbunden sind, die potenziellen Gewinnmargen.

Insbesondere können sowohl die Atomökonomie und Energieeffizienz als auch die Kostenwettbewerbsfähigkeit der Herstellung von Grundchemikalien aus Lignin verbessert werden, wenn höherwertige Chemikalien (z. B. Phenol, Kresole oder Adipinsäure) direkt aus Lignin erhalten werden können, womit die Notwendigkeit entfällt, diese Verbindungen aus dem Gemisch von BTX-Aromaten zu synthetisieren. Weiter oben in der Wertschöpfungskette zu besetzende Positionen sind Synthesestufen für pharmazeutische, agrochemische oder andere spezielle Anwendungen. So können derartige hochwertige Vorstufen in einem Umwandlungsverfahren unter zunächst milden Bedingungen anvisiert werden, bevor harschere Bedingungen zur Herstellung von geringwertigeren Grundchemikalien in größeren Mengen (z. B. BTX-Aromaten) angewendet werden. Bei allen Erörterungen zur Herstellung von Chemikalien ist zu berücksichtigen, dass die Preise von Grundchemikalien stark durch die aktuellen Ölpreise und die Ölpreisschwankungen beeinflusst werden. Demzufolge muss die wirtschaftliche Machbarkeit jedes Weges vom Lignin zur Chemikalie mit Blick auf diese Faktoren bewertet werden.

3.2. Verfahren der nachgeschalteten katalytischen Behandlung

Wie in den vorangegangenen Abschnitten erläutert, unterscheiden sich Ströme polymerer Lignine stark in ihrer chemischen Beschaffenheit. Bei einigen Organosolv-Ligninen, hauptsächlich denen ohne Zusatz von sauren Katalysatoren extrahierten,^[192] kann ein erheblicher Anteil der ursprünglichen natürlichen β -O-4-Bindungen erhalten bleiben, wie belegt durch HSQC-NMR-Analyse^[249,251] und nachgewiesen durch Verfahren des chemischen Abbaus.^[194] Im Vergleich dazu sind bei Ligninen aus chemischen Aufschlussverfahren (z. B. Kraftlignin, Lignin aus dem Natronverfahren, Lignosulfonate) weniger als 10 % der Verknüpfungen β -O-4-Bindungen.^[190] Außerdem führt die weitgehende Kondensation von Ligninfragmenten zu stabilen und schwer spaltbaren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen. Infolge der sehr unterschiedlichen und komplexen chemischen Eigenschaften und Bindungseigenschaften verschiedener technischer Lignine gibt es jedoch keine Patentlösung für die nachgeschaltete katalytische Behandlung dieser Ströme polymerer technischer Lignine. Dessen ungeachtet können die gegenwärtigen Verfahren zur Nutzbarmachung und Verwertung von Lignin grob in zwei Hauptkategorien aufgeteilt werden: 1) konvergente Verfahren und 2) stufenweise Verfahren (Schema 9).



Schema 9. Zwei alternative Vorgehensweisen bei der Depolymerisation von geringwertigen Ligninströmen: a) Trichterförmige Darstellung der konvergenten Herstellung, am Beispiel von Benzol, durch Depolymerisation-Dealkylierung-Hydrodesoxygenierung (HDO) oder b) stufenweises Vorgehen, bei dem Lignin zunächst unter milden Bedingungen depolymerisiert wird, wodurch hochwertige Feinchemikalien erhalten werden, und das zurückbleibende technische Lignin danach unter harschen Depolymerisationsbedingungen behandelt wird, wodurch Grund- und Feinchemikalien sowie Kraftstoffe erhalten werden und das Restmaterial als Brennstoff zur Erzeugung von Wärme und Strom für das Verfahren genutzt wird. In der trichterförmigen Darstellung sind die in nachgeschalteten Prozessen erhaltenen Produkte nicht zwangsläufig höherwertig, doch die mit der Trennung verbundenen Kosten werden verringert.

Vor der jeweiligen Erläuterung der verschiedenen Depolymerisationsverfahren ist es nützlich, die Statistik der Depolymerisation zu betrachten, um die maximalen Ausbeuten an von Ligninen abgeleiteten Monoaromaten abzuschätzen. Rein statistisch entspricht die Freisetzung eines Monomers aus einer endlichen Polymerkette, die spaltbare und nicht spaltbare Bindungen enthält, der Spaltung von zwei Bindungen.^[325] Folglich kann die maximale Ausbeute an einem Monomer mit Gleichung (1) berechnet werden, wie in Lit. [326] angegeben:

$$Y = \frac{(n-2)P^2 + 2P}{n} \times 100 \quad (1)$$

Y ist die Summe der Einzelausbeuten an Monoaromaten, n die Anzahl der in der Polymerkette vorliegenden Monomere und P der Anteil der spaltbaren/gezielten Bindungen (z.B. bei Lignin Anteil der β -O-4-Bindungen). Es wurde schon festgestellt, dass nach dem Wachstum der Polymerkette auf einen (hypothetisch) unendlichen Wert n bereits bei $n \approx 10$ für die Ausbeute an Monomeren $Y \approx P^2$ gilt.^[326]

Abbildung 8 zeigt eine graphische Darstellung der Summe der Einzelausbeuten an Monoaromaten, die durch Depolymerisation einer endlichen Ligninkette bei unterschiedlichen Werten für P erhalten wurden, wobei typische Anteile von β -O-4-Bindungen verschiedener Klassen von Ligninströmen herangezogen wurden.

Aus Abbildung 8 ist ersichtlich, dass ein hoher Anteil von β -O-4-Bindungen (oder anderen leicht spaltbaren Bindungen) notwendig ist, um hohe Werte der Summe der Einzel-

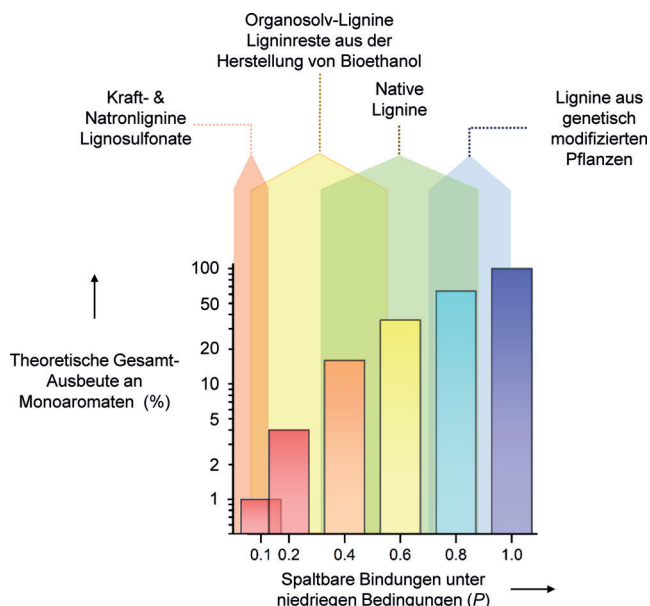


Abbildung 8. Graphische Darstellung gemäß Gleichung (1) für unterschiedliche P -Werte. Bei Lignin mit einem geringen Anteil von spaltbaren Bindungen ist die Erzielung hoher Einzelausbeuten der Produkte unter relativ milden Bedingungen nahezu unmöglich. Es werden Ligninarten mit einem hohen Anteil von reaktiven Bindungen (β -O-4-Verknüpfungen oder Esterbindungen in gentechnisch veränderten Pflanzen) benötigt, um eine Depolymerisation mit hoher Ausbeute zu ermöglichen.

ausbeuten an Monoaromaten aus Ligninen zu erreichen. Betrachtet man die nativen Lignine mit P -Werten im Bereich von 0,35 bis 0,85, dann sind theoretische Ausbeuten an Monoaromaten zwischen 10 % und 70 % zu erwarten. Diese Abschätzung steht damit in Einklang, dass die vorgeschaltete katalytische Bioraffination auf Basis der ECCL hohe Ausbeuten an monomeren Produkten fördert^[198,273,278] Entgegengesetzt dazu wird die nachgeschaltete Behandlung technischer Lignine mit P -Werten unter 0,2 (wie Kraftlignin und bestimmte Organosolv-Lignine) zu Ausbeuten an Monoaromaten unter 4 % führen, wenn nur die leicht spaltbaren Bindungen anvisiert werden.^[277] Insbesondere von gentechnisch veränderten Pflanzen abgeleitete Lignine können das Potenzial für noch höhere Ausbeuten an Lignin-Monoaromaten in vorgeschalteten katalytischen Prozessen auf Basis der ECCL haben, da derartige native Lignine auf $P > 0,85$ gebracht werden können (z.B. Lignine mit einem hohen Anteil an Syringyl-Baustein).

Trotz der vielen Fortschritte bei der katalytischen Depolymerisation verdeutlicht Abbildung 8, dass unter relativ milden Bedingungen die Umwandlung von technischen Ligninen in eine begrenzte Zahl von Monoaromaten in hohen Ausbeuten eine große Herausforderung darstellt, aufgrund der strukturellen Komplexität und Abbaubeständigkeit, die bei der Fraktionierung von Lignocellulose hervorgebracht wird. Deshalb wird die erfolgreiche Verwertung von technischen Ligninen davon abhängen, ob diese Herausforderung angenommen und die strukturelle Vielfalt der depolymerisierten Produkte effektiv genutzt wird. In Verfahren unter harscheren Bedingungen wird typischerweise ein komplexes Gemisch aus Verbindungen erzeugt, wodurch die Produkttrennung erschwert wird, die einen erheblichen Aufwand erfordert, sowohl hinsichtlich der Energie als auch des Bedarfs an großen Destillationskolonnen oder anderen Trennvorrichtungen. So kann es schwierig sein, strukturell ähnliche Verbindungen mit vergleichbaren Siedepunkten, wie Alkylphenole, durch Destillation zu trennen. Wenn es die Anwendung erlaubt, könnte alternativ stattdessen das Abzielen auf ein Verbindungsgemisch mit einer klar definierten Spezifikation bezüglich makroskopischer Eigenschaften (z.B. analog zu von Erdöl abgeleiteten Tensiden, Schmierstoffen und Kraftstoffen) eine nützliche Methode zum Umgang mit dieser Komplexität und ein Weg zur Verwertung von technischen Ligninen sein.

Eine andere Strategie ist die Verringerung der Komplexität solch eines Gemisches aus Monoaromaten und Oligomeren in nachfolgenden Verfahren, in denen eine Vielzahl der verschiedenen Komponenten in die gleiche und einzige Zielverbindung (oder eine begrenzte Zahl von Zielverbindungen) überführt wird. Eine derartige konvergente trichterförmige Vorgehensweise, die in Schema 9a schematisch dargestellt ist, ist außerdem besonders gut geeignet für biologische Systeme, weil Abbaupfade in Mikroorganismen üblicherweise zu wenigen Metaboliten zusammenlaufen. Die ausgewählten aktuellen Beispiele, die nachstehend erläutert werden, zeigen das Potenzial der Konsolidierung der bio- und chemokatalytischen Umwandlung als Teil einer konvergenten Vorgehensweise zur Verwertung von Ligninströmen. Da eine eingehende Erörterung derartiger biologischer Methoden

über den Rahmen dieses Aufsatzes hinausgeht, wird der interessierte Leser auf einen umfassenden Übersichtsartikel zu dieser Thematik^[327] und weitere wichtige Literatur verwiesen.^[328–330]

Die Überführung eines Gemisches aus von Lignin abgeleiteten Phenolen in Polyhydroxysäuren unterschiedlicher Kettenlänge mit *Pseudomonas putida* wurde demonstriert.^[331] Wurde stattdessen ein gentechnisch veränderter Stamm verwendet, konnte die Vielzahl der von Lignin abgeleiteten Aromaten, die in der nach Vorbehandlung von Maisstroh erhaltenen alkalischen Lauge vorhanden waren, zu *cis,cis*-Muconsäure in hoher Ausbeute (67 %) umgewandelt werden. Die *cis,cis*-Muconsäure konnte leicht zu Adipinsäure, eines der Monomere von Nylon 6.6 hydriert werden.^[332] Die Bioumwandlung von Phenolen, die sich von Lignin ableiten, unterscheidet sich somit stark von der (nicht biologischen) Oxidation von Lignin über z.B. Chalkopyrit, bei der ausnahmslos ein Gemisch von Säuren mit unterschiedlicher Länge der Kohlenstoffketten erhalten wird.^[328]

Das Vermögen eines Mikroorganismus, das makromolekulare Ligninpolymer in kleinere phenolische Zwischenprodukte zu zerlegen, würde erhebliche Vorteile bringen. So wurde beispielsweise gefunden, dass *Amycolatopsis sp.* und *Rhodococcus jostii* sowohl Laccasen und Peroxide sezernieren (und damit die oxidative Depolymerisation von Lignin ermöglichen) als auch die freigesetzten Phenole abbauen.^[329] Mit diesen Stämmen konnte eine Ligninumwandlung von bis zu 30 Gew.-% erreicht werden, die zu intrazellulär gespeicherten Polyhydroxysäuren oder Fettsäuren führte. Da auch die Abbauewege der gespeicherten Produkte weiter gentechnisch verändert werden können, bilden diese Bakterien hervorragende Ausgangsplattformen für verbesserte Stämme, die andere hochwertige Produkte erzeugen können.

Alternativ kann die Depolymerisation von technischen Ligninen in einem stufenweisen Verfahren oder Kaskadenverfahren (Schema 9b) schrittweise über mehrere Stufen erfolgen. Außerdem können Verfahren der vorgeschalteten katalytischen Bioraffination auf Basis der ECCL in solch eine Kaskade integriert werden. Die schonende Depolymerisation als Anfangsschritt ist so konzipiert, dass sie hochselektiv gegenüber spezifischen Bindungsmotiven verläuft, was auf die Synthese hochfunktionalisierter Verbindungen (z.B. Feinchemikalien) abzielt. Mit diesen hochwertigen Produkten kann die wirtschaftliche Machbarkeit eines derartigen Verfahrens selbst dann noch sichergestellt werden, wenn Katalysatoren, Reagentien und die Trennung der in geringen Einzelausbeuten erhaltenen Produkte berücksichtigt werden. Trotzdem werden die Kosten, die mit teuren Reagentien, Katalysatoren bzw. Cokatalysatoren (z.B. TEMPO), molekularem Wasserstoff und Wasserstoffdonoren, anderen Oxidationsmitteln als Sauerstoff und (von Lösungsmitteln abgeleiteten) Kappungsmitteln verbunden sind, natürlich die Gesamtkonomie der nachgeschalteten Prozesse beeinflussen. Nachdem sich die Technologie, für die der Machbarkeitsnachweis erbracht wurde, bei erfolgversprechenden Wegen der schonenden Depolymerisation von Lignin etabliert hat, sind ähnlich den Anstrengungen, die (beispielsweise) zur Übertragung der Synthese von Feinchemikalien vom Labormaßstab in den industriellen Maßstab erforderlich

sind, noch erhebliche Entwicklungsleistungen notwendig, um die großtechnische Herstellung zu ermöglichen, wobei der Realisierbarkeit des Einsatzes bestimmter Chemikalien, Lösungsmittel und Katalysatoren im industriellen Maßstab besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden muss.

In diesem Zusammenhang liefert die Herstellung von Vanillin wertvolle Erkenntnisse zu den Herausforderungen, die mit jedem Verfahren der Verwertung von Lignin im industriellen Maßstab verbunden sind.^[297] Die Oxidation von verbrauchter Sulfitlauge zur Gewinnung von Vanillin wurde in den 1960er, 1970er und 1980er Jahren intensiv betrieben. Trotz eines hohen Wertes (historisch gesehen 10–15 \$ pro kg) und eines kostengünstigen Katalysators, Lösungsmittels und Reagens (NaOH, Wasser bzw. Sauerstoff) stellten fast alle Anlagen Anfang der 1990er Jahre die Produktion von Vanillin aus Lauge ein. Die geringe Ausbeute an Vanillin (2.5 % unter optimalen Reaktionsbedingungen) und der hohe Bedarf an Natriumhydroxid hatten die Erzeugung von untragbar großen Mengen an Alkalilauge mit organischen Inhaltsstoffen (ca. 160 kg pro kg Vanillin) zur Folge, was dazu führte, dass der Gesamtprozess kostspielig und nicht wettbewerbsfähig gegenüber neu aufkommenden Technologien der Herstellung von Vanillin aus Erdöl war. Ein ähnliches Verfahren wird nur noch von Borregaard Industries in Norwegen betrieben, allerdings mit einem Kupferkatalysator, womit die Effizienz erhöht und die Abfallmenge reduziert wird. Dieses Beispiel fordert die Forscher nachdrücklich dazu auf, bei der Entwicklung neuer Verfahren zur Erschließung von Lignin auch die Nutzung der Abfallströme einzubeziehen. Sonst könnten neue Technologien das gleiche Schicksal erleiden wie die meisten Verfahren der Herstellung von Vanillin aus Lignin.

Entscheidend ist, dass das nach dem Anfangsschritt der schonenden Depolymerisation zurückbleibende Lignin gegenüber dem Ausgangsmaterial immer einen größeren Anteil von stabilen Bindungsmotiven aufweisen wird. Dementsprechend wird im Kaskadenverfahren die nachgeschaltete Behandlung des verbleibenden Ligninstroms unter harscheren Bedingungen Grundchemikalien (z.B. organische Säuren, Phenole, BTX-Aromaten) oder Additive für Kraftstoffe liefern. Zum Schluss können alle schweren Rückstände gegebenenfalls dem katalytischen Cracken unterzogen werden, oder sie können die Asphaltfraktion von Rohöl ersetzen oder zur Erzeugung von Wärme und Strom verbrannt werden. Diese Kombination von Strategien gewährleistet, dass Lignin als Rohstoff optimal genutzt wird. Die einzelnen Behandlungsschritte einer derartigen Vorgehensweise müssen so konzipiert sein, dass sie an eine zunehmend abgebaute und kondensierte Ligninstruktur angepasst sind und die in vorhergehenden Schritten eingebrachten Verunreinigungen tolerieren oder abtrennen.

Im Zusammenhang mit den konvergenten und den stufenweisen Verfahren besteht ein deutlicher Bedarf nach einem „Werkzeugkasten“ bei Verfahren zur chemischen Depolymerisation von Lignin, unter Bedingungen unterschiedliches Schweregrads. In den folgenden Abschnitten werden mehrere Verfahren zur Depolymerisation von Lignin erörtert. Die Beispiele sind nach dem Schweregrad und der Selektivität der Verfahren untergliedert in die Kategorie der

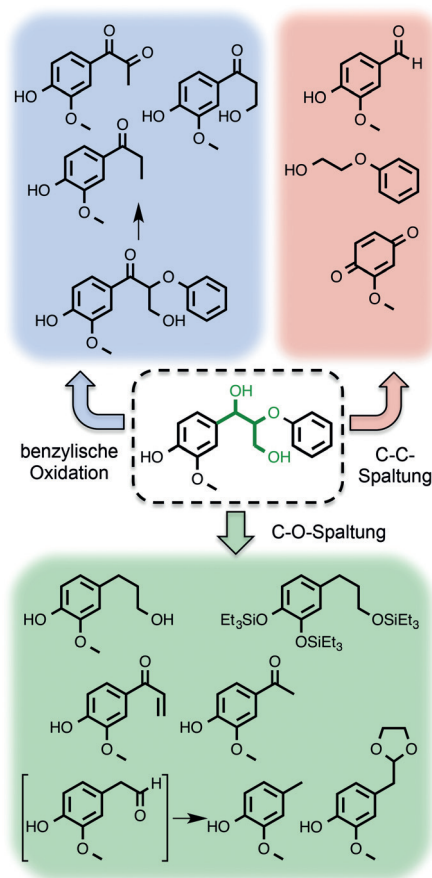
sogenannten schonenden Verfahren, die auf spezifische Bindungsmotive in Ligninen unter Einsatz hochselektiver Katalysatoren und Reagentien abzielen, und die Kategorie der „harscheren“ Verfahren, bei denen ein Regime parallel ablaufender thermischer und katalytischer Reaktionen Anwendung findet. Ausgewählte Beispiele beschränken sich auf diejenigen, die speziell den Zusammenhang zwischen Ligninstruktur und Katalyse aufzeigen. Logischerweise ist dieser Zusammenhang unter harschen Depolymerisationsbedingungen schwieriger zu beurteilen. Bei diesen Beispielen wird sich die Diskussion auch auf andere Prozessvariable (u. a. Lösungsmittelleffekte und Katalysatorstabilität) richten. Ungeachtet der etwas künstlich wirkenden Einteilung der Beispiele nach dem Schweregrad der Verfahren sollten die in beiden Kategorien gewonnenen Erkenntnisse bei der Entwicklung neuer Verfahren zur Depolymerisation von Lignin berücksichtigt werden.

3.3. Schonende Depolymerisationsverfahren

In den letzten Jahren wurde eine Reihe von Verfahren der chemischen Depolymerisation entwickelt, die selektiv auf bestimmte Bindungen im Ligninpolymer abzielen,^[232] die meisten davon auf die β -Ether-Bindungen. Wie bereits erwähnt, ist die Verallgemeinerung, dass β -O-4-Verknüpfungen bei *allen* Arten von isoliertem Lignin überwiegen, wohl eine der größten Fehlannahmen, die sich jedoch in der Literatur auf diesem Gebiet verbreitet hat. Logischerweise lassen sich Verfahren, die sich bei der Spaltung von β -O-4-Bindungen in Modellverbindungen als wirksam erwiesen haben, nicht einfach auf die Behandlung von technischen Ligninen, die dieses Strukturmotiv nur in geringem Anteil oder gar nicht in ihrem Gerüst enthalten, übertragen. Dennoch lassen sich Bedingungen, die für die Spaltung von β -O-4-Bindungen in Modellverbindungen geeignet sind, auf die Behandlung einiger Ligninarten, bei denen nach der vorgeschalteten Behandlung ein erheblicher Anteil der β -Ether-Bindungen noch intakt ist, übertragen. Ausgewählte Wege der im Lignin erfolgenden selektiven Spaltung von β -Ether-Bindungen (verkörpert durch eine einfache Modellverbindung) sind in Schema 10 zusammengefasst. Bei den nachfolgend behandelten Verfahren richtet sich das Augenmerk hauptsächlich darauf, einen Überblick über die für die schonende Polymerisation verfügbaren Verfahren zu geben, es soll jedoch keine detaillierte mechanistische Beschreibung der damit verknüpften Reaktionen erfolgen. Für weitere mechanistische Details wird der Leser auf einen kürzlich veröffentlichten Übersichtsartikel verwiesen.^[333]

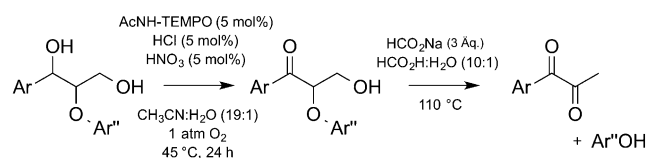
3.3.1. Schonende oxidative Depolymerisationen

Verschiedene oxidative Verfahren, die unterschiedliche Endprodukte aus Lignin zum Ziel haben, wurden beschrieben und werden in einem aktuellen Übersichtsartikel ausführlich erörtert.^[334] So zielt eine Vielzahl dieser Oxidationsverfahren auf die Spaltung der β -Ether ab, davon werden einige in diesem Abschnitt behandelt. Ein chemoselektives und organokatalytisches Verfahren zur selektiven Oxidation des

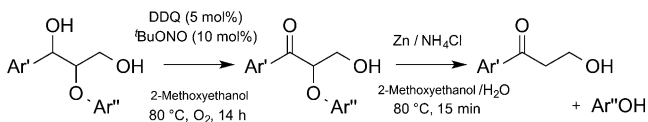
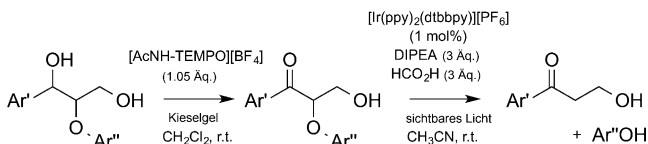


Schema 10. Unterschiedliche Strategien zur selektiven Spaltung der β -O-4-Bindungen von Lignin (wiedergegeben durch eine einfache dimere Modellverbindung) – durch Spaltung der C-O-Bindung (grün unterlegt), Spaltung der C-C-Bindung (rot unterlegt) und benzyliche Oxidation (blau unterlegt).

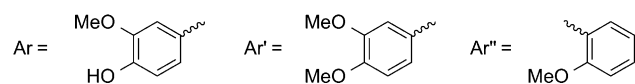
sekundären Alkohols (Benzylalkohols) von Ligninmodellverbindungen und Lignin aus Espenholz wurde vorgestellt. Das System unter Einsatz eines Derivats von (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl (TEMPO), mit HNO_3 und HCl , funktionierte am besten unter milden Bedingungen (Schema 11 a).^[335] Außerdem konnten Modellverbindungen mit freien phenolischen Hydroxygruppen (funktionelle Gruppen, die für viele Schwierigkeiten bei Versuchen zur oxidativen Verwertung von Lignin verantwortlich sind) selektiv oxidiert werden. Mittels zweidimensionaler HSQC-NMR-Spektroskopie wurde nachgewiesen, dass das Verfahren auf Espenlignin ausgedehnt werden kann, wobei die meiste S-Bausteine und alle G-Bausteine im Espenlignin selektiv zu den entsprechenden Benzylketonen umgewandelt wurden. Wie bei der Erörterung der Ligninstruktur erwähnt, wird die C-O-Etherbindung der oxidierten β -O-4-Substrukturen erheblich geschwächt. Die anschließende redoxneutrale, durch Ameisensäure vermittelte Spaltung der oxidierten β -O-4-Substrukturen führte, in Abwesenheit eines reduzierenden Metalls, zur Bildung einfacher Keton-, Diketon- und Phenol-Derivate als primäre Produkte (Schema 11 a).^[336] Die Ausdehnung des Verfahrens auf ein oxidiertes Lignin aus Espenholz (isoliert durch ein schonendes Verfahren mit cellu-



Espen-CEL -
analoge Ketone, Benzaldehyde und Benzoesäuren. Gesamtausbeute 52%.



Mildes Dioxasolv-Birkenlignin -
Isolierung eines einzelnen Syringylketons. Ausbeute 5%.



Schema 11. Wege der schonenden oxidativen Spaltung von β -Ether-Modellverbindungen über die selektive Oxidation der funktionellen sekundären Alkoholgruppe. Die Reste „Ar“ stehen für einfache Arylfunktionalitäten. Für Verfahren, die auf Lignine ausgedehnt wurden, sind die Ergebnisse unter dem Reaktionsschema angegeben.

lytischen Enzymen und daher reich an β -O-4-Bindungen) erwies sich als erfolgreich. Es wurde eine lösliche Fraktion niedermolekularer Aromaten erhalten, die bis zu 61 Gew.-% der ursprünglichen Einsatzmenge an Lignin entsprach, wovon etwa 85 % (d.h. 51 Gew.-%, bezogen auf die ursprüngliche Einsatzmenge an Lignin) identifiziert werden konnten, wobei die aus den Untersuchungen an Modellverbindungen erwarteten Diketonprodukte den Hauptteil bildeten. Dagegen lieferte ein Lignin, bei dem die sekundären Alkoholgruppen vor der Spaltungsreaktion nicht oxidiert wurden, nur geringe Ausbeuten an Monomeren, was unterstreicht, wie wichtig die Bildung von Benzylketonen ist, um die benachbarten β -O-4-Bindungen zu schwächen und die redoxneutrale Spaltung zu ermöglichen. Nachdem mit diesem eleganten Verfahren der Nachweis der Machbarkeit der schrittweisen oxidativen Aktivierung und redoxneutralen Spaltung erbracht wurde, bedürfen jetzt verschiedene praktische Aspekte, darunter die Übertragbarkeit in einen größeren Maßstab, die Auswahl des Lösungsmittels und der Chemikalien, die für die Schritte der Oxidation und Spaltung verwendet werden, und die weitere Verringerung der Komplexität des erhaltenen Produktgemischs, weiterer Aufmerksamkeit.

In die gleiche Richtung gehend wurde ein zweistufiges Verfahren zum Ligninabbau bei einer Reihe von Ligninmodellverbindungen angewendet. Die selektive Oxidation des Benzylalkohols wurde mit „Bobbitt-Salz“ ([4-AcNH-TEMPO][BF₄]) vollzogen, dieser schloss sich ein Schritt der photokatalytischen reduktiven Spaltung an, wodurch der Ge-

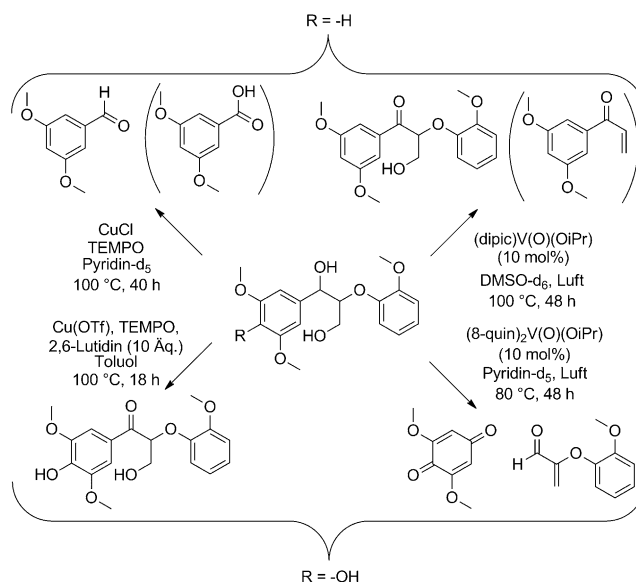
samtprozess redoxneutral war (Schema 11b).^[337] Die reduktive Spaltung der oxidierten β -O-4-Bindung durch Einelektronentransfer wurde mit einem gängigen Photoredoxkatalysator, [Ir(ppy)₂(dtbbpy)][PF₆], unter Einwirkung von sichtbarem Licht und unter Verwendung von drei Äquivalenten Ameisensäure und drei Äquivalenten *N,N*-Diisopropylethylamin (DIPEA) als Base durchgeführt. Da zu erwarten ist, dass photokatalytische Verfahren bei dunkel gefärbten Lösungen, wie bei Ligninströmen (deren Färbung gewöhnlich von rotbraun bis dunkelbraun oder schwarz variiert), weniger wirksam sind, wurden auch Reaktionen unter schrittweiser Zugabe eines Lignosulfonatmaterials durchgeführt. In einer diskontinuierlichen Reaktion wurde die photokatalytische Umwandlung durch ineffektive Bestrahlung beeinträchtigt, doch in einem Durchflussreaktor konnten die Ausbeuten an Monoaromaten wiederhergestellt werden. Allerdings wurde nicht erwähnt, was mit dem Lignosulfonat passiert.^[337] Die Realisierbarkeit dieses photokatalytischen Verfahrens muss jetzt mit Ligninen als Einsatzmaterialien nachgewiesen werden. Aus ökonomischer Sicht sollte noch angemerkt werden, dass in dem gekoppelten zweistufigen Verfahren immer noch viel Abfall in stöchiometrischen Mengen erzeugt wird, obwohl der Gesamtprozess redoxneutral ist. Dieses Problem muss, zusammen mit den Kosten der eingesetzten teuren Reagentien und Katalysatoren, noch angegangen werden.

Ein drittes Verfahren der Oxidation und Spaltung wurde bei Dioxasolv-Lignin aus Birkenholz angewendet, wobei ein DDQ/^tBuONO/O₂-System für die selektive Oxidation der β -Ether-Bindungen bei Raumtemperatur genutzt wurde (Schema 11c).^[325] Für die Behandlung von Birkenlignin wurde ein anderes Lösungsmittel als das in der selektiven Spaltung der Modellverbindungen verwendete benötigt, ein wichtiger praktischer Aspekt, der nicht unterschätzt werden darf. Es wurde gefunden, dass mit einem Gemisch aus 2-Methoxyethanol und 1,2-Dimethoxyethan nicht nur das Lignineinsatzmaterial gelöst werden konnte, sondern auch die katalytischen Reaktionen mit DDQ ermöglicht wurden, die an den Modellverbindungen demonstriert wurden. Die zweidimensionale HSQC-NMR-Spektroskopie zeigte das vollständige Verschwinden des Kreuzpeaks der α -C-H-Bindung der β -O-4-Verknüpfungen, bei gleichzeitigem Auftreten eines der oxidierten Bindung zuzuordnenden Signals. Eine nachfolgende stöchiometrische Reduktion mit metallischem Zink, die in demselben Gefäß durchgeführt wurde, lieferte eine monomere, von Syringyl abgeleitete Verbindung in einer isolierten Ausbeute von 5 Gew.-%; es wurde außerdem gezeigt, dass das als Produkt gebildete hochfunktionalisierte 3-Hydroxy-1-phenylpropan-1-on viele Möglichkeiten für die weitere Umwandlung zu hochwertigen Feinchemikalien eröffnet (Schema 11c).^[325] Die Bildung dieses hochfunktionalisierten Derivats und damit die Möglichkeit der Herstellung von hochwertigen Feinchemikalien aus diesem Phenonprodukt können letztendlich den Einsatz von teureren Reagentien und Verfahren rechtfertigen. Danach könnte das zurückbleibende kondensierte Lignin von geringerer Qualität und geringerem Wert durch „harschere“ katalytische Verfahren, d.h. durch ein Kaskadenverfahren, weiter umgewandelt werden.

Die gleiche Oxidations- und Spaltungsreaktion wurde bei einem Polymer mit β -Ether-Bindungen angewendet, das sowohl G- als auch S-Bausteine enthielt, womit die strukturelle Komplexität und Abbaubeständigkeit von Lignin besser als durch einfache Modellverbindungen nachgeahmt wurde.^[325] Ähnliche Polymere, die Lignin nachahmen, wurden in weiteren Untersuchungen verwendet.^[338,339] Außerdem wurden Polymere von höherer Komplexität, die eine Kombination von β -5-, β - β - und β -O-4-Bindungen enthielten, unter Steuerung des Verhältnisses von S- zu G-Bausteinen erforscht.^[340] Es ist zu erwarten, dass die Verwendung weiterentwickelter Modellverbindungen, die größere Anteile gleicher Bindungsmotive enthalten, wie sie in Ligninen als Einsatzmaterial vorgefunden werden, weitere Erkenntnisse über die bei der Depolymerisation von Lignin auftretenden Reaktionen liefern wird und die Lücke zwischen einfachen Modellverbindungen und Ligninmakromolekülen hinsichtlich der Unterschiede in der Reaktivität schließen könnte. Allerdings zeigt die Abnahme der Spaltungswirksamkeit von dimeren Modellverbindungen über das Polymer zum Lignin die Schwierigkeiten, die in der Regel bei der Übertragung der Modellverbindungen auf reale Lignine auftreten. Wichtig ist, dass dennoch, wie im Beispiel mit Natriumformiat und Ameisensäure, aus Lignin das gleiche Hauptprodukt wie aus den Modellverbindungen erhalten wird, was bedeutet, dass die Reaktionen der Ligninprobe gut verstanden sind, was die weitere Optimierung ermöglicht.^[272] Die Optimierung wäre mit einer Bewertung der eingesetzten Lösungsmittel, der stöchiometrischen Reagentien, der Cokatalysatoren und weiterer Zusätze verbunden, um die Wirtschaftlichkeit derartiger zweistufiger Verfahren, bei denen eine Aktivierung vor der Spaltung erfolgt, zu verbessern.

Die selektive Spaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung (anstelle der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung) in den β -Ether-Einheiten unter milden oxidativen Bedingungen stellt einen alternativen Weg für die Depolymerisation von Lignin dar. Ein Vanadium-Oxo-Komplex mit einem Dипicolinat-Liganden und ein Kupfer(I)-chlorid/TEMPO-System wurden hinsichtlich der aeroben Oxidation von 1-(3,5-Dimethoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)propan-1,3-diol, einer nicht ganz authentischen β -Ether-Modellverbindung, miteinander verglichen (Schema 12).^[341]

In der Reaktion mit Kupfer(I)-chlorid/TEMPO und molekularem Sauerstoff wurden 3,5-Dimethoxybenzaldehyd (Hauptprodukt) und 3,5-Dimethoxybenzoesäure (Nebenprodukt) in einer kombinierten Ausbeute von 56 % erhalten, es bildete sich nur sehr wenig α -Keton. Das Vanadium-System führte in Gegenwart von Sauerstoff nicht nur zum entsprechenden α -Keton (Oxidation), sondern es wurden auch Produkte der Spaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung nachgewiesen, allerdings als Nebenprodukte (Ausbeute: < 20 %). In einer später durchgeführten Untersuchung unter Verwendung eines Vanadium-Oxo-Komplexes mit 8-Chinolinat-Liganden wurde eine ähnliche Selektivität bezüglich der Bildung des α -Ketons beobachtet (nicht dargestellt in Schema 12).^[342] Wie wichtig die Strukturtreue von Modellverbindungen ist, wird dadurch belegt, dass die Verwendung eines besseren Analogons, der Modellverbindung 1-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)-



Schema 12. Wege der schonenden oxidativen Spaltung von Ligninmodellverbindungen mit β -O-4-Bindung, die durch einen Vanadium-Oxo-Komplex mit einem Dипicolinat-Liganden oder CuCl/TEMPO oder Cu(OTf)/TEMPO katalysiert wird. Oben: 1-(3,5-Dimethoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)propan-1,3-diol. Unten: 1-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)propan-1,3-diol.

propan-1,3-diol mit einer phenolischen Hydroxygruppe, im System mit dem Chinolinato-Vanadium-Oxo-Komplex als Katalysator zur Spaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung unter Bildung von 3,5-Dimethoxy-*p*-benzochinon, einem Derivat von Acrolein, und einer geringen Menge benzylischer Ketone führte (Schema 12). Offensichtlich reagiert die Selektivität der Oxidation sehr empfindlich auf die Wahl der Ligandenstruktur, des Lösungsmittels und, ganz entscheidend, der Modellverbindung.^[24]

Schließlich zeigte sich, dass der Vanadium-Chinolinato-Komplex auch die Oxidation eines aus gemischtem Hartholz isolierten Ethanosolv-Lignins beeinflusst. Die mittels Gel-permeationschromatographie (GPC) verfolgte Verringerung des Molekulargewichts wurde durch das Verschwinden der charakteristischen Kreuzpeaks für die β -O-4-, β -5-, β - β - und Dibenzodioxocin-Bindungsmotive in der HSQC-NMR-Analyse untermauert.^[343] Die Bildung flüchtiger Aromaten wurde jedoch nicht beurteilt. Daher ist unklar, inwieweit sich die mit den Modellverbindungen erkannten Reaktionen auf die Oxidation von Lignin übertragen lassen.

Ähnlich wie in dem oben angeführten Beispiel der vanadiumkatalysierten oxidativen Spaltung konnten ebenso *p*-Benzochinone durch die Oxidation von 1-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)propan-1,3-diol mit einem als Katalysator eingesetzten Cobalt-Komplex mit einem Schiff-Base-Liganden erhalten werden. Außerdem wurde auch die teilweise Abspaltung eines der Methoxy-Substituenten am Ring beobachtet, was auf die Spaltung sowohl der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung als auch der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung in der β -O-4-Substruktur schließen lässt.^[344] Dagegen führte ein kupferkatalysierter oxidativer Prozess an der gleichen Modellverbindung haupt-

sächlich zur Bildung eines α -Ketons.^[345] Diese Beispiele zeigen wiederum, dass eine sorgfältige Auswahl der Modellverbindung und der katalytischen Parameter erfolgen muss, da die Modifizierung eines einzigen Substituenten oder Metallkomplexes die vorherrschenden Depolymerisationswege tiefgreifend beeinflussen kann.

Die Spaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung durch eine metallfreie Baeyer-Villiger-Oxidation von 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-(3-methoxy-5-propylphenoxy)propan-1-on mit wässrigem H_2O_2 in $\text{HCO}_2\text{H}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ wurde ebenfalls vorgestellt.^[346] Die $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindung konnte gespalten werden, obwohl nur das 3,4-Dimethoxybenzoesäure-Produkt isoliert werden konnte. Es wurde angenommen, dass die entsprechenden Aldehyd- und Phenolfragmente Reaktionen der oxidativen Polymerisation eingehen.

Es wurde gefunden, dass Lignin auch durch mit Vanadium und Kupfer dotierte Hydrotalcit-Materialien unter oxidativen Bedingungen depolymerisiert wird.^[347] Es wird vermutet, dass der Hydrotalcit als Reservoir für die Freisetzung von homogenen Kupfer- und Vanadium-Spezies fungiert. Sowohl mit Vanadium als auch mit Kupfer dotierte Katalysatoren haben eine synergistische Wirkung, so führte die Depolymerisation eines Organosolv-Lignins (extrahiert aus Buchenholz unter milden Bedingungen in Wasser und Ethanol) zu einer erheblichen Verringerung des effektiven Molekulargewichts (von 1100 auf 300 Da, gestützt auf GPC-Analyse) in Pyridin als Lösungsmittel, unter einem O_2 -Druck von 1.0 MPa. HSQC-NMR-Spektren zeigten die vollständige Umwandlung von β -Ether-Strukturen, Resinol-Strukturen und *p*-Hydroxymethylalkoholen. Es wurde angenommen, dass die niedermolekulare Fraktion aus Dimeren oder Trimeren besteht, was durch Analyse mittels MALDI-TOF-MS bestätigt wurde, diese wurden jedoch nicht isoliert oder identifiziert. Die Reaktion wurde auch an Kraftlignin vollzogen, dabei wurde ebenfalls ein Abbau der β -Ether-Bindungen beobachtet.

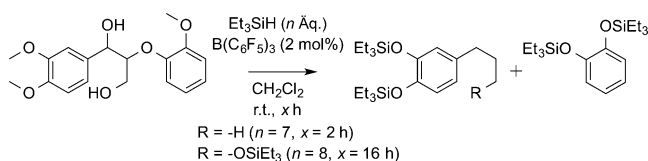
Kürzlich wurde beschrieben, dass Lignin mit einem Eisen(III)-DABCO-Komplex unter Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel in einem Lösungsmittelgemisch aus DMSO und Wasser oxidativ gespalten wird.^[348] Eine nichtphenolische β -Ether-Modellverbindung wurde gespalten, wodurch Guajacol und Veratraldehyd als Hauptprodukte (in einer maximalen Ausbeute von 47 % bzw. 46 %) erhalten wurden. Es wird vermutet, dass die Reaktion durch Radikalinitiation nach dem Fenton-Mechanismus abläuft, wobei DMSO reaktive Methylradikale liefert. Wurde jedoch eine Modellverbindung mit einer freien phenolischen Funktionalität verwendet, dann verringerte sich die Ausbeute an Guajacol beträchtlich (von 47 % auf 27 %), und Veratraldehyd wurde nicht nachgewiesen. Das System wurde anschließend bei einem Organosolv-Lignin (isoliert aus Buchenholz) angewendet; HSQC-NMR-Untersuchungen zeigten die Spaltung der β -Ether-Bindungen, die mit dem Verschwinden der charakteristischen Peaks der Resinol- und Phenylcumar-Strukturen einherging. Mittels GPC-Analyse wurde außerdem eine deutliche Verringerung des Molekulargewichts festgestellt, es wurden jedoch keine monomeren Produkte isoliert.

Einige andere neuere Entwicklungen zur schonenden oxidativen Depolymerisation von Lignin umfassen die di-

rekte photochemische Oxidation^[349] und die in einer ionischen Flüssigkeit als Lösungsmittel durchgeführte radikalische Oxidation.^[350] Die erstere Verfahren wurde an einer β -Ether-Modellverbindung durchgeführt, die durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht in Gegenwart von 10 Mol-% 1,4-Hydrochinon und 2 Mol-% $\text{Cu}/\text{AlO}(\text{OH})$ gespalten wurde. Diese Reaktion lieferte die entsprechenden Benzaldehyd- und Phenol-Derivate (allerdings nur in geringen Ausbeuten von 10–20 %). Es wurde gefunden, dass der Einsatz der ionischen Flüssigkeit 1-Benzyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethansulfonyl)imid als Reaktionslösungsmittel die Bildung des Hydroperoxyradikals (HOO^\bullet) in einer Sauerstoffatmosphäre in einem metallfreien System fördert. Die Spaltung der β -Ether-Modellverbindung erbrachte hohe Ausbeuten (ca. 80 %) der entsprechenden Benzoesäure und des entsprechenden Phenols.^[350] Diese neuen Verfahren müssen jedoch noch ihre Eignung bei der Depolymerisation von Lignin unter Beweis stellen.

3.3.2. Schonende reduktive Depolymerisationen

Die durch Tris(perfluorphenyl)boran katalysierte Reduktion eines Ethers oder Alkohols mit stöchiometrischen Mengen eines Hydrosilans ist ein gängiges Verfahren der organischen Synthese,^[351,352] das kürzlich für die reduktive Depolymerisation von Lignin angewendet wurde.^[353] Bei Raumtemperatur konnten β -Ether-Modellverbindungen mit ansteigender Funktionalität mit einem Überschuss an Triethylsilan (oder anderen kommerziell wichtigen Silanen) in CH_2Cl_2 wirksam gespalten werden (Schema 13). Die Um-



Diverse Formacell-Lignine -
G- oder S-Produkt je nach Rohstoff; R = -H oder -OSiEt₃ je nach Bedingungen,
7–24 % der hydrolysierten Alkohole isoliert.

Schema 13. Schonende reduktive Spaltung einer einfachen β -Ether-Modellverbindung mit einem Überschuss an Triethylsilan und mit Tris(perfluorphenyl)boran als Katalysator.^[326] Für Versuche mit Ligninen sind die Ergebnisse unter dem Reaktionsschema angegeben.

wandlung von 2-Phenoxy-1-phenylethanol ergab Triethyl-(phenoxy)silan bzw. Triethyl(phenethoxy)silan in Ausbeuten von über 90 %, wobei die letztere Verbindung durch Wanderung der Phenylgruppe gebildet wurde. Die entsprechenden Alkohole können durch säurekatalysierte Hydrolyse erhalten werden. Alternativ können durch Verlängerung der Reaktionszeit oder Zugabe zusätzlicher Äquivalente des Reduktionsmittels Phenylalkane hergestellt werden. Insbesondere können Methoxy-Substituenten unter den angewendeten Bedingungen auch in Silylether überführt werden. Die wirtschaftlich wichtigen Silane Poly(methylhydrosiloxan) und Tetramethyldisiloxan erwiesen sich als gleichermaßen wirksame Reduktionsmittel in der an einfachen β -Ether-Modellverbindungen durchgeführten Reaktion.

Dieses Verfahren der schonenden reduktiven Depolymerisation mit Triethylsilan wurde danach bei Lignin, das durch das Formacell-Verfahren aus Schwarzpappelholz gewonnen wurde, angewendet.^[326] Es wurden vier monoaromatische Verbindungen – silylierte Propanol- und Propan-Derivate von Guajacol- und Syringol-Bausteinen – in einer Nettoausbeute von 20 Gew.-% (d.h. unter Berücksichtigung der bei der Silylierung zugegebenen Menge) bezüglich der Einsatzmenge an Lignin isoliert. Wurde stattdessen aus Fichtenweichholz stammendes Lignin verwendet, konnte ein silyliertes Propylcatechol als einziges Produkt in einer Ausbeute von 21 Gew.-% erhalten werden. Die Analyse des Restlignins zeigte, dass durch das Reduktionsverfahren eine vollständige Umwandlung der β -Ether-Bindungen erfolgt. Außerdem lieferte Kiefernholzlignin, das mit Formacell-, Ethanosolv-, Methanosolv- oder Acetosolv-Verfahren extrahiert wurde, silylierte Phenole in einer Ausbeute von 25, 18, 12 bzw. 4 Gew.-%, was ein anschauliches Beispiel für den Einfluss unterschiedlicher vorgeschalteter Verfahren auf das Vorhandensein instabiler β -Ether-Bindungen bei der nachgeschalteten katalytischen Behandlung von technischen Ligninen darstellt.

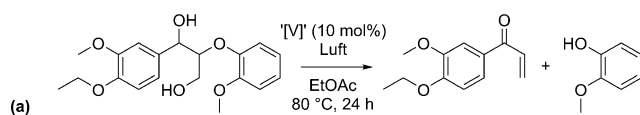
Die Hydrosilanmenge ermöglichte die Steuerung der Selektivität in Richtung der Bildung der Propan- oder Propanol-Derivate. Durch Hydrolyse des jeweils erhaltenen triethylsilylierten Produkts konnte schließlich das entsprechende Catechol isoliert werden. Obwohl mit diesem Depolymerisationsweg hohe Ausbeuten erzielt werden können, muss die Verwendung des Silylierungsmittels in einer größeren Menge als der stöchiometrischen Menge für die Durchführung eines derartigen Verfahrens in dem für die Behandlung von Lignin erforderlichen großen Maßstab angegangen werden (z.B. durch Regenerierung und/oder Rückgewinnung).

3.3.3. Schonende redoxneutrale Depolymerisationen

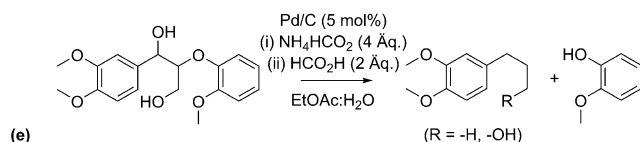
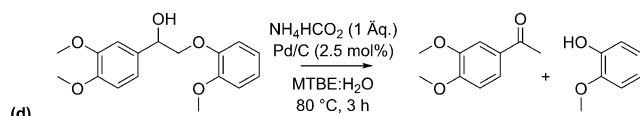
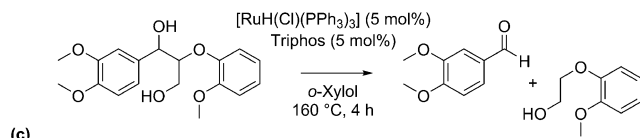
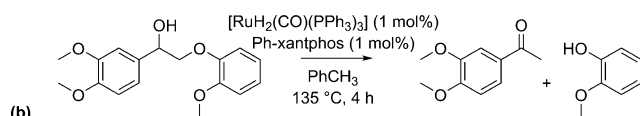
Es wurden redoxneutrale Verfahren zur Depolymerisation von Lignin unter milden Bedingungen entwickelt. Üblicherweise kann das Kriterium der Redoxneutralität durch Dehydrierung des Ligninsubstrats (oder des Modellsubstrats), die H_2 für die Spaltung der C-O-Ether-Bindung oder einer anderen Bindung liefert, oder durch hydrolytische Spaltung der Etherbindung erreicht werden.

Die redoxneutrale Spaltung von Ligninmodellverbindungen unter Verwendung von Vanadium-Komplexen mit Schiff-Base-Liganden als Katalysatoren wurde beschrieben.^[354] Mit einem Komplex mit einem sterisch voluminösen dreizähligen Liganden wurde die weitgehende Umwandlung von 1-(4-Ethoxy-3-methoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)propan-1,3-diol zu dem α,β -ungesättigten Keton 1-(4-Ethoxy-3-methoxyphenyl)prop-2-en-1-on, dem Produkt einer formalen Eliminierungs- und Dehydratisierungsreaktion, mit guter Selektivität erreicht (Schema 14a). Mechanistische Untersuchungen zeigten, dass eine freie α -Hydroxygruppe erforderlich ist, damit die Reaktion abläuft, während die Alkylierung an der γ -Hydroxygruppe den Ausgang der Reaktion nicht beeinflusst.

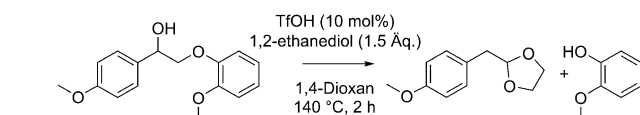
Der gleiche Vanadium-Komplex wurde bei der Depolymerisation von Organosolv-Ligninen, die mit Aceton, Etha-



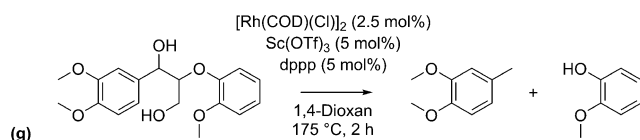
Verschiedene Organosolv-Lignine aus *Miscanthus* -
primär Benzaldehyde als monomere Produkte.



Mildes Dioxasolv-Lignin aus *Pinus Silvestris* -
73% der β -O-4-Verknüpfungen werden abgebaut, Monomere wurden beobachtet, aber nicht quantifiziert.



Mildes Dioxasolv-Lignin aus Walnuss -
Bildung der entsprechenden Acetalmonomere in 6,4 Gew.-% Ausbeute.



Mildes Dioxasolv-Lignin aus Pappel, Pinie, Biertreber; Pappel Sägemehl -
Bildung der decarbonylierten und 2-Propenyl-substituierten Monomere in bis zu 12 Gew.-% Selektivität abhängig von der Lewis-Säurestärke.

Schema 14. a–g) Ausgewählte Wege der schonenden redoxneutralen Spaltung von β -Ether-Modellsubstraten. Für mit Ligninen durchgeführte Versuche sind die Ergebnisse unter dem jeweiligen Reaktionsschema angegeben.

nol oder 1,4-Dioxan aus *Miscanthus giganteus* extrahiert wurden, eingesetzt.^[355] Die Ergebnisse der GPC-Analyse zeigten eine Verringerung des Molekulargewichts der Lignine. Das Ethanosolv-Lignin wurde im Vergleich zu den anderen untersuchten Ligninen in geringerem Maße depolymerisiert. Eine O-Ethylierung des Benzylalkohol-Fragments im Lignin während des Ethanosolv-Aufschlusses^[41] ist für diesen Reaktivitätsunterschied verantwortlich, da gemäß den Untersuchungen an Modellverbindungen eine freie α -Hydroxygruppe für die katalytische Reaktion benötigt wird. Dieses Ergebnis zeigt deutlich, dass die Auswahl des Lösungsmittels bei der vorgeschalteten Fraktionierung von

Lignocellulose Auswirkungen auf die Effizienz der nachgeschalteten katalytischen Behandlung des isolierten Lignins hat. Schließlich bestätigten zweidimensionale NMR-Experimente das Verschwinden der charakteristischen Kreuzpeaks der β -Ether-Bindungen bei den behandelten Ligninen, während Struktur motive mit anderen Bindungstypen durch den Depolymerisationsvorgang weitgehend unbeeinflusst blieben. Als Hauptprodukte wurden jedoch Vanillin und Syringaldehyd und nicht die erwarteten Enon-Produkte beobachtet. Weitere Untersuchungen sind erforderlich, um das System zu optimieren und die Ausbeute an Monoaromaten zu verbessern. Die Lösungsmittelauswahl und mögliche Derivatisierungseffekte sind zweifellos wichtige Punkte, die weiter untersucht werden sollten.

Außerdem wurde eine redoxneutrale, durch Ruthenium und Xantphos katalysierte Spaltung von β -Ether-Bindungen demonstriert (Schema 14b).^[338] 2-Aryloxy-1-arylethanol konnten unter Verwendung von 1 Mol-% $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ und 1 Mol-% Xantphos in Toluol gespalten werden. Die Reaktion wurde auf das synthetische β -Ether-Polymer Poly(4-hydroxy-1-phenylethanol) ausgedehnt, dabei wurde 4-Hydroxyacetophenon in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Allerdings lieferten Versuche zur Spaltung von Modellverbindungen, die sich den tatsächlichen Lignin-Strukturmotiven mehr annäherten, nur geringe Ausbeuten der Spaltprodukte.^[356] Stattdessen wurde gefunden, dass ein zweifach dehydriertes Substrat ein Chelat mit dem Rutheniummetallzentrum bildet, wodurch die weitere katalytische Aktivität verhindert wurde. Dagegen wurde eine acetylierte Keto- β -ether-Modellverbindung gespalten, dabei wurden Acetophenon und Propiophenon, aber auch eine große Menge an Kondensationsprodukten erhalten. Vorversuche an acetyliertem Kraftlignin in kleinem Maßstab schienen auf eine Spaltung des Lignins hinzuweisen, die Produkte konnten jedoch nicht eindeutig identifiziert werden.^[357]

Auch Ruthenium-Triphos-Komplexe haben sich als geeignete Katalysatoren für die Spaltung von 2-Aryloxy-1-arylethanol erwiesen.^[358] Wurde das katalytische Triphos-System auf die β -Ether-Modellverbindung 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)propan-1,3-diol angewendet (Schema 14c), erfolgte interessanterweise die Spaltung der $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindung unter Bildung der entsprechenden Benzaldehyd- und 2-Guajacylethanol-Spezies,^[359] wofür ein Retro-Aldol-Mechanismus mit interner Wasserstoffübertragung postuliert wurde. In Analogie zur oxidativen vanadiumkatalysierten Spaltung veranschaulichen die Beispiele der redoxneutralen rutheniumkatalysierten Spaltung, dass nach einer nur geringfügigen Modifizierung der Modellverbindung, der Katalysatoreigenschaften oder des Lösungsmittels die Spaltung der β -O-4-Bindung nach alternativen Mechanismen erfolgen kann.

Auch die schonende Spaltung von β -Ether-Bindungen mit einem Pd/C-Katalysator für die heterogene Katalyse unter Bildung der Acetophenone und Phenole wurde beschrieben.^[274] Ein breites Spektrum von 2-Aryloxy-1-arylethanol-Spezies konnte mit einem Äquivalent Ammoniumformiat und 2.5 Mol-% Pd/C bei 80°C in einem Gemisch aus Methyl-*tert*-butylether und Wasser in Luft gespalten werden, wodurch das entsprechende Acetophenon in einer Ausbeute von über

90 % erhalten wurde (Schema 14d). Auch das Modellpolymer Poly-(4-hydroxyphenyl)ethan-1,2-diol konnte gespalten werden, wobei Monoaromaten in hervorragender Ausbeute gebildet wurden. In Analogie zu den rutheniumkatalysierten Systemen hatte der Substituent in γ -Stellung eine starke Auswirkung auf die Reaktivität. Die Spaltung von Arylglycerylethern war schwierig und erforderte einen Überschuss an Ammoniumformiat und einen zweiten Reaktionsschritt mit Ameisensäure, es wurden reduzierte Arylpropan- und Arylpropanol-Produkte erhalten (Schema 14e). Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über die anfängliche Dehydrierung des Benzylalkohols unter Bildung eines Ketons, das die für Hydrogenolyse anfällige Spezies darstellt (wobei Ammoniumformiat als Wasserstoffdonor fungiert). Das katalytische Verfahren wurde auch an einem aus *Pinus sylvestris* isolierten Dioxasolv-Lignin vollzogen; mittels GPC wurde eine geringe Abnahme des Molekulargewichts gefunden, und HSQC-NMR-Analysen zeigten, dass 73 % der β -Ether-Bindungen (und bestimmte Ether-Resinol- bzw. Ether-Cumaran-Struktur motive) gespalten wurden. Die monomeren Produkte Dihydroconiferylalkohol und Dihydro-*p*-cumarylalkohol wurden durch GC-MS nachgewiesen, aber nicht quantitativ bestimmt.

Aktuelle Untersuchungen der säurekatalysierten Hydrolyse eines Dioxasolv-Lignins aus Nussbaumholz demonstrierten die Möglichkeit der Spaltung der Arylether-Bindungen unter anschließendem reaktivem „Abfang“ der erzeugten Aldehyde in Form eines cyclischen Acetals, was die erneute Kondensation der Produkte verhinderte (Schema 14f).^[234] Die Reaktion der einfachen β -Ether-Modellverbindung 2-(Methoxyphenoxy)-1-phenylethanol mit 10 Mol-% Trifluormethansulfonsäure in 1,4-Dioxan bei 140°C ohne Abfangeagens lieferte Guajacol in hoher Ausbeute, doch 2-Phenylacetaldehyd wurde nur in geringen Mengen nachgewiesen, was vermutlich auf sekundäre Aldolkondensationen zurückzuführen ist. Unter Verwendung von 1.5 Äquivalenten Ethylenglykol (als „Aldehyd-Fänger“) konnte das cyclische Acetal jedoch in einer Ausbeute von über 90 % isoliert werden. Alternativ kann das Aldehyd-Zwischenprodukt durch In-situ-Hydrierung über Ru/C abgefangen werden, allerdings ist das Produkt ein komplexes Gemisch aus (semi)hydrierten und hydrogenolytisch gespaltenen Spezies. Außerdem konnte das Aldehyd-Zwischenprodukt durch Decarbonylierung mit $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ und PPh₃ abgefangen werden, dadurch wurde Toluol in 73 % Ausbeute bezüglich der β -Ether-Modellverbindung erhalten. Alle drei Verfahren wurden hinsichtlich der Depolymerisation eines Dioxasolv-Lignins weiter untersucht. Durch Abfangen der von Lignin abgeleiteten Aldehyd-Produkte als Acetale wurden dreimal höhere Ausbeuten an Monomeren als im Kontrollversuch erhalten, während durch Hydrierung die Ausbeute an Monoaromaten um den Faktor 5 verbessert wurde. Bei Decarbonylierung zeigte sich nur ein leichter Anstieg der Ausbeute an Monoaromaten, was jedoch auf die relativ geringe Geschwindigkeit der iridiumkatalysierten Reaktion zurückzuführen war.

Die wirksame Depolymerisation von Lignin durch Tandem-Hydrolyse-Decarbonylierung wurde mit wasserbeständigen Lewis-Säuren (wie Scandium(III)-triflat oder In-

dium(III)-triflat) statt einer Brønsted-Säure zur Katalysierung des ersten Schrittes der Etherhydrolyse demonstriert. Kürzlich wurden eine derartige, in zwei Schritten erfolgende Dehydratisierung und Hydrolyse von α -Hydroxy- β -ethern auch mit einer Base^[360] oder mit Methylidioxorhenium als Katalysator beschrieben.^[361] Für den Decarbonylungsschritt wurde ein Rhodiumkatalysator für die homogene Katalyse ausgewählt.^[425] Das Verfahren (Schema 14g) wurde zuerst mit verschiedenen Modellverbindungen validiert, um die Geschwindigkeit des Hydrolyse- und Decarbonylungsschrittes entsprechend abzustimmen, darunter die Umwandlung von 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)ethan-1-ol unter Bildung von Guajacol und 4-Methylveratrol in 88 % bzw. 51 % Ausbeute. Die Spaltung erfolgt über anfängliche α,β -Dehydratisierung und anschließende Hydrolyse des gebildeten Styrylethers, die durch Metalltriflate katalysiert wird. Die Decarbonylung des Aldehyd-Zwischenprodukts liefert dann eine methylsubstituierte aromatische Verbindung. Die Hydrolyse- und Decarbonylungsreaktion konnten gut auf Dioxasolv-Lignine (aus Pappelholz, Kiefernholz und Getreiderückständen aus der Bierherstellung) und Pappel-Sägemehl übertragen werden, wobei bis zu 12 Gew.-% Monoaromaten erhalten wurden. Interessanterweise konnte eine Feinabstimmung der Selektivität durch Veränderung der Stärke und Menge der Lewis-Säure erreicht werden. Dementsprechend lieferten starke Lewis-Säuren (z.B. $\text{Ga}(\text{OTf})_3$) hauptsächlich methylsubstituierte Monoaromaten, während schwache Lewis-Säuren (z.B. $\text{Ga}(\text{OTf})_3$) zu 2-Propenyl-substituierten Aromaten führten.

Die oben erwähnten Beispiele zeigen, dass sich eine breite Auswahl von schonenden oxidativen, reduktiven und redox-neutralen Verfahren zur Depolymerisation von β -Ether-Modellverbindungen in der aktuellen chemischen Literatur herausgebildet hat. Außerdem wurden einige dieser katalytischen Verfahren bei der Behandlung von Ligninproben erfolgreich angewendet (normalerweise Organosolv-Lignine, die unter relativ milden Bedingungen isoliert wurden und somit vermutlich noch einen beträchtlichen Anteil der ursprünglichen β -O-4-Bindungen aufweisen). Allerdings belegen die Beispiele auch, dass die Modifizierung einer einzigen funktionellen Gruppe (selbst wenn sie sich nicht in unmittelbarer Nähe der β -O-4-Bindung befindet) oder geringe Veränderungen des katalytischen Systems oder der Prozessbedingungen zu deutlichen Veränderungen der beobachteten Reaktionen und der Zusammensetzung des Produktgemisches führen können. Erwartungsgemäß repräsentieren somit weder (einfache) Modellverbindungen noch synthetische β -O-4-Polymere ausreichend die chemische Komplexität der isolierten technischen Lignine. Darüber hinaus müssen die mit den eingesetzten Katalysatoren und Reagentien verbundenen ökonomischen Grenzen hinsichtlich der Anwendung im industriellen Maßstab sorgfältig geprüft werden. Schließlich sollte die Gewinnung begrenzter Mengen an hochwertigen Produkten möglichst Bestandteil eines Kaskadenverfahrens sein, in dem außerdem das Restlignin weiter erschlossen wird. Um Letzteres zu fördern, könnten Analysendaten nicht nur zur flüchtigen Fraktion oder zur Monoaromatenfraktion, sondern auch zu den restlichen makromolekularen Komponenten wertvolle Informationen zur Wirkung von Katalysa-

toren für die homogene Katalyse auf die polymere Struktur von Lignin liefern.

3.4. Depolymerisation unter harschen Bedingungen

Wie in den vorangegangenen Abschnitten erörtert, sind die reaktivsten Bindungen (vor allem, aber nicht ausschließlich, β -Ether-Bindungen) von technischen Ligninen in erheblichem Maße bereits gespalten. Daher wird sich der „Werkzeugkasten“ der Verfahren der schonenden und chemoselektiven katalytischen Spaltung (behandelt in den vorhergehenden Abschnitten) voraussichtlich als weitgehend unwirksam bei der Depolymerisation und Erzeugung von hochwertigen Produkten aus derartigen schwierig aufzubereitenden, abgebauten Ligninen erweisen. Die wirksame Depolymerisation hochkondensierter technischer Lignine erfordert härtere Bedingungen (d.h. höhere Betriebstemperaturen oder Betriebsdrücke), da sie über stabile C-C-Bindungen vernetzt sind. Die härteren Bedingungen verringern das Vermögen des Katalysators, die Selektivität hin zu spezifischen Zielverbindungen zu lenken; stattdessen ist die Bildung eines Ligninöls mit einer komplexeren chemischen Zusammensetzung typisch. Folglich gelten andere Kriterien als Maßstab für eine erfolgreiche Depolymerisation. Der Desoxygenierungsgrad, der Siedebereich, der Sättigungsgrad (der Ringe) und die Molekulargewichtsverteilung stellen oftmals die wichtigen Grundeigenschaften des Produktgemisches dar, und das „harsche“ Depolymerisationsverfahren kann dann auf die Herstellung einer Reihe von Verbindungen zugeschnitten werden, die gemeinsam die gewünschten physikalischen und chemischen Eigenschaften für die vorgesehene Anwendung aufweisen.

Es ist vorstellbar, dass Ligninöle, in Anlehnung an die Raffination von Rohöl, zu Gemischen von hochwertigen Produkten weiter raffiniert werden – zu Zielverbindungen wie BTX-Aromaten, Phenolen oder Kresolen, die in ausreichenden Mengen als Ausgangsstoffe für die chemische Industrie genutzt werden, um eine großtechnische Herstellung zu rechtfertigen. Der Preis der Katalysatoren und die Wiederverwertbarkeit, die Kosten des Lösungsmittels und des Lösungsmittelverlustes durch Verdampfen, die Zersetzung und Blockierung des Substrats und des Katalysators, die Unmöglichkeit des Einsatzes von teuren stöchiometrischen Reagentien (z.B. Schutzgruppen) und die Umweltbelastung durch Abfälle sind alles Faktoren, die sowohl die ökonomische als auch die ökologische Machbarkeit jedes zukünftigen Verfahrens, das auf der Depolymerisation von Lignin unter harschen Bedingungen basiert, bestimmen werden.

In einem typischen Verfahren zur Depolymerisation von Lignin unter harschen Bedingungen wird entweder ein saurer oder ein basischer Katalysator, ein Metall/Träger-Katalysator mit Wasserstoffübertragungsvermögen oder eine Kombination von beiden bei Temperaturen von bis zu etwa 400 °C eingesetzt. Unter diesen Betriebsbedingungen ist es mitunter schwierig, die Beiträge der katalytischen und thermochemischen Reaktionen zum Ergebnis des Verfahrens voneinander abzugrenzen. So wird oft eine erhebliche Umwandlung von Lignin ohne Zusatz eines Katalysators unter „Kontrollbe-

dingungen“ beobachtet. Lösungsmittel sind üblicherweise Wasser oder niedere Alkohole sowie Phenole oder in einigen Fällen sogar die Produkte selbst. Gasförmiger Wasserstoff kann von außen zugeführt werden, um die katalytische Aktivität bei der Hydrogenolyse und der Carbonyl-Hydrierung zu verbessern. Dennoch ist die Reformierung des als Lösungsmittel eingesetzten Alkohols oft ausreichend, um den Prozess mit molekularem Wasserstoff in geringen Mengen zu versorgen, sodass die Sättigung der aromatischen Ringe minimiert wird. Dieser Aspekt ist von entscheidender Bedeutung, wenn BTX-Aromaten aus aromatenreichen Ölen hergestellt werden sollen. Alternativ kann Ameisensäure als Wasserstoffdonor genutzt werden. Neben dem von Lignin abgeleiteten „Bioöl“ wird gewöhnlich unlösliche „Biokohle“ erhalten, und es können sowohl wasserlösliche organische Verbindungen als auch gasförmige Produkte entstehen.

In den nächsten Abschnitten werden Analyseverfahren, die gewöhnlich für die Charakterisierung von Ligninölen angewendet werden, und ausgewählte „harsche“ Depolymerisationsverfahren kurz beschrieben. Hinsichtlich der Charakterisierung von Ligninprodukten ist die Diskussion nicht erschöpfend und soll auch keine strenge Vorschrift dafür sein, spezielle Analyseverfahren einzusetzen oder nicht einzusetzen. Stattdessen sollen einige konstruktive Anregungen dazu gegeben werden, was bei der wirksamen Charakterisierung von (gasförmigen, flüssigen oder festen) Ligninprodukten unbedingt berücksichtigt werden sollte. Schließlich werden ausgewählte neuere Verfahren der Depolymerisation behandelt, die so gegliedert sind, dass Möglichkeiten verdeutlicht werden, wie wesentliche und wiederkehrende Aspekte „harscher“ Depolymerisationsverfahren angegangen werden können. Obwohl die folgenden Abschnitte auf „harsche“ Depolymerisationsverfahren ausgerichtet sind, ist die Erörterung auch für die schonenderen Verfahren, die in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben wurden, von großer Bedeutung.

3.4.1. Charakterisierung von Ligninprodukten

Die genaue Charakterisierung der oft hochkomplexen, von Lignin abgeleiteten Produkte erfordert die Anwendung eines breiten Spektrums von Verfahren zur Analyse der durch Umwandlung von Lignin erhaltenen flüssigen, festen und gasförmigen Produkte. Hinsichtlich der flüssigen Spezies, die häufig die gewünschten Produkte sind, die mit schonenden oder „harschen“ Depolymerisationsverfahren erhalten werden, ist anzumerken, dass die Begriffe „Ligninöl“, „Bioöl“, „Produktöl“ und „flüssiges Produkt“ alle gleichermaßen uneindeutig sind. Sie können sich auf eine direkt erhaltene flüssige Phase (nach Abtrennung der Feststoffe durch Filtration), eine durch Extraktion in ein Lösungsmittel (gewöhnlich CH_2Cl_2 oder EtOAc) erhaltene Phase oder eine durch Einengen des Lösungsmittels erhaltene Phase beziehen. Obwohl das nur ein semantisches Problem zu sein scheint, verhindert die fehlende eindeutige Definition des Anteils des flüssigen Produkts (oft angegeben in Gew.-% des ursprünglichen Ligninrohmaterials) einen unvoreingenommenen Vergleich der Daten. Der Restgehalt an Lösungsmittel im Öl, speziell Wasser (3.3 Gew.-% Löslichkeit in EtOAc

bei 20 °C), kann zu einer Überschätzung der Ausbeute führen. Umgekehrt kann eine längere Abtrennung des Lösungsmittels unter Bedingungen der Rotationsverdampfung zu einer Unterschätzung der Ausbeute an flüssigen Produkten führen, da mit dem Lösungsmittel vermutlich leichtersiedende (leichterflüchtige) Fraktionen entfernt werden.

Was die chemische Zusammensetzung der flüssigen Produkte anbelangt, wird eine Charakterisierung meistens mittels Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie (GC-MS) oder Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektion (GC-FID) durchgeführt. Während GC-MS die Identifizierung flüchtiger Produkte unterstützen kann, sollte die quantitative Bestimmung mit GC-FID erfolgen. Die häufig anzutreffende Praxis der Analyse von Ligninölproben ohne Verwendung eines internen oder externen Standards bei der Gaschromatographie erschwert eine genaue und quantitative Auswertung. Das wird dadurch weiter verstärkt, dass von vielen flüchtigen Ligninprodukten Proben zur Kalibrierung nicht kommerziell erhältlich sind, sodass diese dann (oft aufwendig) synthetisiert werden müssen. Außerdem ist zu berücksichtigen, dass die erfassten flüchtigen Verbindungen die Nettozusammensetzung der flüssigen Produkte oft schlecht wiedergeben. In diesem Zusammenhang sind Untersuchungen des flüssigen Produkts mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA), die in einer inerten Atmosphäre (z. B. Ar, N_2) und mit einer geringen Heizgeschwindigkeit (z. B. $5\text{--}10\text{ K min}^{-1}$) durchgeführt werden, sehr nützlich für die Bestimmung der Fraktion der flüchtigen Verbindungen bei der Injektortemperatur.^[198]

Da die herkömmliche eindimensionale Gaschromatographie tatsächlich keine vollständige Auftrennung in die einzelnen Komponenten des Ligninöls ermöglicht, ist die zweidimensionale Gaschromatographie (z. B. GC \times GC-MS, GC \times GC-FID) von Vorteil und wird nachdrücklich empfohlen. In GC \times GC-Chromatogrammen kann jede flüchtige Komponente zusammen mit analogen, strukturverwandten Spezies gruppiert werden. Außerdem werden durch dieses Analyseverfahren sowohl das Auflösungsvermögen als auch die Empfindlichkeit deutlich verbessert, womit ein besserer Abgleich mit MS-Datenbanken möglich ist. Dennoch ist Vorsicht geboten bei der Verwendung der Massenspektrenbibliotheken des National Institute of Standards and Technology (NIST) und von Wiley, um die mit (GC \times) GC-MS nachgewiesenen Ligninprodukte zu identifizieren. Die Bibliotheken stellen eine wertvolle, aber nicht vollständige Quelle für Strukturinformationen dar; die bei der Depolymerisation von Lignin erwarteten Produkte fehlen oft in Datenbanken, was möglicherweise zu einer Fehlinterpretation der beobachteten Verbindungen führen kann (beispielsweise Ableitung nicht möglicher Strukturisomere aus Peaks).

Wie zuvor beschrieben, kann mit GC-Verfahren nur die flüchtige Produktfraktion des Ligninöls analysiert werden. Das Ligninöl wird jedoch normalerweise auch nichtflüchtige und höhermolekulare Komponenten enthalten. Deshalb muss die Charakterisierung mittels GC durch Verfahren zur Analyse des gesamten Öls ergänzt werden. Speziell die GPC liefert ungefähre Angaben zum Molekulargewicht und zur Größenverteilung,^[36] die mit den ermittelten Mengen flüchtiger Spezies verglichen werden können. Bemerkenswert ist,

dass bei der GPC das Molekulargewicht nur indirekt aus dem hydrodynamischen Volumen des Analyten abgeleitet wird. Allerdings wird die Molmassenbestimmung wegen Lösungsmittelleffekten und fehlender geeigneter Kalibrierstandards erheblich erschwert. So kann sich durch Vernetzung das mittels GPC verfolgte effektive Molekulargewicht deutlich verringern, während durch Verzweigung das Gegenteil bewirkt werden kann, beide Auswirkungen werden nicht mit den für die Kalibrierung eingesetzten linearen Polymeren erfasst. Wenig überraschend ergab die Molmassenbestimmung eines im Alcell-Verfahren aus Hartholz isolierten Lignins völlig unterschiedliche Ergebnisse mit Kleinwinkelneutronenstreuung (26 kDa), GPC (3 kDa) und Massenspektrometrie mit Elektrospray-Ionisation (18–30 kDa).^[427] Außerdem ließen die Ergebnisse der Neutronenstreuung darauf schließen, dass das Material viel dichter ist, als von einem linearen Polymer erwartet. Es wurde postuliert, dass Lignin in Lösung eine ziemlich kompakte Struktur aufweist, die an ein hypervernetztes Polymer oder Nanogel erinnert. Da eine derart kompakte Struktur ein ziemlich kleines hydrodynamisches Volumen hat, leitet sich daraus bei der GPC ein geringes Molekulargewicht ab, was die festgestellte Diskrepanz erklärt.

Mittels Massenspektrometrie mit Elektrospray-Ionisation (ESI-MS) kann die Komplexität der Fraktion mit mittlerem Molekulargewicht (300–1500 Da), deren Analyse besonders schwierig ist, aufgelöst werden.^[318,362,363] Darüber hinaus ermöglicht die Anwendung mehrdimensionaler Massenspektrometrie die Strukturaufklärung anhand von Fragmentierungsmustern. Wichtig ist, dass ESI-MS/MS die Möglichkeit einer fortgeschrittenen quantitativen Analyse nicht nur dieser Zwischenfraktion, sondern komplexer Gemische von Ligninprodukten bietet. Allerdings erfordert die Fraktion mit mittlerem Molekulargewicht mehr Aufmerksamkeit. Da die analytischen Herausforderungen hierbei ähnlich sind wie bei der Charakterisierung der aus Rohöl gewonnenen Bitumenfraktion,^[364,365] können auf diesem Gebiet angewendete Analyseverfahren in manchen Fällen die Analyse von Ligninprodukten unterstützen.^[277,366–369]

Einblicke in die chemische Reaktivität und die Mechanismen, denen die Depolymerisation von Lignin unterliegt, können aus der Bewertung der „Kohlenstoffbilanz“ der Umwandlung gewonnen werden. In diesem Zusammenhang ist die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Restfraktionen (nicht nur der flüchtigen Fraktion) zusätzlich zu der der flüssigen Produkte zwingend notwendig. Die Elementaranalyse findet auch breite Anwendung bei der Charakterisierung des flüssigen Produkts, wobei das (atomare) C/H- und C/O-Verhältnis wertvolle Informationen zum Sauerstoffgehalt (die Verringerung des Sauerstoffgehalts ist ein wesentliches Ziel bei der katalytischen Aufwertung von Lignin), Wasserstoffverbrauch und Heizwert liefern. Die graphische Darstellung der Änderungen des C/H- und C/O-Verhältnisses in einem Van-Krevelen-Diagramm kann außerdem Aufschluss darüber geben, welche Reaktionstypen vorherrschen (z.B. Dehydratisierung, Reduktion usw.). Die gravimetrische Analyse und die Elementaranalyse der festen Rückstände sind unverzichtbar für die Förderung des Verständnisses aller Repolymerisationsvorgänge. Außerdem

führen harsche Bedingungen der Depolymerisation wahrscheinlich zur Bildung eines nicht unerheblichen Anteils gasförmiger Produkte; eine qualitative Analyse der Gasphase (z.B. Mikrogaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie) ist deshalb angebracht. Letztendlich ist es deutlich schwieriger, die wasserlöslichen organischen Verbindungen zu isolieren und quantitativ zu bestimmen. Demzufolge ist die Bestimmung der Gesamtmenge an organisch gebundenem Kohlenstoff in der wässrigen Phase von großer Wichtigkeit für eine korrekte Einschätzung der Kohlenstoffbilanz.^[370]

Die umfassende Analyse der Ligninprodukte erfordert somit erhebliche Forschungsanstrengungen, die jedoch mit wertvollen Informationen belohnt werden. Das wird deutlich an einer Untersuchung der oligomeren Fraktion von depolymerisiertem EMAL-Lignin nach einer Pd/C-katalysierten Hydrogenolyse.^[366] Das erhaltene Öl bestand aus einem Gemisch von Monoaromaten, Diaromaten und Oligomeren in einem Verhältnis von etwa 1:1:2. Nach gründlicher Extraktion mit Diethylether wurde die höhermolekulare Fraktion abgetrennt und einer weiteren Analyse unterzogen. Mittels ESI-MS wurden Trimere und Tetramere nachgewiesen, und anhand des Molekulargewichts wurde festgestellt, dass es hauptsächlich Oligomere von 4-Propylguajacol waren. Außerdem zeigten ³¹P-NMR- und HSQC-NMR-Untersuchungen, dass die Bausteine weitgehend über β -5-, 5-5- und 4-O-5-Bindungen verknüpft sind, während der Anteil der β -1- und β - β -Bindungen gering ist. Die dimeren und oligomeren Fraktionen der Bioöle, die aus der reaktiven Fraktionierung von Birkenholzsägemehl über einem Ru/C-Katalysator gewonnen wurden, wurden ebenfalls umfassend charakterisiert.^[277] Die dimeren Hauptprodukte weisen β -1- und β -5-Bindungen auf, neben geringen Anteilen an 5-5- und 4-O-5-Bindungen. Erstaunlicherweise wurden keine β - β -Bindungen beobachtet, die in Birkenholzlignin vermutet wurden. Auch die weitere HSQC-NMR-Analyse der oligomeren Fraktion bestätigte, dass diese Bindungen im höhermolekularen Restlignin vorherrschen. Interessanterweise wurde kürzlich ein Verfahren zur Auftrennung von fünf verschiedenen technischen Ligninen in Fraktionen mit unterschiedlichem Molekulargewicht veröffentlicht, das der oben erwähnten Fraktionierung von Ligninöl ähnelt. Durch ³¹P-NMR-Analyse der getrennten Fraktionen wurde nachgewiesen, dass die Fraktionen mit geringerem Molekulargewicht weniger kondensiert waren.^[368] Die Entwicklung von Methoden der präparativen Flüssigchromatographie oder der Nanofiltration organischer Lösungsmittel,^[367] mit anschließender zweidimensionaler NMR-Spektroskopie, könnte außerdem viele weitere Strukturinformationen liefern. Die aus diesen „fortgeschrittenen“ Fraktionierungs- und Analyseverfahren gewonnenen Erkenntnisse könnten wichtige Anhaltspunkte zur Entwicklung neuer Verfahren (Kaskadenverfahren) zur Depolymerisation von Lignin geben.

Insbesondere ist die Standardisierung von Analyseverfahren auf dem Gebiet der katalytischen Verwertung von Lignin dringend erforderlich, damit ein realer Vergleich von (neu entstehenden) Verfahren möglich ist. Um diese Anforderung zu erfüllen, bedarf es einer kooperativen und multidisziplinären Herangehensweise der Forschungsgruppen, um

die beträchtliche Zahl von Analyseverfahren zur Lignincharakterisierung (die in der Holzchemie entwickelt wurden) in Standardverfahren zur Charakterisierung der in katalytischen Reaktionen erhaltenen Ligninprodukte zu überführen. Ebenso sind die rationale Entwicklung und Standardisierung von Verfahren zur Aufarbeitung bzw. Reinigung von höchster Wichtigkeit für einen aussagekräftigen Vergleich von Verfahren zur Depolymerisation von Lignin.^[371] Ein ähnlicher Wunsch nach einem „Best-Practice-Verfahren“ zur Charakterisierung von in der katalytischen Pyrolyse erhaltenen Bioölen wurde unlängst in einem Übersichtsartikel geäußert.^[369] Während die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Ligninprodukte stark durch die Auswahl der Behandlung beeinflusst werden, sollten die Verfahrensweisen für die Bewertung ihrer Eigenschaften laborübergreifend möglichst einheitlich sein.

3.4.2. Reaktivität technischer Lignine

Logischerweise muss die Vielfalt der in Ligninströmen vorkommenden Struktur motive, die sich aufgrund unterschiedlicher Quellen und Isolierungsverfahren ergibt, bei der Entwicklung effektiver Depolymerisationsverfahren berücksichtigt werden. Obwohl es verlockend ist, unterschiedliche katalytische Systeme direkt miteinander zu vergleichen, wird das oftmals dadurch verhindert, dass verschiedenartige Ligninrohmaterialien eingesetzt wurden. Bei schonenden Verfahren kann eine Beziehung zwischen den vorhandenen spaltbaren Bindungen und der Aktivität direkter hergestellt werden. Bei „harscheren“ Depolymerisationsverfahren ist ein derartiger Zusammenhang schwerer zu erkennen, da Mehrfachbindungen sowohl katalytisch gesteuert als auch thermisch kontrolliert gespalten werden können. Ein systematischer Vergleich unterschiedlicher Ligninquellen im gleichen katalytischen Verfahren ist deshalb äußerst nützlich, doch dazu gibt es sehr wenig Literatur.

In einem der wenigen Beispiele wurde die Depolymerisation von vier Ligninproben (d.h. aus Weizenstroh im Natronverfahren, aus Weizenstroh im AFEX-Verfahren, aus Pappelholz im Organosolv-Verfahren, aus Pappelholz im Ammoniakverfahren) in Gegenwart von $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren bei 300 °C in einem Methanol-Wasser-Lösungsmittel verglichen (Abbildung 9).^[194] Interessanterweise ergibt sich eine gute Korrelation zwischen den relativen Ausbeuten, die bei der katalytischen Depolymerisation und aus der Analyse des chemischen Abbaus durch Thioacidolyse (die auf der Spaltung von β -Ether-Bindungen basiert) erhalten werden. Dieses Beispiel lässt darauf schließen, dass das auf Thioacidolyse beruhende Verfahren eine sinnvolle Korrelationsmethode zur Einstufung von Ligninströmen entsprechend ihrem Potenzial für die Herstellung von Monoaromaten ist. Hinsichtlich der Ligninreste waren die GPC-Kurven nach der Reaktion bei allen Ligninen ähnlich, was auf die Annäherung an ein hochkondensiertes Lignin, das beständig gegen weitere Depolymerisation ist, hindeutet.

Es wird oft behauptet, dass Organosolv-Lignine empfindlicher für die Depolymerisation sind als Lignine, die in Verfahren von Papierfabriken erhalten werden. Der Anteil von leicht spaltbaren Bindungen (hauptsächlich β -O-4-Bin-

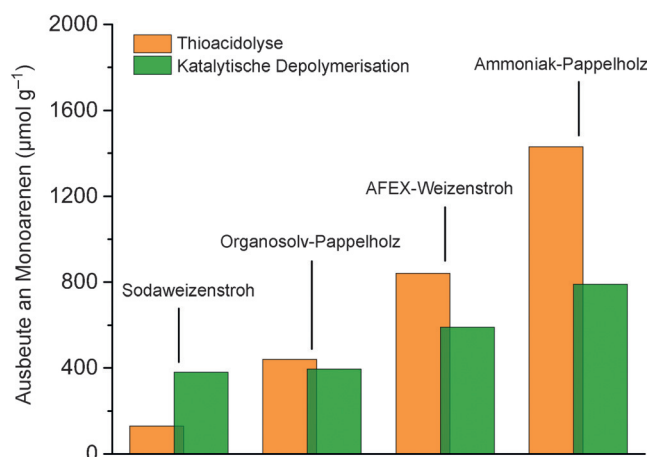


Abbildung 9. Vergleich der Ausbeuten an Ligninmonomeren, die durch katalytische Depolymerisation (grün dargestellt) oder Thioacidolyse (orange dargestellt) unterschiedlicher Ligninproben erzielt werden, als Maß für den Kondensationsgrad.^[194]

dungen) bei verschiedenen Arten technischer Organosolv-Lignine (zumeist unter Zusatz saurer oder basischer Katalysatoren erhalten) ist jedoch gegenüber dem nativen Lignin schon erheblich verringert. Deshalb kann – aber muss nicht – ein Organosolv-Lignin in der Abbaubeständigkeit mitunter Kraftlignin ähneln. In einigen Fällen können Organosolv-Lignine sogar noch schwerer spaltbar sein, das verdeutlichen die Strukturprofile von im „gleichen“ Organosolv-Verfahren erhaltenen Ligninen, das aber mit unterschiedlichem Schweregrad durchgeführt wurde, wie Abbildung 3 zeigt. Ein anderes Beispiel dafür ist die Flüssigphasenreformierung von Lignin mit einem $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator (mit H_2SO_4 als Cokatalysator),^[372] wodurch 18 Gew.-% Monoaromaten aus Kraftlignin im Vergleich zu 9 Gew.-% Monoaromaten aus einem Organosolv-Lignin erhalten wurden. Es bleibt zu prüfen, ob der Kondensationsgrad für die unterschiedlichen Ausbeuten verantwortlich ist, die bei der Behandlung der untersuchten Kraftlignine und Organosolv-Lignine erzielt werden. In jedem Fall genügt die Annahme nicht, dass ein Lignin durch ein Verfahren (oder eine Verfahrensbezeichnung) definiert wird – zuerst muss das Lignin charakterisiert werden, um das Verständnis eines bei ihm angewendeten Verfahrens zu ermöglichen.

Ein anderes Beispiel, das den Einfluss der Struktur auf die Depolymerisation unterstreicht, ist die Depolymerisation von Lignin, das vom Lichtnussbaum (*Aleurites moluccana*) abgeleitet ist, die durch Kupfer auf einem Träger aus einem porösen Metalloxid unter relativ milden Bedingungen in Methanol (140 °C, H_2 -Druck von 4 MPa) katalysiert wird. Damit wurde eine Reihe von 4-Propylcatecholen als Produkte in Monomerausbeuten bis zu 64 % gebildet.^[373] Verbindungen dieses Typs wurden aus anderen Ligninen nicht isoliert. Daher ist es wahrscheinlich, dass sich die Struktur des Lignins vom Lichtnussbaum von der Struktur der Lignine aus anderen Einsatzmaterialien unterscheidet. Wie in Abschnitt 2.3 aufgezeigt, wurden kürzlich homogene lineare Lignine entdeckt, die ausschließlich von Kaffeylalkohol oder 5-Hydro-

xyconiferylalkohol abgeleitet sind, wodurch diese Möglichkeit bestätigt wird.^[143,374]

3.4.3. Lösungsmittel

Die Löslichkeit technischer Lignine ist von entscheidender Bedeutung in allen katalytischen Depolymerisationsverfahren, einschließlich „harscher“ Verfahren. Neben anderen Gründen wurde aufgezeigt, dass unlösliche Ligninfraktionen während der Depolymerisation zu einer verstärkten Kohlebildung führen können.^[375] Die Ligninlöslichkeit wird, zumindest teilweise, durch die Struktur und die Bindungseigenschaften der Makromoleküle beeinflusst. Bei Raumtemperatur haben isolierte Lignine, die nativen Ligninen stark ähneln (z. B. mit cellulolytischen Enzymen isolierte Lignine und bestimmte Organosolv-Lignine), eine geringe Wasserlöslichkeit und eine geringe Löslichkeit in reinen polaren organischen Lösungsmitteln (z. B. Ethanol, Aceton, 1,4-Dioxan), aber eine moderate Löslichkeit in alkalischen Lösungen und können vollständig löslich in Gemischen aus polaren organischen Lösungsmitteln und Wasser sein, die den richtigen Lösungsmittelanteil aufweisen – Aceton und Wasser im Verhältnis 9:1 sowie Dioxan und Wasser im Verhältnis 96:4 sind gängige Beispiele. Dagegen sind technische Lignine (z. B. Kraftlignin) oft relativ unlöslich in den gleichen organischen Lösungsmitteln und ihren Gemischen mit Wasser.^[372] Es hat sich erwiesen, dass ausgewählte Klassen von ionischen Flüssigkeiten (ILs) auf Imidazoliumbasis Lösungsvermögen sowohl für Lignin als auch für lignocellulosehaltige Biomasse (in Form von Sägemehl) aufweisen,^[376–379] insbesondere die ILs mit basischen Anionen, die starke Wasserstoffbrücken bilden und somit die Wasserstoffbrückennetzwerke aufbrechen.^[380–382] Allerdings stellen die häufig mit ILs verbundene hohe (aquatische) Toxizität und andere mit ILs zusammenhängende Bedenken noch Hindernisse für ihre erfolgreiche Anwendung in großtechnischen Verfahren dar. Für eine umfassendere Erörterung von Lignin in ILs wird der Leser auf zwei neuere Übersichtsartikel verwiesen.^[23,379]

Wichtig ist, dass sich in jedem Depolymerisationsverfahren die Löslichkeit von Lignin sowie die Lösungsmittel-eigenschaften unter Prozessbedingungen und bei Raumtemperatur deutlich unterscheiden werden. Bei Temperaturen zwischen 200 und 350 °C und unter Drücken über 10 MPa befinden sich viele herkömmliche Lösungsmittel bereits im nahkritischen, kritischen oder sogar überkritischen Zustand, wodurch bewirkt wird, dass das Reaktionsmedium hervorragende Eigenschaften besitzt. So zeigt selbst Wasser, ein hochpolares Lösungsmittel, unter nahkritischen Bedingungen eine erhebliche Verringerung der Polarität. Demzufolge ist nahkritisches Wasser vollständig mischbar mit Toluol.^[383] Somit muss die Beurteilung der Einflüsse der Ligninlöslichkeit nach der Durchführung der katalytischen Depolymerisation unter Prozessbedingungen erfolgen und darf nicht aus den Beobachtungen bei Raumtemperatur extrapoliert werden.

„Harsche“ Depolymerisationsverfahren werden üblicherweise in Druckbehältern aus Edelstahl durchgeführt. Dadurch ist die tatsächliche Löslichkeit von Lignin (und der Punkt, an dem sich feste Rückstände zu bilden beginnen)

unter solchen Bedingungen kaum bekannt. Es wurde jedoch die vollständige Auflösung eines (anfangs unlöslichen) Organosolv-Lignins bei 115–130 °C unter neutralen wässrigen Bedingungen in einem mit einem Glaseinsatz ausgerüsteten Autoklav demonstriert (Abbildung 10a).^[375] Dagegen ging die Auflösung eines Kraftlignins mit der Agglomeration von Feststoffen am Sichtfenster einher (Abbildung 10b). An den Agglomeraten wurden Gasblasen beobachtet, was auf die Bildung von gasförmigen Produkten hindeutet. In einem 1:1-Gemisch aus Wasser und Ethanol wurden sowohl Kraftlignin als auch Organosolv-Lignin bei 115 °C vollständig gelöst, und die Agglomeration wurde vollkommen unterdrückt.^[372]

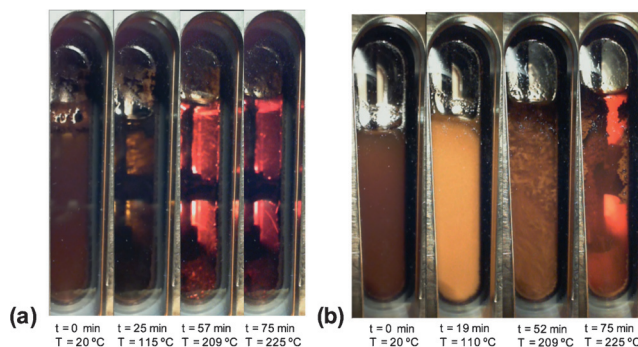


Abbildung 10. Aufnahmen der Auflösung a) eines Organosolv-Lignins und b) eines Kraftlignins (in Wasser von 20 °C bis 225 °C), die in einem mit einem Sichtfenster ausgerüsteten Autoklav vorgenommen wurde. Abdruck mit Genehmigung aus *ChemSusChem* 2011, 4, 369–378.^[375] Copyright 2011 John Wiley and Sons.

Abgesehen davon, dass die Lösungsmittel als Medium für die Auflösung von Lignin (oder Ligninfragmenten) dienen, reagieren sie außerdem oft mit dem Lignin oder mit sich selbst und/oder treten in Wechselwirkung mit dem Katalysator.^[225] Was Ersteres anbelangt, können Nebenreaktionen des Lösungsmittels ein komplexes Produktspektrum erzeugen. Beispielsweise wurde in der Reaktion eines Kraftlignins in Gegenwart eines MoC-Katalysators und von Ethanol als Lösungsmittel (280 °C) eine Ölausbeute von 160 Gew.-% erhalten, die eine große Menge an Ethanolkondensationsprodukten umfasste.^[384] In Abwesenheit von Lignin waren die Ausbeuten an diesen Produkten jedoch viel geringer, was darauf schließen lässt, dass Lignin selbst eine Rolle bei der Förderung der Zersetzung des Lösungsmittels spielt. Lösungsmittelverluste aufgrund der Bildung von Nebenprodukten können sich auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens auswirken, in Abhängigkeit vom Wert dieser Produkte und davon, wie schwierig ihre Abtrennung ist, und vom Wert des Lösungsmittels und seiner Rückgewinnbarkeit. Die Reaktivität des Lösungsmittels kann jedoch auch von Vorteil sein. Die Zersetzung von Alkoholen oder Ameisensäure kann für die In-situ-Bildung von Wasserstoff genutzt werden, wodurch die Hydrogenolyse gefördert wird.^[385] Außerdem können bestimmte Lösungsmittel als schützende Kappungsmittel wirken, um eine erneute Kondensation zu verhindern, oder stattdessen sogar eine erneute Kondensation fördern, wie nachfolgend beschrieben.

Hinsichtlich der Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Katalysator bei der durch Raney-Nickel katalysierten Hydrogenolyse von Diphenylether (verwendet als Modellverbindung für in Kraftligninen vorkommende abbaubeständige Ether-Strukturmotive) wurde eine starke Hemmung beobachtet, wenn die Reaktion in Methanol oder 1,4-Dioxan durchgeführt wurde, während in Methylcyclohexan eine optimale Reaktivität erreicht wurde.^[233] Zurückgeführt wurde die Hemmung auf die starke Adsorption der Lösungsmittel an der Katalysatoroberfläche, wodurch die aktiven Stellen blockiert werden. Ungeachtet dessen, dass Lignin bei Raumtemperatur unlöslich in Methylcyclohexan ist, wurde eine 81-prozentige Umwandlung von Pappel-Organosolv-Lignin in lösliche Produkte (Cyclohexanole und Cycloalkane) in Gegenwart von Raney-Nickel bei 300 °C und einem H₂-Druck von 7 MPa über 8 h erzielt. Dieses Beispiel verdeutlicht, dass die Thermolyse von technischen Ligninen in der Flüssigphase einen wichtigen Schritt darstellt, der aromatische Fragmente in Lösung bringt und somit die Wirkung fester Katalysatoren ermöglicht. Die Thermolyse von technischen Ligninen ist gewöhnlich bei Temperaturen zwischen 200 °C und 250 °C von Bedeutung für heterogen katalysierte Prozesse und wirkt an diesen mit. Da sich Lignin bei diesen Temperaturen thermisch zersetzt, unter Freisetzung löslicher Fragmente in das Reaktionsmedium, kann seine katalytische Umwandlung selbst in Lösungsmitteln, in denen Lignin bei Raumtemperatur unlöslich ist (z.B. Methylcyclohexan), durchgeführt werden. Diese Beobachtung wurde kürzlich durch zwei andere Studien zur reduktiven Depolymerisation von Lignin zu Cycloalkanen in Kohlenwasserstoff-Lösungsmitteln bestätigt.^[386,387]

Ein interessanter Ansatz ist es, Öl aus einem Verfahren zur Biomasseverflüssigung selbst als Lösungsmittel zu verwenden, wie für Guajacol bei einem Verfahren der Biomasseverflüssigung beschrieben, das hervorragende Ausbeuten an Bioöl (> 93 % Kohlenstoff) lieferte.^[388] Nach dem anfänglichen Durchlauf wurde das gebildete Öl dann für die nachfolgende Verflüssigung von Biomasse genutzt und erwies sich als noch besseres Lösungsmittel. Schwere Fraktionen (> 1 kDa) reichert sich in dem zurückgeführten Öl an, allerdings konnte das durch Auswahl entsprechender Prozessparameter, die die Ölausbeute und die Bildung von schweren Verbindungen ausbalancieren, etwas abgeschwächt werden.^[389] Obwohl ziemlich verbreitet in der Industrie, wurde der letztere Ansatz der Nutzung des Produkts als Lösungsmittel in der katalytischen Depolymerisation von Lignin bisher wenig erforscht. Werden alle oben aufgeführten Beispiele in Betracht gezogen, wird deutlich, dass die Wahl des Lösungsmittels für ein „harsches“ Verfahren zur Depolymerisation von Lignin nicht trivial ist.

Die Durchführung der katalytischen Depolymerisation von Lignin ohne Lösungsmittel stellt eine weitere attraktive Perspektive dar.^[390–392] Kürzlich wurde die lösungsmittelfreie Depolymerisation eines Kraftlignins durch Hydrogenolyse erforscht, dabei wurden sulfidierte CoMo/Träger- und NiMo/Träger-Katalysatoren bei 350 °C und einem H₂-Druck von 10 MPa eingesetzt.^[393] Die Ausbeuten an CH₂Cl₂-löslichem Ligninöl erhöhten sich, wenn stärker basische Katalysatorträgermaterialien verwendet wurden. So wurde mit einem

NiMo-Katalysator auf einem Träger aus basischem MgO-La₂O₃ die höchste Monomerausbeute (26 Gew.-%) erhalten, wobei 4-Alkylphenole die Hauptbestandteile waren, wie mittels GC × GC-MS analysiert wurde.

Eine lösungsmittelfreie Depolymerisation von Lignin kann auch mechanokatalytisch durch Mahlen in einer Kugelmühle unter Verwendung von basischen Katalysatoren erreicht werden. Das Konzept wurde zunächst an β-Ether-Modellverbindungen demonstriert, unter Einsatz von 3.5 Äquivalenten NaOH (mit Na₂SO₄ als Mahlhilfsstoff) und Mahlen bei 13.3 Hz zur effizienten Spaltung der β-Ether-Bindungen.^[394] Obwohl Guajacol- und Syringol-Fragmente in guten Ausbeuten isoliert werden konnten, ging der die Propylkette enthaltende Teil der Modellverbindung verschiedene Reaktionen ein, die viele nicht identifizierte Produkte lieferten. Durch Anwendung des Verfahrens bei einem Organosolv-Lignin aus Buchenholz konnte eine erhebliche Verringerung des Anteils von β-Ether-Bindungen (mittels HSQC-NMR-Analyse) erzielt werden, eine Monomerisolierung wurde allerdings nicht beschrieben.^[394]

3.4.4. Vermeidung der erneuten Kondensation bei Ligninölen

Es ist schon lange bekannt, dass die Bildung von reaktiven Zwischenprodukten, insbesondere Kombinationen eines Phenols und eines Aldehyds bzw. Ketons, zu Kondensation führt und die Wirksamkeit von Verfahren zur säure- oder basekatalysierten Depolymerisation von Lignin begrenzt.^[395] Die Repolymerisationswege sind wahrscheinlich analog den vorher in den Abschnitten zu Isolierungsverfahren beschriebenen (Schema 6), wobei das Verschwinden der β-O-4-Bindungen enthaltenden Fragmente mit der damit einhergehenden Bildung eines abbaubeständigeren Lignins beobachtet wird. Dementsprechend müssen derartige reaktive Phenol-, Carbonyl- und/oder Alken-Funktionalitäten abfangen und „desaktiviert“ werden, um die Ausbeute an Ligninöl zu erhöhen. In solch einem Verfahren wurde eine basekatalysierte Depolymerisation mit Borsäure durchgeführt, um die freigesetzten Phenole in die entsprechenden Boratester zu überführen. Die Ausbeute an Bioöl konnte, gegenüber dem üblichen NaOH-katalysierten Verfahren, mit 52 Gew.-% mehr als verdoppelt werden.^[395] Wie bereits erwähnt, ist bei Hydrogenolyseverfahren unter Zusatz von Übergangsmetallkatalysatoren die Entfernung reaktiver funktioneller Gruppen eingeschlossen, die üblicherweise durch Hydrierung freiliegender funktioneller Carbonylgruppen zu den entsprechenden Alkoholen oder Alkanen erfolgt. Das wird veranschaulicht durch die Depolymerisation von Lignin, das mit cellulolytischen Enzymen aus Bambusrohr isoliert wurde, über einem physikalischen Gemisch aus einem sauren Katalysator (ultrastabiler Zeolith Y) und einem Hydrogenolysekatalysator (Raney-Nickel), unter Verwendung von Methanol sowohl als Lösungsmittel als auch als Wasserstoffdonor.^[396] Es wurden deutlich verbesserte Bioölausbeuten erzielt, wenn die zwei Katalysatoren zusammen eingesetzt wurden (28 Gew.-% gegenüber 3 Gew.-% bzw. 13 Gew.-%, wenn nur der saure Katalysator bzw. nur der Nickelkatalysator eingesetzt wird),^[396] somit scheinen sich die beiden

Katalysatoren bei der Spaltung unterschiedlicher Bindungen zu ergänzen.

Auch die Auswahl des Lösungsmittels hat einen starken Einfluss auf die Neigung von depolymerisiertem Ligninöl zur erneuten Kondensation. Beispielsweise wurde zunächst die Depolymerisation von Lignin über Kupfer auf (basischen) porösen Metalloxiden als Trägermaterialien in Methanol beschrieben.^[397] Später wurde jedoch eine deutlich vorteilhafte Wirkung der Verwendung von Ethanol als Lösungsmittel entdeckt.^[288,371] So kann Ethanol als Kappungsmittel wirken, indem er reaktive Phenol-Teile ethoxyliert und eine anschließende erneute Kondensation verhindert. Eine HSQC-NMR-Analyse eines von Protobind abgeleiteten Ligninöls, das in Ethanol bei 300 °C über dem gleichen Katalysator depolymerisiert wurde, zeigte eine beträchtliche Alkylierung, wobei die O-Alkylierung des Phenol-Teils der C-Alkylierung am Ring vorausging. Somit wurden unter diesen Bedingungen 17 Gew.-% Monoaromaten und 73 Gew.-% THF-lösliches Ligninöl erhalten, während diese Ausbeuten in Methanol auf 6 Gew.-% bzw. 57 Gew.-% begrenzt waren.

Methanol weist zwar ein ähnliches Vermögen zur Alkylierung von Ligninfragmenten auf,^[398] es kann jedoch eine In-situ-Bildung von Formaldehyd (aus Methanol) stattfinden, der mit Phenolen unter Bildung von polymeren Nebenprodukten kondensiert. Dieses Phänomen konnte durch Modellreaktionen mit Phenolen entweder in Methanol oder Ethanol eindeutig nachgewiesen werden, die die Bildung von Diphenylmethanen in Methanol, aber die Bildung von Alkyl- und Alkoxyphenolen in Ethanol belegten (Abbildung 11). Aufgrund der sterischen Größe sind die Alkyl- und Alkoxyphenole wesentlich weniger anfällig für eine erneute Kondensation. Bei Verwendung eines Lösungsmittelgemisches aus Methanol und Ethanol im Verhältnis 1:1 kann Ethanol außerdem sämtlichen, von Methanol abgeleiteten Formaldehyd „abfangen“ und Kondensationsreaktionen mit aromatischen Spezies verhindern. Dieser Effekt ist von Vorteil, da sich Formaldehyd wahrscheinlich auch durch die Eliminierung von γ -CH₂OH-Gruppen an der Propylseitenkette von phenolischen Lignineinheiten bildet. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen ermöglichte die weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen bei Protobind-Lignin die Bildung von 60 Gew.-% alkylierten Monoaromaten aus Lignin bei 380 °C.

3.4.5. Katalysatorstabilität und Ligninverunreinigungen

Eine ausreichende Lebensdauer des Katalysators ist wesentlich für eine wirtschaftlich tragfähige nachgeschaltete Behandlung von Lignin. Allerdings sind die Informationen zur Stabilität bzw. Desaktivierung von Katalysatoren auf einige ausgewählte Depolymerisationssysteme beschränkt. Übersichtsartikel befassten sich mit den generellen Herausforderungen, die in Zusammenhang stehen mit der Stabilität von Katalysatoren für die heterogene Katalyse unter hydrothermalen Bedingungen^[399] und speziell bei der Umwandlung von nachwachsenden Rohstoffen.^[400]

Es ist bekannt, dass eines der gängigsten Trägermaterialien für Metallkatalysatoren, γ -Aluminiumoxid, in Gegenwart von Wasser eine Phasenumwandlung zu Böhmit erfährt.^[401,402] Kürzlich wurde die Katalysatorstabilität bei der

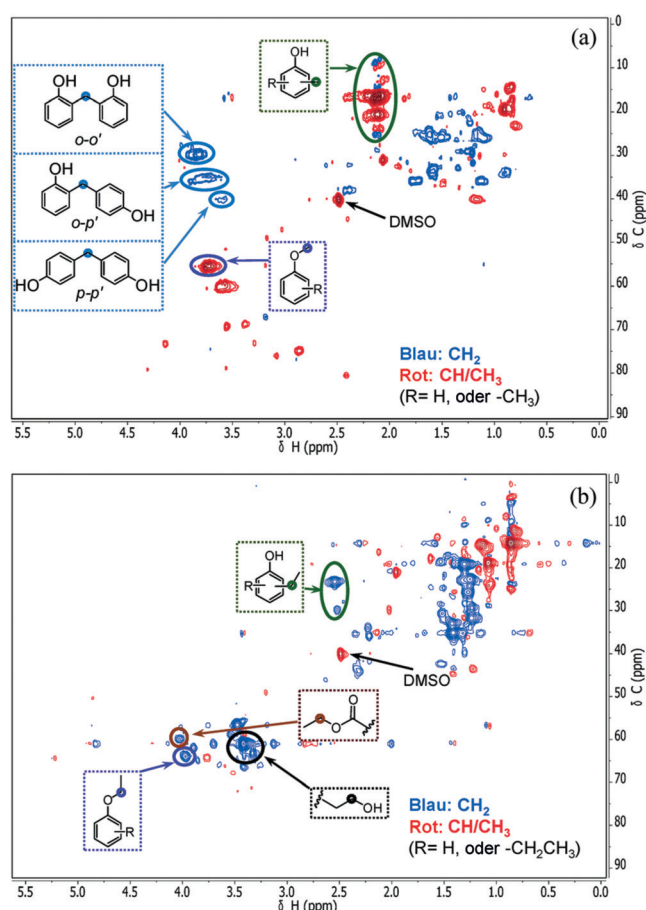


Abbildung 11. HSQC-NMR-Spektren, die die unterschiedliche Reaktivität von Phenolen in Gegenwart von a) Methanol oder b) Ethanol als Lösungsmittel belegen: Mit Methanol werden Kreuzpeaks entsprechend den Methylenbrücken zwischen den Phenol-Verbindungen beobachtet; mit Ethanol sind stattdessen C₂-alkylierte Phenole erkennbar. Abdruck mit Genehmigung aus *Green Chem.* **2015**, *17*, 4941–4950.^[288] Copyright 2015 Royal Society of Chemistry.

Flüssigphasenreformierung von Lignin über einem Pt/ γ -Al₂O₃-Katalysator untersucht.^[403] In dieser Studie wurde festgestellt, dass die Bildung von Böhmit eine Desaktivierung des Katalysators bewirkt, wobei die Metallpartikel eingekapselt werden, was zu einer deutlichen Verringerung der Anzahl der katalytisch aktiven Stellen führt. In Gegenwart von ligninabgeleiteten Monoaromaten (z.B. Guajacol) wird die Umwandlung von γ -Aluminiumoxid zu Böhmit durch die Koordination von Phenolaten an der Trägoberfläche gehemmt. Außerdem besitzt Lignin selbst eine hohe Affinität für Aluminiumoxid, sodass es einen Überzug bildet und die strukturellen Eigenschaften des Katalysatorträgermaterials stabilisiert.

Verunreinigungen, die im Ligninstrom infolge des Verfahrens zur Isolierung von Lignin auftreten, können ebenfalls deutliche Auswirkungen sowohl auf die Reaktivität als auch auf die Lebensdauer des Katalysators haben. Es gibt kein Verfahren zur Fraktionierung von Lignocellulose, das ein Lignin liefern kann, das frei von Verunreinigungen (u.a. Kohlenhydrate und Asche) ist. Trotz der Wichtigkeit einer genauen Analyse der Verunreinigungen in technischen Lig-

ninen vor der nachgeschalteten katalytischen Behandlung, ist solch eine detaillierte Charakterisierung in der Literatur oft nicht angegeben. Zurückbleibende Zucker bzw. Kohlenhydrate sind häufige Verunreinigungen in Lignin, besonders wenn schonendere Aufschlussverfahren angewendet werden.^[404] Die Unbeständigkeit von Zuckern unter sauren oder basischen Bedingungen kann zur Bildung von Furanen oder Huminen in Dehydratisierungsreaktionen führen, die danach eine Desaktivierung des Katalysators durch Verschmutzung bzw. Vergiftung bewirken können. Auch Lignin und reaktive Kohlenhydratfragmente können reagieren, was zu einer erneuten Kondensation führt. Durch Reformierung sämtlicher vorhandener Zucker bzw. Kohlenhydrate kann hingegen der Bedarf an von außen zugeführtem Wasserstoff in Prozessen der Hydrogenolyse bzw. Hydrierung gesenkt werden.

Kürzlich wurde der Einfluss von Kohlenhydrat-Derivaten auf die Katalysatorleistung bei der Hydrodesoxygenierung (HDO) von Guajacol mit einem Ru/C-Katalysator gezeigt.^[209] Durch Furfural und 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) wurde die Katalysatoraktivität stark verringert. Bei 270 °C und einem H₂-Druck von 4 MPa wurde die vollständige Umwandlung von Guajacol nach 1 h beobachtet, während in Gegenwart einer äquimolaren Menge an Furfural noch 30 % Guajacol nicht umgesetzt waren. Unterstützende DFT-Rechnungen zur Ru(0001)-Oberfläche belegten, dass Furfural und 5-HMF stärker als Guajacol binden. Auf diese Weise konnte die verringerte Aktivität auf konkurrierende Adsorption an den aktiven Stellen des Katalysators zurückgeführt werden.

Auch zurückbleibende (ungesättigte) Lipide können in isolierten Ligninen vorhanden sein und aufgrund ihrer olefinischen Doppelbindungen und ihrer funktionellen Carboxygruppen die Katalysatorleistung beeinflussen. Die Doppelbindungen können zur Verkokung einer Metalloberfläche führen, während die Carboxygruppen koordinativ an Metalloberflächen binden können, wodurch möglicherweise katalytisch aktive Stellen blockiert werden oder die Herauslösung aktiver Metallspezies gefördert wird.^[405,406]

Elemente und funktionelle Gruppen, die in nativer Lignocellulose nicht vorhanden sind, können als Folge der vorgeschalteten Fraktionierungsbehandlung in den Ligninstrom eingebracht werden – vor allem Schwefel unter den Bedingungen des Kraftzellstoffverfahrens (einige schwefelhaltige Verunreinigungen können aus Aminosäureresten stammen) und Alkali- bzw. Erdalkalimetalle (aus anorganischen Chemikalien, die beim chemischen Aufschluss von Holz verwendet werden). Schwefel stellt ein Gift für viele Übergangsmetalle dar, insbesondere für die Metalle der Platingruppe, die häufig als Katalysatoren für die Hydrogenolyse von Lignin eingesetzt werden.^[407] Die genauen Mechanismen der Vergiftung mit Schwefel in Verfahren zur Ligninverwertung sowie die Speziation und das Ausmaß des Schwefeintrags in das Ligninöl sind noch weitgehend unbekannt. Im Allgemeinen sind wahrscheinlich bei den meisten Katalysatoren überwiegend schwefelfreie isolierte Lignine als Rohstoffe wünschenswert. Die Desulfurierung von Ligninen oder der Einsatz eines schwefeltoleranten Katalysators^[408] sind alternative Strategien zur Behandlung von Li-

gninen mit einem hohen Gehalt an schwefelhaltigen Verunreinigungen. So erwies sich ein Ni/C-Katalysator als ziemlich robust gegen eine Vergiftung mit Schwefel (bei Verwendung eines Natriumlignosulfonats als Ausgangsmaterial, in Ethylenglykol bei 200 °C und einem H₂-Druck von 5 MPa).^[408] Die In-situ-Hydrodesulfurierung des Lignineinsatzmaterials wurde durch den Nachweis von H₂S in der Gasphase angezeigt. Trotzdem wurde nach der Reaktion mittels Röntgenpulverdiffraktometrie katalytisch inaktives Nickelsulfid nachgewiesen. Interessanterweise könnte ein hoher Schwefelgehalt sogar von Vorteil sein, um die sulfidierte Phase des Katalysators und die Aktivität aufrechtzuerhalten, wenn typische Cobalt-Molybdän-Sulfid-Katalysatoren oder Nickel-Molybdän-Sulfid-Katalysatoren für die Depolymerisation oder Aufwertung von Ligninöl durch Hydrodesoxygenierung eingesetzt werden.

Wo ein fester saurer Katalysator (z. B. Zeolith) zur nachgeschalteten Verwertung von Lignin verwendet wird, kann der Austausch von Alkali- bzw. Erdalkalimetallionen gegen Wasserstoffionen zu einer Verringerung der Acidität und damit der Aktivität führen. Diese Hypothese wurde bestätigt durch die Desaktivierung von Mischoxidkatalysatoren aus Siliciumdioxid und Aluminiumoxid, die bei der Depolymerisation von Lignin bei 250 °C in einem Lösungsmittelgemisch aus Wasser und Methanol (1:5) eingesetzt wurden.^[409] Wurde ein Organosolv-Lignin verwendet, konnte die katalytische Leistung über mindestens drei Verwendungszyklen aufrechterhalten werden, wobei ca. 60 Gew.-% chloroformlösliches Öl erhalten wurden. Dagegen wurde mit einem „weniger alkalischen“ Lignin bereits im zweiten Verwendungszyklus des Katalysators eine deutliche Desaktivierung beobachtet, die Ölausbeute halbierte sich, was auf das Vorliegen geringer Mengen an Natrium (ca. 29 mg pro g Lignin), die zum Ionenaustausch mit aktiven Stellen der festen sauren Katalysatoren imstande waren, zurückgeführt wurde. Verunreinigungen im Ligninrohmaterial nach der *vorgeschalteten* Behandlung können deshalb einen stark hemmenden Einfluss auf *nachgeschaltete* katalytische Verfahren ausüben.

3.5. Weitere nachgeschaltete Behandlung

In den vorangegangenen Abschnitten wurden verschiedene schonende und „harsche“ Depolymerisationsverfahren für technische Lignine behandelt. Allerdings weisen die durch Depolymerisation erhaltenen flüssigen Produkte selten schon die gewünschten Eigenschaften auf und enthalten auch keine erheblichen Mengen an Zielverbindungen für die direkte Nutzung in den beabsichtigten Anwendungen. Deshalb werden Verfahren der katalytischen Verwertung für die weitere chemische Umwandlung zu den gewünschten Produkten benötigt. Die Verfahren konzentrieren sich typischerweise auf die weitere Verringerung des Sauerstoffgehalts durch Hydrodesoxygenierung und/oder die weitere Spaltung größerer oligomerer Fragmente des Öls. Die Hydrodesoxygenierung von aus Lignin und ähnlichen Modellverbindungen erhaltenen flüssigen Produkten ist in neueren Übersichtsartikeln umfassend beschrieben.^[19,410–413] Hier beschränkt sich die Behandlung auf einen Überblick über allgemeine Prinzi-

prien und ausgewählte Beispiele, die die wesentlichen aktuellen Fortschritte und die speziellen Herausforderungen in Zusammenhang mit der Behandlung von Strömen depolymerisierter Lignine (d. h. Ligninöle) aufzeigen.

Verfahren der Hydrodesoxygenierung können grob in direkte und indirekte Verfahren unterteilt werden. Bei direkten Verfahren wird ein Katalysator für die selektive hydrogenolytische Spaltung von Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen eingesetzt, während Ringhydrierungsreaktionen vermieden werden. Übliche Katalysatoren sind mit Nickel oder Cobalt dotierte Molybdänsulfide, die breite Anwendung in der petrochemischen Industrie bei der Entfernung von Schwefel aus Rohölströmen finden.^[410] Die Entfernung von Heteroatomen (Desoxygenierung oder Desulfurierung) wird durch Koordination des Heteroatoms an eine Schwefel-Leerstelle des Katalysators und anschließende hydrogenolytische Spaltung der Kohlenstoff-Heteroatom-Bindung bewirkt. Danach wird die aktive Stelle durch Freisetzung von Sauerstoff oder Schwefel als H₂O bzw. H₂S regeneriert. Die Hydrodesoxygenierung läuft gewöhnlich langsamer ab als die Hydrodesulfurierung aufgrund der stärkeren Metall-Sauerstoff-Bindung im Vergleich zur analogen Metall-Schwefel-Bindung. Saure Trägermaterialien erhöhen die Geschwindigkeit der Hydrodesoxygenierung,^[414] obwohl in gewissem Umfang auch eine C-Alkylierung an den aromatischen Ringen erfolgen kann.^[415] Die Koksbildung auf dem Katalysator (die ebenso mit der Acidität des Trägermaterials in Zusammenhang steht) begrenzt außerdem erheblich die Lebensdauer des Katalysators,^[412] mit alternativen Molybdän/Wolfram-Carbid-Katalysatoren^[416] und Metallphosphid-Katalysatoren,^[417,418] die über andere Desoxygenierungsmechanismen wirken, konnten diese Schwierigkeiten teilweise überwunden werden.

Dagegen werden bei indirekten Verfahren Hydrierungskatalysatoren zur Sättigung des aromatischen Rings verwendet, wodurch die C-O-Bindungen geschwächt werden, die anschließend durch säurekatalysierte Dehydratisierung gespalten werden. Typische Katalysatoren enthalten Edelmetalle (Pd, Pt, Ru, Rh) oder Ni auf einem Träger aus einem sauren Oxid oder Aktivkohle.^[19] Entscheidend sind sowohl die Säurefunktion als auch die Metallfunktion des Katalysators.^[419] Die Reaktion von Phenol in Gegenwart eines Pd/C-Katalysators führt zur Anreicherung von Cyclohexanon und danach von Cyclohexanol. In Gegenwart von Phosphorsäure erfolgt jedoch eine schnelle Dehydratisierung von Cyclohexanol, die Cyclohexen liefert, das ebenfalls umgehend über dem Pd/C-Katalysator zu Cyclohexan hydriert wird. In einigen Fällen verläuft die Reaktion von Guajacolen über anfängliche Ringhydrierung und anschließende Hydrolyse des Methoxy-Substituenten, wodurch 1,2-Cyclohexandiole gebildet werden, die wiederum dehydratisiert und hydriert werden unter Bildung von Cyclohexan. Mit einem Katalysator aus Nickel auf einem Träger aus Zeolith wurde demonstriert, dass beide Funktionen in einem Material vereint werden können, um aus der Pyrolyse von Biomasse abgeleitete komplexe Gemische zu Alkanen umzuwandeln.^[420] In diesem Zusammenhang wurde kürzlich gezeigt, dass Ni/Al-SBA-15 die Hydrodesoxygenierung eines Organosolv-Lignins mit einer Selektivität der Bildung von Cycloalkanen von über 99 %

bewirkt.^[387] Aufgrund der Ähnlichkeiten mit aus Erdöl abgeleiteten Kohlenwasserstoffen konnten von Lignin abgeleitete Alkane durch nachfolgende übliche Verfahren der Erdölraffinerie zu „Drop-in“-Kraftstoffen veredelt werden. Aus einer breiteren Perspektive unterstreicht dieses Beispiel zudem die Bedeutung von Al-SBA-15 als alternatives saures Trägermaterial gegenüber Zeolithen oder anderen sauren Materialien für die Hydrodesoxygenierung von phenolischen Strömen.^[387]

Wenn Arene erhalten werden sollen, ist ein zusätzlicher Schritt der Dehydrierung im Anschluss an die indirekte Desoxygenierung erforderlich. Ein als Katalysator eingesetztes Gemisch aus Raney-Nickel und H-BEA-35 führte mit 2-Propanol als Wasserstoffdonor, gelöst in einem aliphatischen Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel, zur wirksamen Umwandlung von Phenol zu Benzol über einen indirekten Weg.^[284] Durch Anwendung eines Wasserstoffdonors für die Wasserstoffübertragung in flüssiger Phase (2-Propanol) anstelle von gasförmigem Wasserstoff wird die Bedeckung der Nickeloberfläche mit Wasserstoff erheblich verringert, was die Dehydrierung von Cyclohexen-Zwischenprodukten zu Arenen als weiteren potenziellen Weg ermöglicht. Die Selektivität hin zu Arenen kann somit durch Modifizierung des verfügbaren Wasserstoffs in Form von 2-Propanol genau abgestimmt werden. Diese Verfahrensweise ist auch bei komplexen Bioölen aus der Pyrolyse und Organosolv-Ligninen anwendbar.

Beispiele für stufenweise Verfahren der Depolymerisation und Hydrodesoxygenierung sind bekannt und dienen dazu, einige der Herausforderungen, die mit Ligninströmen verbunden sind, aufzuzeigen. In einem Verfahren wurden Ligninöle durch Flüssigphasenreformierung über einem Katalysator von 1 Gew.-% Pt auf γ -Al₂O₃ hergestellt, damit wurden aus Organosolv-Lignin, Kraftlignin bzw. Lignin aus Zuckerrohrbagasse 11 %, 9 % bzw. 5 % Monoaromaten erhalten.^[421] Das Produktgemisch enthielt einfach, zweifach und dreifach oxidierte Aromaten, entsprechend der Häufigkeit an Cumaryl-, Guajacyl- und Syringyl-Bausteinen im Ausgangsmaterial. Die anschließende Hydrodesoxygenierung mit einem Mo₂C/C-Katalysator bei 300 °C in Dodecan ergab bei einem Organosolv-Lignin eine Monomerausbeute von 9 % (vom ursprünglichen Ligninrohmaterial), wobei der Sauerstoffgehalt deutlich verringert wurde. Interessanterweise reichern sich zunächst monooxydierte Zwischenprodukte an, bevor sauerstofffreie Produkte gebildet werden, wenn von dioxidierten Modellverbindungen ausgegangen wird, während sich bei den Ligninölen keine monooxydierten Verbindungen anreichern.^[422] Die vollständige Desoxygenierung von ligninabgeleiteten Bioölen ist jedoch noch wesentlich schwieriger als die Umwandlung von oxydierten Modellverbindungen.

Birkenholzsägemehl wurde in einem Hydrogenolyseverfahren über einem Pt/C-Katalysator bei 200 °C in einem Gemisch aus 1,4-Dioxan und Wasser im Verhältnis 1:1 mit 1 % Phosphorsäure depolymerisiert.^[423] Das mit Cyclohexan extrahierte Produktöl ergab eine Ausbeute von 46 Gew.-% Propyl- bzw. Propanol-substituierten Monoaromaten und 12 Gew.-% Diaromaten. Ein zweiter Reaktionsschritt über Pd/C bei 250 °C mit 5 Gew.-% Phosphorsäure in Wasser lie-

ferte Alkane in 94 % Ausbeute (bezüglich der Monomer-ausbeute im ersten Schritt, die sich zwischen C₈-Alkanen (15 %) und C₉-Alkanen (85 %) aufteilt). Auf die gleiche Weise ergab die Dimerfraktion 82 % C₁₄- bis C₁₈-Alkane. Durch Hydrolyse der Methoxygruppen wurde Methanol gebildet.

Das wirksame Hydrotreating von 4-(1-Propyl)guajacol zu 4-(1-Propyl)cyclohexanol über einem Katalysator aus Nickel auf einem Träger aus Cerdioxid wurde demonstriert.^[424] Das System wurde danach bei einem von Lignin abgeleiteten Bioöl angewendet, das durch ECCL von Kiefernholzsägemehl mit einem Ru/C-Katalysator in Methanol bei 250 °C und einem H₂-Druck von 3 MPa erhalten wurde. Das Öl enthielt 12 Gew.-% 4-(1-Propyl)guajacol (bezogen auf das Ligninrohmaterial) und geringe Mengen verwandter Produkte (z. B. 4-Ethylguajacol, 4-(1-Propyl)phenol). Durch anschließendes Hydrotreating des Bioöls (3 Gew.-% Ni/CeO₂-Katalysator, H₂-Druck von 4 MPa, 300 °C, 200 min) wurde eine vollständige Umwandlung erreicht, die zu 73 % Ausbeute des gewünschten Produkts 4-Propylcyclohexanol führte. Auffallend ist, dass die für die vollständige Umwandlung des Bioöls erforderlichen Reaktionszeiten fünfmal länger waren, was auf die Katalysatorhemmung durch einige Nebenprodukte zurückzuführen war. Diese Ergebnisse verdeutlichen wiederum, dass die Behandlung von Lignin oder seiner Öle schwieriger ist als die Umsetzung von einfachen Modellverbindungen.

4. Schlussbemerkungen

In diesem Aufsatz haben wir eine kritische Bewertung des Gesamtprozesses der Verwertung von Lignin unter Vergleich unterschiedlicher Strategien vorgenommen, mit einem Schwerpunkt auf der seit 2010 veröffentlichten Literatur. Dieser Überblick über die aktuelle chemische Literatur zu Lignin verdeutlicht einige wiederkehrende Phänomene. Wichtig ist, dass mindestens zwei allgemeine und weitverbreitete falsche Auffassungen hinsichtlich der Molekülstrukturen und Bindungen von Ligninen berichtigt werden müssen. Erstens ist mittlerweile bekannt, dass die Behauptung falsch ist, dass „freie“ (acyclische) α -O-4-Bindungsmotive in den Ligninmakromolekülen vorliegen, da erkannt wurde, dass sie stattdessen Bestandteil der cyclischen Dibenzodioxocin-Struktur motive **D2** sind. Die zweite falsche Auffassung ist, dass die β -O-4-Verknüpfung zwangsläufig die häufigste Verknüpfung in allen Ligninen, einschließlich technischer Lignine, ist. Die Verbreitung dieses Bindungsmotivs in nativen Ligninen variiert von 35 % bis 85 %, in Abhängigkeit vom Pflanzentyp (Hartholz, Weichholz, Gras) und von der genauen Art des lignocellulosehaltigen Einsatzmaterials. Außerdem muss eingeräumt werden, dass die Häufigkeit der β -O-4-Verknüpfungen durch eine Vielzahl von Prozessvariablen beeinflusst wird, darunter Bioengineering von Ligninen (d. h. Herauf- und Herabregulation spezifischer Enzyme des Phenylpropanoid-Biosyntheseweges), jeglicher abiotischer Stress, dem die Pflanze ausgesetzt ist, und wohl in erster Linie der Schweregrad der Bedingungen, denen das Lignin während eines Vorbehandlungs- oder Isolierungsverfahrens ausgesetzt ist.

Unverkennbar weisen die gegenwärtig durch das Kraftzellstoffverfahren isolierten Ligninströme einen deutlich verringerten Anteil der instabilen β -Ether-Bindungen auf. Dieses Prinzip gilt auch für bestimmte Organosolv-Verfahren, besonders für jene, die unter Zusatz saurer oder basischer Katalysatoren durchgeführt werden, und für jene, die mit langen Verweilzeiten verbunden sind. Deshalb ist die Annahme, dass im Kraftzellstoffverfahren stets ein abbaubeständigeres und höherkondensiertes Lignin als in Organosolv-Verfahren (oder anderen Verfahren) gebildet wird, nicht immer richtig. Im Allgemeinen werden die Abbaubeständigkeit und der Kondensationsgrad von Ligninen in hohem Maße durch die Verweilzeit der Ligninfragmente (freigesetzt nach Behandlung des Holzes) sowohl im Zellstoff als auch in der Aufschlussflüssigkeit bestimmt. Ein typisches Beispiel sind in der Lösungsphase vorliegende Lignine in der Phase der Anfangsdelignifizierung des Kraftzellstoffverfahrens, die bekanntermaßen noch einen hohen Anteil der ursprünglichen β -Ether-Bindungen aufweisen. Demzufolge kann die kontinuierliche Extraktion dieses Kraftligninströms eine bessere nachgeschaltete Erschließung ermöglichen.

Zur chemischen Komplexität von Lignin ist hinzuzufügen, dass es nicht den *einen* Typ von β -Ether-Bindungen gibt, sondern verschiedenartige Strukturen, deren berechnete BDE-Werte, je nach der chemischen Beschaffenheit der umliegenden H-, G- und S-Bausteine (und anderer Ligninbausteine), im Bereich von 54–72 kcal mol⁻¹ liegen. Deshalb sind einige Typen von β -O-4-Bindungen nicht zwangsläufig leichter spaltbar als die β - β - oder β -5-Bindungen. Unter typischen harschen Bedingungen sind auch chemische Veränderungen der letztgenannten Bindungstypen zu erwarten, deshalb muss näher untersucht werden, was mit derartigen Bindungen geschieht.

Die Biotechnik von Ligninen zur Erzielung einer höheren Häufigkeit derartiger leicht spaltbarer Bindungen (z. B. β -O-4-, β - β - oder Benzodioxan-Bindungen) kann eine wirksame Strategie darstellen, um die Verfahren zur katalytischen Erschließung von Lignin zu optimieren. Es ist möglich, sich ein „Kaskadenschema“ vorzustellen, in dem diese Bindungen sequenziell gespalten oder modifiziert werden. Die Auswirkungen jeder vorgelagerten Modifizierung auf alle nachgelagerten Prozesse müssen jedoch sorgfältig geprüft werden – ein Forschungsgebiet, das bisher kaum erschlossen ist. Da die Eigenschaften von isoliertem Lignin stark vom Aufschlussverfahren abhängen, besteht ein echter Bedarf an der Entwicklung vorgeschalteter katalytischer Verfahren auf ECCL-Basis unter Nutzung der bemerkenswerten Eigenschaften von durch Bioengineering erhaltenen Ligninen. Ohne eine solche Entwicklung kann das Bioengineering von Ligninen nur eine begrenzte Rolle bei der Verbesserung der Wirksamkeit der nachgeschalteten katalytischen Behandlung spielen, da durch den Fraktionierungsschritt die durch Bioengineering erzeugten strukturellen Merkmale zerstört werden können.

Die Durchsicht der aktuellen wissenschaftlichen Literatur zeigt, dass eine Fülle von oxidativen, reduktiven und redox-neutralen Verfahren zur schonenden Depolymerisation von dimeren und oligomeren Ligninmodellverbindungen, und in ausgewählten Fällen auch von Lignin, entwickelt wurde. Es ist zu beachten, dass sich, mit einigen wesentlichen Ausnahmen,

die optimalen Bedingungen für die Spaltung von Modellverbindungen nicht ohne Weiteres auf die Bedingungen für Depolymerisationsreaktionen von Lignin übertragen lassen. Deshalb sollten sich künftige Untersuchungen auf komplexere Modellverbindungen oder Gemische von Modellverbindungen konzentrieren, die die Reaktivität von Lignin genauer widerspiegeln, außerdem sollten katalytische Reaktionen bei gut charakterisierten Lignineinsatzmaterialien angewendet werden. Darüber hinaus sind weiterentwickelte synthetische Polymere, die Lignin nachahmen, in diesem Sinne besonders interessant, da sie Ligninkomplexität genauer wiedergeben als niedermolekulare Spezies und diese Lücke schließen könnten.

Verfahren zur katalytischen Depolymerisation von Lignin, bei denen teure stöchiometrische Reagentien eingesetzt werden, sollten vermieden werden oder sind nur gerechtfertigt, wenn hochwertige Komponenten extrahiert werden können und wenn das Restlignin noch auf andere Weise aufgewertet werden kann. Dagegen senken konvergente Verfahren (z.B. Depolymerisation und Hydrodesoxygenierung von Lignin) vermutlich den Bedarf an intermediären Reinigungs- und Trennstufen.

Die Entwicklung standardisierter Analyseverfahren zur Charakterisierung des Ausgangsmaterials und des erzeugten Bioöls sind äußerst wichtig. Besondere Aufmerksamkeit muss der Entwicklung von Verfahren zur Analyse der Struktur der restlichen Fraktionen mit mittlerem Molekulargewicht geschenkt werden. Tatsächlich stellt die Charakterisierung derartiger Materialien weiterhin eine Herausforderung dar. Es ist dennoch ersichtlich, dass wesentliche Fortschritte bei der Entwicklung von Depolymerisationsverfahren, die hohe Ausbeuten an Monoaromaten und flüssigen Produkten liefern, erzielt wurden. In diesen neu aufkommenden Verfahren wird das oft erreicht, indem eine erneute Kondensation durch die Wirkung von Kappungsmitteln, Lösungsmitteln, katalytischem Abfang und die sorgfältige Abstimmung der Reaktionsparameter unterbunden wird.

Es ist von großer Bedeutung für die zukünftige Forschung, weitere Faktoren zu berücksichtigen, beispielsweise den Einfluss der Verfahren zur Vorbehandlung von Lignin auf nachgeschaltete katalytische Verfahren, nicht nur hinsichtlich der gebildeten Ligninstruktur, sondern auch hinsichtlich sämtlicher Verunreinigungen, die auf den Ligninstrom übertragen werden. Es hat sich gezeigt, dass solche Verunreinigungen, die eine unterschiedliche Beschaffenheit haben können, die Effektivität der Depolymerisation erheblich beeinflussen. Dieser Einfluss ist eng verbunden mit der Katalysatorstabilität und der Regenerierbarkeit des Katalysators während der langen Lebensdauer, die für die industrielle Anwendung erforderlich ist.

Aufbauend auf den obigen Schlussfolgerungen und mit dem Blick in die Zukunft der Ligninverwertung müssen bei effektiven und realisierbaren Strategien der katalytischen Verwertung alle Phasen des Prozessstroms unter Einbeziehung der Expertise aus einem breiten Spektrum wissenschaftlicher Disziplinen betrachtet werden. Bei der Entwicklung von Technologien zur Ligninverwertung ist die Menge an Lignin, die die vorgesehene Anwendung aufnehmen kann, von entscheidender Bedeutung. Darüber hinaus

sind die Größe des potenziellen Markts und die Preisvolatilität des anvisierten Produkts wichtige Kriterien. Unter Umständen ist es angebracht, mehr als eine mögliche Zielverbindung und/oder mehr als ein Material ins Auge zu fassen. Die Vorteile, die verbunden sind mit einem konvergenten Verfahren, wodurch Ligninfragmente hin zu einer begrenzten Anzahl trennbarer Endprodukte „getrichtert“ werden, oder mit einem stufenweisen Kaskadenverfahren, das die schrittweise Herstellung von hochwertigen und geringwertigen Produkten umfasst, sollten auf einer Fall-zu-Fall-Basis bewertet werden. Die Einbindung von optimierten Verfahren zur katalytischen Ligninverwertung in bereits vorhandene Technologien mit dem Schwerpunkt auf Cellulose ist wichtig, um das Konzept einer integrierten „Bioraffinerie“ zu realisieren. Da die Mehrzahl der derzeitigen Bioraffinerieverfahren vor allem auf die Optimierung der Zuckerproduktion ausgerichtet ist, erfordern die Ströme (erneut kondensierter und somit abbaubeständiger) technischer Lignine wahrscheinlich eine „strenge“ katalytische Behandlung, um sie für die chemische Industrie und die Kraftstoffherstellung nutzbar zu machen. Bioraffinerien der Zukunft sollten mit dem Ziel einer optimalen Verwertung der gesamten Biomasse konzipiert werden, wodurch Ligninströme erhalten werden können, die empfänglicher für eine selektive Umwandlung sind (wie die Ströme aus den aufkommenden katalytischen Behandlungen auf ECCL-Basis).

Schließlich ist Lignin aufgrund des reichen natürlichen Vorkommens, des hohen Kohlenstoffgehalts und des hochfunktionalisierten Charakters ein attraktiver Rohstoff für die gezielte Aufwertung zu Kraftstoffen, Polymerkompositen, Synthesebausteinen und nützlichen (z.B. pharmazeutischen) Vorstufen. Gegenwärtig wird Lignin noch viel zu wenig genutzt, häufig wird es nur als minderwertiger Brennstoff verwendet. Mit dem Aufkommen von immer selektiveren und maßgeschneiderten Verwertungsverfahren und der zunehmenden Fähigkeit, die Ligninstruktur zu verändern, ist zu erwarten, dass von Lignin abgeleitete Chemikalien und Materialien zunehmend Anwendung finden, womit neue Wege für die chemische Industrie und die Kraftstoffherstellung erschlossen werden.

Danksagung

R.R. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung (Sofja-Kovalevskaja-Preis 2010) und dem Exzellenzcluster „Tailor-Made Fuels from Biomass“ für die finanzielle Unterstützung sowie Prof. Dr. Patricia Nunes da Silva (Instituto de Matemática e Estatística, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Brasilien) für die wertvollen Diskussionen zur Statistik von Depolymerisationsprozessen. P.C.A.B. dankt der Netherlands Organization for Scientific Research (NWO) für ein Vernieuwingsimpuls-Veni-Stipendium. B.M.W. bedankt sich für die Förderung durch den Europäischen Forschungsrat (Advanced ERC Grant No. 321140). P.C.A.B. und B.M.W. bedanken sich außerdem für die Förderung durch die Europäische Kommission (SuBiCat Initial Training Network, Call FP7-PEOPLE-2013, ITN, Grant No. 607044) und durch das CatchBio-Programm, finanziert durch das Smart Mix Pro-

gram des Ministry of Economic Affairs und des Ministry of Education, Culture and Science, Niederlande. J.R. dankt dem DOE Great Lakes Bioenergy Research Center (DOE Office of Science BER DE-FC02-07ER64494) und dem Global Climate and Energy Project der Stanford University für finanzielle Unterstützung.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8164–8215
Angew. Chem. **2016**, *128*, 8296–8354

- [1] J. Ralph, *Phytochem. Rev.* **2010**, *9*, 65–83.
- [2] R. Vanholme, B. Demedts, K. Morreel, J. Ralph, W. Boerjan, *Plant Physiol.* **2010**, *153*, 895–905.
- [3] R. Shi, Y.-H. Sun, Q. Li, S. Heber, R. Sederoff, V. L. Chiang, *Plant Cell Physiol.* **2010**, *51*, 144–163.
- [4] J.-K. Weng, C. Chapple, *New Phytol.* **2010**, *187*, 273–285.
- [5] J. C. Magalhaes Silva Moura, C. A. Valencise Bonine, J. d. O. Fernandes Viana, M. C. Dornelas, P. Mazzafera, *J. Integr. Plant Biol.* **2010**, *52*, 360–376.
- [6] Q. Zhao, R. A. Dixon, *Trends Plant Sci.* **2011**, *16*, 227–233.
- [7] C.-J. Liu, *Mol. Plant* **2012**, *5*, 304–317.
- [8] N. D. Bonawitz, C. Chapple in *Annual Review of Genetics*, Bd. 44 (Hrsg.: A. Campbell, M. Lichten, G. Schupbach), **2010**, S. 337–363.
- [9] Y. Mottiar, R. Vanholme, W. Boerjan, J. Ralph, S. D. Mansfield, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2016**, *37*, 190–200.
- [10] H. Hatakeyama, T. Hatakeyama, in *Biopolymers*, Bd. 232 (Hrsg.: A. Abe, K. Dusek, S. Kobayashi), Springer, Berlin, Heidelberg, **2010**, S. 1–63.
- [11] R. Vanholme, K. Morreel, C. Darrah, P. Oyarce, J. H. Grabber, J. Ralph, W. Boerjan, *New Phytol.* **2012**, *196*, 978–1000.
- [12] B. A. Simmons, D. Loqué, J. Ralph, *Curr. Opin. Plant Biol.* **2010**, *13*, 312–319.
- [13] N. D. Bonawitz, C. Chapple, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2013**, *24*, 336–343.
- [14] M. P. Pandey, C. S. Kim, *Chem. Eng. Technol.* **2011**, *34*, 29–41.
- [15] J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongerius, B. M. Weckhuysen, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3552–3599.
- [16] P. Azadi, O. R. Inderwildi, R. Farnood, D. A. King, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2013**, *21*, 506–523.
- [17] S. Kang, X. Li, J. Fan, J. Chang, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2013**, *27*, 546–558.
- [18] C. Li, X. Zhao, A. Wang, G. W. Huber, T. Zhang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11559–11624.
- [19] M. Saidi, F. Samimi, D. Karimipourfard, T. Nimmanwudipong, B. C. Gates, M. R. Rahimpour, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 103–129.
- [20] Y. Zeng, S. Zhao, S. Yang, S.-Y. Ding, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2014**, *27*, 38–45.
- [21] F.-X. Collard, J. Blin, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2014**, *38*, 594–608.
- [22] H. Lange, S. Decina, C. Crestini, *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 1151–1173.
- [23] G. Chatel, R. D. Rogers, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, *2*, 322–339.
- [24] S. K. Hanson, R. T. Baker, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2037–2048.
- [25] W. O. S. Doherty, P. Mousavioun, C. M. Fellows, *Ind. Crops Prod.* **2011**, *33*, 259–276.
- [26] S. Laurichesse, L. Averous, *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 1266–1290.
- [27] V. K. Thakur, M. K. Thakur, P. Raghavan, M. R. Kessler, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, *2*, 1072–1092.
- [28] S. Sen, S. Patil, D. S. Argyropoulos, *Green Chem.* **2015**, *17*, 4862–4887.
- [29] D. Esposito, M. Antonietti, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 5821–5835.
- [30] E. Ten, W. Vermerris, *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 42069.
- [31] J. Ralph, L. L. Landucci, in *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry* (Hrsg.: C. Heitner, D. R. Dimmel, J. A. Schmidt), CRC Press, Boca Raton, **2010**, pp. 137–244.
- [32] C. Lapierre, in *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry* (Hrsg.: C. Heitner, D. R. Dimmel, J. A. Schmidt), CRC Press, Boca Raton, **2010**, pp. 11–48.
- [33] Y. Pu, S. Cao, A. J. Ragauskas, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3154–3166.
- [34] J.-L. Wen, S.-L. Sun, B.-L. Xue, R.-C. Sun, *Materials* **2013**, *6*, 359–391.
- [35] S. H. Ghaffar, M. Fan, *Biomass Bioenergy* **2013**, *57*, 264–279.
- [36] A. Tolbert, H. Akinoshio, R. Khunsupat, A. K. Naskar, A. J. Ragauskas, *Biofuels, Bioprod. Biorefin.* **2014**, *8*, 836–856.
- [37] J. S. Lupoi, S. Singh, R. Parthasarathi, B. A. Simmons, R. J. Henry, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2015**, *49*, 871–906.
- [38] M. Thevenot, M.-F. Dignac, C. Rumpel, *Soil Biol. Biochem.* **2010**, *42*, 1200–1211.
- [39] T. D. H. Bugg, M. Ahmad, E. M. Hardiman, R. Rahmanpour, *Nat. Prod. Rep.* **2011**, *28*, 1883–1896.
- [40] T. D. H. Bugg, M. Ahmad, E. M. Hardiman, R. Singh, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2011**, *22*, 394–400.
- [41] S. Bauer, H. Sorek, V. D. Mitchell, A. B. Ibáñez, D. E. Wemmer, *J. Agric. Food Chem.* **2012**, *60*, 8203–8212.
- [42] J. M. Marita, J. Ralph, R. D. Hatfield, D. J. Guo, F. Chen, R. A. Dixon, *Phytochemistry* **2003**, *62*, 53–65.
- [43] Q. Zhao, Y. Tobimatsu, R. Zhou, S. Pattathil, L. Gallego-Giraldo, C. Fu, L. A. Jackson, M. G. Hahn, H. Kim, F. Chen, J. Ralph, R. A. Dixon, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, 13660–13665.
- [44] C. G. Wilkerson, S. D. Mansfield, F. Lu, S. Withers, J. Y. Park, S. D. Karlen, E. Gonzales-Vigil, D. Padmakshan, F. Unda, J. Rencoret, J. Ralph, *Science* **2014**, *344*, 90–93.
- [45] A. Wagner, L. Donaldson, J. Ralph in *Advances in Botanical Research. Lignins: Biosynthesis, Biodegradation and Bioengineering*, Bd. 61 (Hrsg.: L. Jouanin, C. Lapierre), Academic Press, Burlington, **2012**, S. 37–76.
- [46] L. Gallego-Giraldo, G. Shadle, H. Shen, J. Barros-Rios, S. Fresquet Corrales, H. Wang, R. A. Dixon, *Plant Biotechnol. J.* **2016**, *14*, 895–904.
- [47] H. L. Baxter, M. Mazarei, N. Labbe, L. M. Kline, Q. Cheng, M. T. Windham, D. G. Mann, C. Fu, A. Ziebell, R. W. Sykes, *Plant Biotechnol. J.* **2014**, *12*, 914–924.
- [48] H. Shen, C. R. Poovaiah, A. Ziebell, T. J. Tschaplinski, S. Pattathil, E. Gjersing, N. L. Engle, R. Katahira, Y. Pu, R. Sykes, *Biotechnol. Biofuels* **2013**, *6*, 71.
- [49] T. J. Tschaplinski, R. F. Standaert, N. L. Engle, M. Z. Martin, A. K. Sangha, J. M. Parks, J. C. Smith, R. Samuel, N. Jiang, Y. Pu, *Biotechnol. Biofuels* **2012**, *5*, 71.
- [50] B. Xu, L. L. Escamilla-Treviño, N. Sathitsuksanoh, Z. Shen, H. Shen, Y. H. Percival Zhang, R. A. Dixon, B. Zhao, *New Phytol.* **2011**, *192*, 611–625.
- [51] C. Fu, J. R. Mielenz, X. Xiao, Y. Ge, C. Y. Hamilton, M. Rodriguez, F. Chen, M. Foston, A. Ragauskas, J. Bouton, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 3803–3808.
- [52] L. L. Escamilla-Treviño, H. Shen, S. R. Uppalapati, T. Ray, Y. Tang, T. Hernandez, Y. Yin, Y. Xu, R. A. Dixon, *New Phytol.* **2010**, *185*, 143–155.
- [53] H. Shen, M. Mazarei, H. Hisano, L. Escamilla-Treviño, C. Fu, Y. Pu, M. R. Rudis, Y. Tang, X. Xiao, L. Jackson, *Plant Cell* **2013**, *25*, 4342–4361.
- [54] A. Rohde, K. Morreel, J. Ralph, G. Goeminne, V. Hostyn, R. De Rycke, S. Kushnir, J. Van Doorselaere, J. P. Joseleau, M. Vuylsteke, G. Van Driessche, J. Van Beeumen, E. Messens, W. Boerjan, *Plant Cell* **2004**, *16*, 2749–2771.

- [55] D. J. Millar, M. Long, G. Donovan, P. D. Fraser, A.-M. Boudet, S. Danoun, P. M. Bramley, G. P. Bolwell, *Phytochemistry* **2007**, 68, 1497–1509.
- [56] A. L. Schillmiller, J. Stout, J.-K. Weng, J. Humphreys, M. O. Ruegger, C. Chapple, *Plant J.* **2009**, 60, 771–782.
- [57] X. Li, N. D. Bonawitz, J.-K. Weng, C. Chapple, *Plant Cell* **2010**, 22, 1620–1632.
- [58] S. G. A. Moinuddin, M. Jourdes, D. D. Laskar, C. Ki, C. L. Cardenas, K.-W. Kim, D. Zhang, L. B. Davin, N. G. Lewis, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8, 3928–3946.
- [59] A. M. Patten, M. Jourdes, C. L. Cardenas, D. D. Laskar, Y. Nakazawa, B.-Y. Chung, V. R. Franceschi, L. B. Davin, N. G. Lewis, *Mol. Biosyst.* **2010**, 6, 499–515.
- [60] R. Vanholme, J. Ralph, T. Akiyama, F. Lu, J. R. Pazo, H. Kim, J. H. Christensen, B. Van Reusel, V. Storme, R. De Rycke, A. Rohde, K. Morreel, W. Boerjan, *Plant J.* **2010**, 64, 885–897.
- [61] S. Berthet, N. Demont-Caulet, B. Pollet, P. Bidzinski, L. Cezard, P. Le Bris, N. Borrega, J. Herve, E. Blondet, S. Balzergue, C. Lapierre, L. Jouanin, *Plant Cell* **2011**, 23, 1124–1137.
- [62] J. Thévenin, B. Pollet, B. Letarnec, L. Saulnier, L. Gissot, A. Maia-Grondard, C. Lapierre, L. Jouanin, *Mol. Plant* **2011**, 4, 70–82.
- [63] C. B. Sung, K. Si-Yong, B. Hyeun-Jong, L. Hyoun-Sub, P. Eui-Ho, B. Hanhong, *Res. J. Biotechnol.* **2012**, 7, 23–33.
- [64] J. Herrero, A. Esteban-Carrasco, J. Miguel Zapata, *Plant Physiol. Biochem.* **2013**, 67, 77–86.
- [65] D. Öhman, B. Demedts, M. Kumar, L. Gerber, A. Gorzsás, G. Goeminne, M. Hedenström, B. Ellis, W. Boerjan, B. Sundberg, *Plant J.* **2013**, 73, 63–76.
- [66] R. Vanholme, I. Cesarino, K. Rataj, Y. Xiao, L. Sundin, G. Goeminne, H. Kim, J. Cross, K. Morreel, P. Araujo, L. Welsh, J. Hastraete, C. McClellan, B. Vanholme, J. Ralph, G. G. Simpson, C. Halpin, W. Boerjan, *Science* **2013**, 341, 1103–1106.
- [67] A. Wagner, Y. Tobimatsu, G. Goeminne, L. Phillips, H. Flint, D. Steward, K. Torr, L. Donaldson, W. Boerjan, J. Ralph, *Plant Mol. Biol.* **2013**, 81, 105–117.
- [68] M. B. Ali, D. H. McNear, Jr., *BMC Plant Biol.* **2014**, 14, 84.
- [69] J. Herrero, A. Esteban Carrasco, J. Miguel Zapata, *Plant Physiol. Biochem.* **2014**, 80, 192–202.
- [70] F. Fernández-Pérez, T. Vivar, F. Pomar, M. A. Pedreño, E. Novo-Uzal, *J. Plant Physiol.* **2015**, 175, 86–94.
- [71] H. Wang, Q. Zhao, F. Chen, M. Wang, R. A. Dixon, *Plant J.* **2011**, 68, 1104–1114.
- [72] R. Zhou, L. Jackson, G. Shadle, J. Nakashima, S. Temple, F. Chen, R. A. Dixon, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, 107, 17803–17808.
- [73] Q. Zhao, L. Gallego-Giraldo, H. Wang, Y. Zeng, S. Y. Ding, F. Chen, R. A. Dixon, *Plant J.* **2010**, 63, 100–114.
- [74] M. A. Naoumkina, Q. Zhao, L. Gallego-Giraldo, X. Dai, P. X. Zhao, R. A. Dixon, *Mol. Plant Pathol.* **2010**, 11, 829–846.
- [75] F. Jansen, B. Gillesen, F. Mueller, U. Commandeur, R. Fischer, F. Kreuzaler, *Biotechnol. Appl. Biochem.* **2014**, 61, 646–654.
- [76] T. Higuchi, Y. Ito, I. Kawamura, *Phytochemistry* **1967**, 6, 875–881.
- [77] R. Hatfield, J. Ralph, J. H. Grabber, *Planta* **2008**, 228, 919–928.
- [78] U. Takahama, T. Oniki, H. Shimokawa, *Plant Cell Physiol.* **1996**, 37, 499–504.
- [79] F. Lu, S. D. Karlen, M. Regner, H. Kim, S. A. Ralph, R.-C. Sun, K.-i. Kuroda, M. A. Augustin, R. Mawson, H. Sabarez, T. Singh, G. Jimenez-Monteon, S. Zakaria, S. Hill, P. J. Harris, W. Boerjan, C. G. Wilkerson, S. D. Mansfield, J. Ralph, *BioEnergy Res.* **2015**, 8, 934–952.
- [80] W. Lan, F. Lu, M. Regner, Y. Zhu, J. Rencoret, S. A. Ralph, U. I. Zakai, K. Morreel, W. Boerjan, J. Ralph, *Plant Physiol.* **2015**, 167, 1284–1295.
- [81] F. Lu, J. Ralph, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 3681–3694.
- [82] J. C. del Río, J. Rencoret, G. Marques, A. Gutiérrez, D. Ibarra, J. I. Santos, J. s. Jiménez-Barbero, L. Zhang, A. n. T. Martínez, *J. Agric. Food Chem.* **2008**, 56, 9525–9534.
- [83] R. A. Smith, E. Gonzales-Vigil, S. D. Karlen, J. Y. Park, F. Lu, C. G. Wilkerson, L. Samuels, J. Ralph, S. D. Mansfield, *Plant Physiol.* **2015**, 169, 2992–3001.
- [84] D. L. Petrik, S. D. Karlen, C. L. Cass, D. Padmakshan, F. Lu, S. Liu, P. Bris, S. Antelme, N. Santoro, C. G. Wilkerson, *Plant J.* **2014**, 77, 713–726.
- [85] S. Withers, F. Lu, H. Kim, Y. Zhu, J. Ralph, C. G. Wilkerson, *J. Biol. Chem.* **2012**, 287, 8347–8355.
- [86] J. M. Marita, R. D. Hatfield, D. M. Rancour, K. E. Frost, *Plant J.* **2014**, 78, 850–864.
- [87] R. Vanholme, K. Morreel, J. Ralph, W. Boerjan, *Curr. Opin. Plant Biol.* **2008**, 11, 278–285.
- [88] 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, *Phytochem. Rev.* **2004**, 3, 29–60.
- [89] W. Boerjan, J. Ralph, M. Baucher, *Annu. Rev. Plant Biol.* **2003**, 54, 519–546.
- [90] J. Ralph, H. Kim, J. Peng, F. Lu, *Org. Lett.* **1999**, 1, 323–326.
- [91] J. Ralph, J. J. MacKay, R. D. Hatfield, D. M. O'Malley, R. W. Whetten, R. R. Sederoff, *Science* **1997**, 277, 235–239.
- [92] J. Ralph, C. Lapierre, J. M. Marita, H. Kim, F. Lu, R. D. Hatfield, S. Ralph, C. Chapple, R. Franke, M. R. Hemm, *Phytochemistry* **2001**, 57, 993–1003.
- [93] J. C. Del Río, J. Rencoret, P. Prinsen, A. n. T. Martínez, J. Ralph, A. Gutiérrez, *J. Agric. Food Chem.* **2012**, 60, 5922–5935.
- [94] J. Ralph, M. Bunzel, J. M. Marita, R. D. Hatfield, F. Lu, H. Kim, P. F. Schatz, J. H. Grabber, H. Steinhart, *Phytochem. Rev.* **2004**, 3, 79–96.
- [95] K. Osakabe, C. C. Tsao, L. Li, J. L. Popko, T. Umezawa, D. T. Carraway, R. H. Smeltzer, C. P. Joshi, V. L. Chiang, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, 96, 8955–8960.
- [96] J. Humphreys, M. Hemm, C. Chapple, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, 96, 10045–10050.
- [97] J. M. Humphreys, C. Chapple, *Curr. Opin. Plant Biol.* **2002**, 5, 224–229.
- [98] L. Li, Y. Zhou, X. Cheng, J. Sun, J. M. Marita, J. Ralph, V. L. Chiang, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, 100, 4939–4944.
- [99] C. L. Cass, A. Peraldi, P. F. Dowd, Y. Mottiar, N. Santoro, S. D. Karlen, Y. V. Bukhman, C. E. Foster, N. Thrower, L. C. Bruno, O. V. Moskvina, E. T. Johnson, M. E. Willhoit, M. Phutane, J. Ralph, S. D. Mansfield, P. Nicholson, J. C. Sedbrook, *J. Exp. Bot.* **2015**, 66, 4317–4335.
- [100] J. Ralph, T. Akiyama, H. D. Coleman, S. D. Mansfield, *BioEnergy Res.* **2012**, 5, 1009–1019.
- [101] Y. Tu, S. Rochfort, Z. Liu, Y. Ran, M. Griffith, P. Badenhorst, G. V. Louie, M. E. Bowman, K. F. Smith, J. P. Noel, A. Mouradov, G. Spangenberg, *Plant Cell* **2010**, 22, 3357–3373.
- [102] M. M. Derikvand, J. B. Sierra, K. Ruel, B. Pollet, C.-T. Do, J. Thevenin, D. Buffard, L. Jouanin, C. Lapierre, *Planta* **2008**, 227, 943–956.
- [103] B. Tamasloukht, M. S.-J. W. Q. Lam, Y. Martinez, K. Tozo, O. Barbier, C. Jourda, A. Jauneau, G. Borderies, S. Balzergue, J.-P. Renou, S. Hugué, J. P. Martinant, C. Tatout, C. Lapierre, Y. Barriere, D. Goffner, M. Pichon, *J. Exp. Bot.* **2011**, 62, 3837–3848.
- [104] J. Piquemal, C. Lapierre, K. Myton, A. O'Connell, W. Schuch, J. Grima-Pettenati, A. M. Boudet, *Plant J.* **1998**, 13, 71–83.
- [105] R. Van Acker, J.-C. Leple, D. Aerts, V. Storme, G. Goeminne, B. Ivens, F. Legee, C. Lapierre, K. Piens, M. C. E. Van Montagu, N. Santoro, C. E. Foster, J. Ralph, W. Soetaert, G. Pilate, W. Boerjan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, 111, 845–850.
- [106] J. Ralph, H. Kim, F. Lu, J. H. Grabber, J. C. Leplé, J. Berrio-Sierra, M. M. Derikvand, L. Jouanin, W. Boerjan, C. Lapierre, *Plant J.* **2007**, 53, 368–379.

- [107] J.-C. Leple, R. Dauwe, K. Morreel, V. Storme, C. Lapierre, B. Pollet, A. Naumann, K.-Y. Kang, H. Kim, K. Ruel, *Plant Cell* **2007**, *19*, 3669–3691.
- [108] S. Fornalé, M. Capellades, A. Encina, K. Wang, S. Irar, C. Lapierre, K. Ruel, J.-P. Joseleau, J. Berenguer, P. Puigdomenech, J. Rigau, D. Caparros-Ruiz, *Mol. Plant* **2012**, *5*, 817–830.
- [109] A. A. Konovalov, I. K. Shundrina, E. V. Karpova, A. A. Nefedov, N. P. Goncharov, *Russ. J. Genet.* **2014**, *50*, 1161–1168.
- [110] M. B. d'Yvoire, O. Bouchabke-Coussa, W. Voorend, S. Antelme, L. Cezard, F. Legee, P. Lebris, S. Legay, C. Whitehead, S. J. McQueen-Mason, L. D. Gomez, L. Jouanin, C. Lapierre, R. Sibout, *Plant J.* **2013**, *73*, 496–508.
- [111] J. MacKay, T. Presnell, H. Jameel, H. Taneda, D. O'Malley, R. Sederoff, *Holzforschung* **1999**, *53*, 403–410.
- [112] A. J. Saathoff, G. Sarath, E. K. Chow, B. S. Dien, C. M. Tobias, *PLoS ONE* **2011**, *6*, e16416.
- [113] T. Ookawa, K. Inoue, M. Matsuoka, T. Ebitani, T. Takarada, T. Yamamoto, T. Ueda, T. Yokoyama, C. Sugiyama, S. Nakaba, R. Funada, H. Kato, M. Kanekatsu, K. Toyota, T. Motobayashi, M. Vaziranzani, S. Tojo, T. Hirasawa, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 6567.
- [114] B. Vanholme, I. Cesarino, G. Goeminne, H. Kim, F. Marroni, R. Van Acker, R. Vanholme, K. Morreel, B. Ivens, S. Pinosio, M. Morgante, J. Ralph, C. Bastien, W. Boerjan, *New Phytol.* **2013**, *198*, 765–776.
- [115] S. E. Sattler, N. A. Palmer, A. Saballos, A. M. Greene, Z. Xin, G. Sarath, W. Vermerris, J. F. Pedersen, *BioEnergy Res.* **2012**, *5*, 855–865.
- [116] J. H. Jung, W. Vermerris, M. Gallo, J. R. Fedenko, J. E. Erickson, F. Altpeter, *Plant Biotechnol. J.* **2013**, *11*, 709–716.
- [117] P. N. Ciesielski, M. G. Resch, B. Hewetson, J. P. Killgore, A. Curtin, N. Anderson, A. N. Chiamonti, D. C. Hurley, A. Sanders, M. E. Himmel, C. Chapple, N. Mosier, B. S. Donohoe, *Green Chem.* **2014**, *16*, 2627–2635.
- [118] K. Meyer, A. M. Shirley, J. C. Cusumano, D. A. Bell-Lelong, C. Chapple, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1998**, *95*, 6619–6623.
- [119] J.-K. Weng, H. Mo, C. Chapple, *Plant J.* **2010**, *64*, 898–911.
- [120] J. Ralph, T. Akiyama, H. Kim, F. Lu, P. F. Schatz, J. M. Marita, S. A. Ralph, M. S. Reddy, F. Chen, R. A. Dixon, *J. Biol. Chem.* **2006**, *281*, 8843–8853.
- [121] S. K. Huntley, D. Ellis, M. Gilbert, C. Chapple, S. D. Mansfield, *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 6178–6183.
- [122] J. J. Stewart, T. Akiyama, C. Chapple, J. Ralph, S. D. Mansfield, *Plant Physiol.* **2009**, *150*, 621–635.
- [123] N. Santoro, S. L. Cantu, C.-E. Tornqvist, T. G. Falbel, J. L. Bolivar, S. E. Patterson, M. Pauly, J. D. Walton, *BioEnergy Res.* **2010**, *3*, 93–102.
- [124] A. Ros Barceló, *Protoplasma* **1995**, *186*, 41–44.
- [125] S. Berthet, J. Thevenin, D. Baratiny, N. Demont-Caulet, I. Debeaujon, P. Bidzinski, J.-C. Leple, R. Huis, S. Hawkins, L.-D. Gomez, C. Lapierre, L. Jouanin in *Lignins: Biosynthesis, Biodegradation and Bioengineering*, Bd. 61 (Hrsg.: L. Jouann, C. Lapierre), **2012**, S. 145–172.
- [126] Q. Zhao, J. Nakashima, F. Chen, Y. Yin, C. Fu, J. Yun, H. Shao, X. Wang, Z.-Y. Wang, R. A. Dixon, *Plant Cell* **2013**, *25*, 3976–3987.
- [127] S. Lu, Q. Li, H. Wei, M.-J. Chang, S. Tunlaya-Anukit, H. Kim, J. Liu, J. Song, Y.-H. Sun, L. Yuan, T.-F. Yeh, I. Peszlen, J. Ralph, R. R. Sederoff, V. L. Chiang, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, 10848–10853.
- [128] C.-Y. Wang, S. Zhang, Y. Yu, Y.-C. Luo, Q. Liu, C. Ju, Y.-C. Zhang, L.-H. Qu, W. J. Lucas, X. Wang, Y.-Q. Chen, *Plant Biotechnol. J.* **2014**, *12*, 1132–1142.
- [129] S. Lu, Q. Li, H. Wei, M.-J. Chang, S. Tunlaya-Anukit, H. Kim, J. Liu, J. Song, Y.-H. Sun, L. Yuan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, 10848–10853.
- [130] I. Cesarino, P. Araújo, J. L. S. Mayer, R. Vicentini, S. Berthet, B. Demedts, B. Vanholme, W. Boerjan, P. Mazzafera, *J. Exp. Bot.* **2013**, *64*, 1769–1781.
- [131] J. G. Dubouzet, T. J. Strabala, A. Wagner, *Plant Sci.* **2013**, *212*, 72–101.
- [132] R. Dauwe, K. Morreel, G. Goeminne, B. Gielen, A. Rohde, J. Van Beeumen, J. Ralph, A. M. Boudet, J. Kopka, S. F. Rochegance, *Plant J.* **2007**, *52*, 263–285.
- [133] S. L. Voelker, B. Lachenbruch, F. C. Meinzer, P. Kitin, S. H. Strauss, *Plant Cell Environ.* **2011**, *34*, 655–668.
- [134] N. D. Bonawitz, J. Im Kim, Y. Tobimatsu, P. N. Ciesielski, N. A. Anderson, E. Ximenes, J. Maeda, J. Ralph, B. S. Donohoe, M. Ladisch, *Nature* **2014**, *509*, 376–380.
- [135] F. Lu, J. M. Marita, C. Lapierre, L. Jouanin, K. Morreel, W. Boerjan, J. Ralph, *Plant Physiol.* **2010**, *153*, 569–579.
- [136] K. Morreel, J. Ralph, F. Lu, G. Goeminne, R. Busson, P. Herdewijn, J. L. Goeman, J. Van der Eycken, W. Boerjan, E. Mesens, *Plant Physiol.* **2004**, *136*, 4023–4036.
- [137] J. Ralph, C. Lapierre, F. Lu, J. M. Marita, G. Pilate, J. Van Doorselaere, W. Boerjan, L. Jouanin, *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49*, 86–91.
- [138] J. M. Marita, J. Ralph, C. Lapierre, L. Jouanin, W. Boerjan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2001**, 2939–2945.
- [139] L. Jouanin, T. Gujon, R. Sibout, B. Pollet, I. Mila, J.-C. Leplé, G. Pilate, M. Petit-Conil, J. Ralph, C. Lapierre in *Plantation Forest Biotechnology in the 21st Century* (Hrsg.: C. Walter, M. Carson), Research Signpost, Kerala, **2004**, S. 219–229.
- [140] A. Wagner, Y. Tobimatsu, L. Phillips, H. Flint, K. Torr, L. Donaldson, L. Pears, J. Ralph, *Plant J.* **2011**, *67*, 119–129.
- [141] L. Jouanin, T. Goujon, V. de Nadai, M.-T. Martin, I. Mila, C. Vallet, B. Pollet, A. Yoshinaga, B. Chabbert, M. Petit-Conil, *Plant Physiol.* **2000**, *123*, 1363–1374.
- [142] N. A. Anderson, Y. Tobimatsu, P. N. Ciesielski, E. Ximenes, J. Ralph, B. S. Donohoe, M. Ladisch, C. Chapple, *Plant Cell* **2015**, *27*, 2195–2209.
- [143] F. Chen, Y. Tobimatsu, D. Havkin-Frenkel, R. A. Dixon, J. Ralph, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 1772–1777.
- [144] R. Tsuji, H. Koizumi, D. Aoki, Y. Watanabe, Y. Sugihara, Y. Matsushita, K. Fukushima, D. Fujiwara, *J. Biol. Chem.* **2015**, *290*, 4410–4421.
- [145] M. Cabane, D. Afif, S. Hawkins in *Lignins: Biosynthesis, Biodegradation and Bioengineering*, Bd. 61 (Hrsg.: L. Jouann, C. Lapierre), **2012**, S. 219–262.
- [146] J. Barros, H. Serk, I. Granlund, E. Pesquet, *Ann. Bot.* **2015**, *115*, 1053–1074.
- [147] J. Liu, A. Osbourn, P. Ma, *Mol. Plant* **2015**, *8*, 689–708.
- [148] M. Rossi, D. Trupiano, M. Tamburro, G. Ripabelli, A. Montagnoli, D. Chiatante, G. S. Scippa, *Planta* **2015**, *242*, 339–351.
- [149] A. Shafi, R. Chauhan, T. Gill, M. K. Swarnkar, Y. Sreenivasulu, S. Kumar, N. Kumar, R. Shankar, P. S. Ahuja, A. K. Singh, *Plant Mol. Biol.* **2015**, *87*, 615–631.
- [150] S. Srivastava, R. K. Vishwakarma, Y. A. Arafat, S. K. Gupta, B. M. Khan, *Physiol. Mol. Biol. Plants* **2015**, *21*, 197–205.
- [151] Y. Wang, Q. Wang, Y. Zhao, G. Han, S. Zhu, *Gene* **2015**, *566*, 95–108.
- [152] S. S. Lawson, C. H. Michler, *Transgenic Res.* **2014**, *23*, 817–826.
- [153] S. L. Voelker, B. Lachenbruch, F. C. Meinzer, S. H. Strauss, *New Phytol.* **2011**, *189*, 1096–1109.
- [154] H. Häggman, A. Raybould, A. Borem, T. Fox, L. Handley, M. Hertzberg, M.-Z. Lu, P. Macdonald, T. Oguchi, G. Pasquali, L. Pearson, G. Peter, H. Quemada, A. Séguin, K. Tattersall, E. Ulian, C. Walter, M. McLean, *Plant Biotechnol. J.* **2013**, *11*, 785–798.
- [155] Y. Barrière, J. Ralph, V. Méchin, S. Guillaumie, J. H. Grabber, O. Argillier, B. Chabbert, C. Lapierre, *C. R. Biol.* **2004**, *327*, 847–860.

- [156] L. Munk, A. K. Sitarz, D. C. Kalyani, J. D. Mikkelsen, A. S. Meyer, *Biotechnol. Adv.* **2015**, *33*, 13–24.
- [157] T. Akiyama, K. Magara, G. Meshitsuka, K. Lundquist, Y. Matsumoto, *J. Wood Chem. Technol.* **2014**, *35*, 8–16.
- [158] J. Ralph, G. Brunow, P. J. Harris, R. A. Dixon, P. F. Schatz, W. Boerjan in *Recent Advances in Polyphenol Research, Bd. 1* (Hrsg.: F. Daayf, A. El Hadrami, L. Adam, G. M. Ballance), Wiley-Blackwell, Oxford, **2008**, S. 36–66.
- [159] N. Terashima, K. Fukushima, L.-F. He, K. Takabe in *Forage Cell Wall Structure and Digestibility* (Hrsg.: H. G. Jung, D. R. Buxton, R. D. Hatfield, J. Ralph), American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America, Madison, **1993**, S. 247–270.
- [160] L. Donaldson, *IWA J.* **2013**, *34*, 3–19.
- [161] J. Wu, K. Fukazawa, J. Ohtani, *Holzforschung* **1992**, *46*, 181–185.
- [162] L. Donaldson, A. Singh, in *Cellular Aspects of Wood Formation* (Hrsg.: J. Fromm), Springer, Berlin, **2013**, pp. 225–256.
- [163] T. E. Timmel, *Compression Wood in Gymnosperms*, Springer, Heidelberg, **1986**.
- [164] L. Zhang, G. Gellerstedt, *Chem. Commun.* **2001**, 2744–2745.
- [165] M. Sette, H. Lange, C. Crestini, *Comput. Struct. Biotechnol. J.* **2013**, *6*, 1–7.
- [166] J. Ralph, J. M. Marita, S. A. Ralph, R. D. Hatfield, F. Lu, R. M. Ede, J. Peng, S. Quideau, R. F. Helm, J. H. Grabber, H. Kim, G. Jimenez-Monteon, Y. Zhang, H.-J. G. Jung, L. L. Landucci, J. J. MacKay, R. R. Sederoff, C. Chapple, A. M. Boudet in *Advances in Lignocellulosics Characterization* (Hrsg.: D. S. Argyropoulos), TAPPI Press, Atlanta, **1999**, S. 55–108.
- [167] S. D. Mansfield, H. Kim, F. Lu, J. Ralph, *Nat. Protoc.* **2012**, *7*, 1579–1589.
- [168] J. Ralph, L. L. Landucci, in *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry* (Hrsg.: C. Heitner, D. R. Dimmel, J. A. Schmidt), CRC Press, Boca Raton, **2010**, S. 137–244.
- [169] S. Heikkinen, M. M. Toikka, P. T. Karhunen, I. A. Kilpeläinen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4362–4367.
- [170] K. Hu, W. M. Westler, J. L. Markley, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1662–1665.
- [171] K. Cheng, H. Sorek, H. Zimmermann, D. E. Wemmer, M. Pauly, *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 3213–3221.
- [172] R. Samuel, M. Foston, N. Jaing, S. Cao, L. Allison, M. Studer, C. Wyman, A. J. Ragauskas, *Fuel* **2011**, *90*, 2836–2842.
- [173] D. S. Argyropoulos in *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry* (Hrsg.: C. Heitner, D. R. Dimmel, J. A. Schmidt), CRC, Taylor & Francis, New York, **2010**, S. 245–265.
- [174] G. Brunow, O. Karlsson, K. Lundquist, J. Sipilä, *Wood Sci. Technol.* **1993**, *27*, 281–286.
- [175] J. Ralph, P. F. Schatz, F. Lu, H. Kim, T. Akiyama, S. F. Nelsen, in *Quinone Methides* (Hrsg.: S. Rokita), Wiley-Blackwell, Hoboken, **2009**, S. 385–420.
- [176] K. Freudenberg, A. C. Neish, *Constitution and Biosynthesis of Lignin*, Springer, New York, **1968**.
- [177] S. Kim, S. C. Chmely, M. R. Nimlos, Y. J. Bomble, T. D. Foust, R. S. Paton, G. T. Beckham, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2846–2852.
- [178] R. Parthasarathi, R. A. Romero, A. Redondo, S. Gnanakaran, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2660–2666.
- [179] J. M. Younker, A. Beste, A. C. Buchanan III, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 3556–3565.
- [180] J. M. Younker, A. Beste, A. C. Buchanan III, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *545*, 100–106.
- [181] A. K. Sangha, J. M. Parks, R. F. Standaert, A. Ziebell, M. Davis, J. C. Smith, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 4760–4768.
- [182] H. Nimz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 313–321; *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 336–344.
- [183] E. Adler, *Wood Sci. Technol.* **1977**, *11*, 169–218.
- [184] K. Lundquist, J. Parkas, *Bioresources* **2011**, *6*, 920–926.
- [185] C. Crestini, F. Melone, M. Sette, R. Saladino, *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 3928–3935.
- [186] T. Elder, *Energy Fuels* **2013**, *27*, 4785–4790.
- [187] T. Elder, *Energy Fuels* **2014**, *28*, 1175–1182.
- [188] K. P. Kringstad, R. Morck, *Holzforschung* **1983**, *37*, 237–244.
- [189] G. Gellerstedt, E. Lindfors, *Svensk Papperstidning-Nordisk Cellulosa* **1984**, *87*, R115–R118.
- [190] G. Gellerstedt, E. L. Lindfors, C. Lapierre, B. Monties, *Svensk Papperstidning-Nordisk Cellulosa* **1984**, *87*, R61–R67.
- [191] D. R. Robert, M. Bardet, G. Gellerstedt, E. L. Lindfors, *J. Wood Chem. Technol.* **1984**, *4*, 239–263.
- [192] S. K. Bose, R. C. Francis, *J. Pulp Pap. Sci.* **1999**, *25*, 425–430.
- [193] G. Gellerstedt, E.-L. Lindfors, *Holzforschung* **1984**, *38*, 151–158.
- [194] F. P. Bouxin, A. McVeigh, F. Tran, N. J. Westwood, M. C. Jarvis, S. D. Jackson, *Green Chem.* **2015**, *17*, 1235–1242.
- [195] G. Vázquez, G. Antorrena, J. González, S. Freire, *J. Wood Chem. Technol.* **1997**, *17*, 147–162.
- [196] F. Tran, C. S. Lancefield, P. C. J. Kamer, T. Lebl, N. J. Westwood, *Green Chem.* **2015**, *17*, 244–249.
- [197] M. Ragnar, G. Henriksson, M. E. Lindström, M. Wimby, J. Blechschmidt, S. Heinemann in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [198] P. Ferrini, R. Rinaldi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8634–8639; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8778–8783.
- [199] J. Jönsson, K. Pettersson, T. Berntsson, S. Harvey, *Int. J. Energy Res.* **2013**, *37*, 1017–1035.
- [200] H. Konnerth, J. Zhang, D. Ma, M. H. G. Pechtl, N. Yan, *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *123*, 155–163.
- [201] R. Rinaldi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8559–8560; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8699–8701.
- [202] R. Patt, O. Kordsachia, R. Süttinger, Y. Ohtani, J. F. Hoesch, P. Ehrler, R. Eichinger, H. Holik, U. Hamm, M. E. Rohmann, P. Mummenhoff, E. Petermann, R. F. Miller, D. Frank, R. Wilken, H. L. Baumgarten, G.-H. Rentrop in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [203] D. Dimmel, G. Gellerstedt, in *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry* (Hrsg.: C. Heitner, D. R. Dimmel, J. A. Schmidt), CRC Press, Boca Raton, **2010**, S. 349–391.
- [204] M. Ek, *Pulping Chemistry and Technology* (Hrsg.: M. Ek, G. Gellerstedt, G. Henriksson), Vol. 2, Walter de Gruyter, Berlin, **2009**.
- [205] R. B. Santos, P. Hart, H. Jameel, H. Chang, *BioResources* **2013**, *8*, 1456–1477.
- [206] B. C. Ahvazi, G. Pageau, D. S. Argyropoulos, *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 506–512.
- [207] F. S. Chakar, A. J. Ragauskas, *Ind. Crops Prod.* **2004**, *20*, 131–141.
- [208] M. Alekhina, O. Ershova, A. Ebert, S. Heikkinen, H. Sixta, *Ind. Crops Prod.* **2015**, *66*, 220–228.
- [209] A. A. Dwiatmoko, S. Lee, H. C. Ham, J.-W. Choi, D. J. Suh, J.-M. Ha, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 433–437.
- [210] Die Angaben stammen aus <http://www.foex.fi/PIX/pulp-paper/>, abgerufen am 21. Januar 2016.
- [211] T. Kleinert, K. v. Tayenthal, *Angew. Chem.* **1931**, *44*, 788–791.
- [212] A. Johansson, O. Aaltonen, P. Ylinen, *Biomass* **1987**, *13*, 45–65.
- [213] T. N. Kleinert, US3585104-A.
- [214] X. J. Pan, C. Arato, N. Gilkes, D. Gregg, W. Mabey, K. Pye, Z. Z. Xiao, X. Zhang, J. Saddler, *Biotechnol. Bioeng.* **2005**, *90*, 473–481.
- [215] X. Pan, N. Gilkes, J. Kadla, K. Pye, S. Saka, D. Gregg, K. Ehara, D. Xie, D. Lam, J. Saddler, *Biotechnol. Bioeng.* **2006**, *94*, 851–861.
- [216] X. Pan, D. Xie, K.-Y. Kang, S.-L. Yoon, J. N. Saddler, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2007**, *137*, 367–377.
- [217] X. Zhao, K. Cheng, D. Liu, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2009**, *82*, 815–827.

- [218] E. K. Pye, J. H. Lora, *Tappi J.* **1991**, *74*, 113–118.
- [219] J. Y. Zhu, X. Pan, R. S. Zalesny, Jr., *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2010**, *87*, 847–857.
- [220] J. Y. Zhu, X. J. Pan, *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 4992–5002.
- [221] J. Wildschut, A. T. Smit, J. H. Reith, W. J. J. Huijgen, *Bioresour. Technol.* **2013**, *135*, 58–66.
- [222] Google Patents, Suchkriterium: inassignee:, Lignol Innovations Ltd., abgerufen am 14. September 2015.
- [223] J. Michels, K. Wagemann, *Biofuels Bioprod. Biorefin.* **2010**, *4*, 263–267.
- [224] J. Viell, A. Harwardt, J. Seiler, W. Marquardt, *Bioresour. Technol.* **2013**, *150*, 89–97.
- [225] R. Rinaldi, *Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization*, The Royal Society of Chemistry, London, **2014**, S. 74–98.
- [226] Y. A. Chirkova, A. E. Kreitus, *Polym. Sci. U.S.S.R.* **1989**, *31*, 2285–2291.
- [227] D. T. Balogh, A. A. S. Curvelo, R. Degroote, *Holzforchung* **1992**, *46*, 343–348.
- [228] T. J. McDonough, *Tappi J.* **1993**, *76*, 186–193.
- [229] K. Lundquist in *Methods in Lignin Chemistry* (Hrsg.: S. Lin, C. Dence), Springer, Berlin, Heidelberg, **1992**, S. 289–300.
- [230] 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*, 472–485.
- [231] E. Kumpinsky, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 3096–3101.
- [232] P. J. Deuss, K. Barta, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *306*, 510–532.
- [233] X. Wang, R. Rinaldi, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8244–8260.
- [234] P. J. Deuss, M. Scott, F. Tran, N. J. Westwood, J. G. de Vries, K. Barta, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7456–7467.
- [235] S. Laure, M. Leschinsky, M. Frohling, F. Schultmann, G. Unkelbach, *Cellul. Chem. Technol.* **2014**, *48*, 793–798.
- [236] T. vom Stein, P. M. Grande, H. Kayser, F. Sibilla, W. Leitner, P. Dominguez de Maria, *Green Chem.* **2011**, *13*, 1772–1777.
- [237] P. M. Grande, J. Viell, N. Theyssen, W. Marquardt, P. Dominguez de Maria, W. Leitner, *Green Chem.* **2015**, *17*, 3533–3539.
- [238] S. Aziz, K. V. Sarkanen, *Tappi J.* **1989**, *72*, 169–175.
- [239] G. C. Goyal, J. H. Lora, E. K. Pye, *Tappi J.* **1992**, *75*, 110–116.
- [240] K. Lundquist, J. Parkäs, *J. Wood Chem. Technol.* **2014**, *35*, 3–7.
- [241] *Top Value-Added Chemicals from Biomass, Volume II – Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin* (Hrsg.: J. E. Holladay, J. F. White, J. J. Bozell, D. Johnson), Pacific Northwest National Laboratory, **2007**.
- [242] K. V. Sarkanen in *Progress in Biomass Conversion*, Bd. 2 (Hrsg.: S. Kyosti V, T. David A), Elsevier, Amsterdam, **1980**, S. 127–144.
- [243] J. A. Dumesic, A. D. Martin, J. S. Luterbacher, D. M. Alonso, US2015176090-A1; WO2015095399-A1.
- [244] J. Han, J. S. Luterbacher, D. M. Alonso, J. A. Dumesic, C. T. Maravelias, *Bioresour. Technol.* **2015**, *182*, 258–266.
- [245] J. S. Luterbacher, D. M. Alonso, J. M. Rand, Y. M. Questell-Santiago, J. H. Yeap, B. F. Pfleger, J. A. Dumesic, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 1317–1322.
- [246] J. S. Luterbacher, A. Azarpira, A. H. Motagamwala, F. C. Lu, J. Ralph, J. A. Dumesic, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2657–2663.
- [247] J. S. Luterbacher, J. M. Rand, D. M. Alonso, J. Han, J. T. Youngquist, C. T. Maravelias, B. F. Pfleger, J. A. Dumesic, *Science* **2014**, *343*, 277–280.
- [248] N. Meine, R. Rinaldi, F. Schüth, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1449–1454.
- [249] M. Källdström, N. Meine, C. Farès, R. Rinaldi, F. Schüth, *Green Chem.* **2014**, *16*, 2454–2462.
- [250] M. Källdström, N. Meine, C. Farès, F. Schüth, R. Rinaldi, *Green Chem.* **2014**, *16*, 3528–3538.
- [251] M. Källdström, N. Meine, C. Fares, F. Schüth, R. Rinaldi, *Green Chem.* **2014**, *16*, 4994–4994.
- [252] F. Schüth, R. Rinaldi, N. Meine, M. Källdström, J. Hilgert, M. D. K. Rechulski, *Catal. Today* **2014**, *234*, 24–30.
- [253] M. D. Kaufman Rechulski, M. Källdström, U. Richter, F. Schüth, R. Rinaldi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 4581–4592.
- [254] M. Källdström, R. Rinaldi, F. Schüth, N. Meine, DE102014102972-A1; WO2014139515-A2; WO2014139515-A3.
- [255] A. Brandt, M. J. Ray, T. Q. To, D. J. Leak, R. J. Murphy, T. Welton, *Green Chem.* **2011**, *13*, 2489–2499.
- [256] M. Schrems, A. Brandt, T. Welton, F. Liebner, T. Rosenau, A. Potthast, *Holzforchung* **2011**, *65*, 527–533.
- [257] P. Verdía, A. Brandt, J. P. Hallett, M. J. Ray, T. Welton, *Green Chem.* **2014**, *16*, 1617–1627.
- [258] L. Chen, M. Sharifzadeh, N. MacDowell, T. Welton, N. Shah, J. P. Hallett, *Green Chem.* **2014**, *16*, 3098–3106.
- [259] A. George, A. Brandt, K. Tran, S. M. S. N. S. Zahari, D. Klein-Marcuschamer, N. Sun, N. Sathitsuksanoh, J. Shi, V. Stavila, R. Parthasarathi, S. Singh, B. M. Holmes, T. Welton, B. A. Simmons, J. P. Hallett, *Green Chem.* **2015**, *17*, 1728–1734.
- [260] A. Brandt, R. J. Murphy, D. J. Leak, T. Welton, J. Hallett, WO2012080702-A2; WO2012080702-A3; CA2821403-A1; EP2652193-A2; CN103370469-A; US2014073016-A1.
- [261] J. P. Hallett, T. Welton, A. Brandt, WO2014140643-A1.
- [262] J. B. Binder, R. T. Raines, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 4516–4521.
- [263] H. F. N. de Oliveira, C. Fares, R. Rinaldi, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5215–5224.
- [264] C. Li, Q. Wang, Z. K. Zhao, *Green Chem.* **2008**, *10*, 177–182.
- [265] C. Li, Z. K. Zhao, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1847–1850.
- [266] R. Rinaldi, N. Meine, J. vom Stein, R. Palkovits, F. Schüth, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 266–276.
- [267] R. Rinaldi, R. Palkovits, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8047–8050; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8167–8170.
- [268] G. F. De Gregorio, T. Welton, J. P. Hallett, *Elucidating the mechanism of lignin depolymerisation using acidic ionic liquids: A focus on ether cleavage*, 248th National Meeting of the American Chemical Society **2014**.
- [269] G. Ebner, S. Schiehser, A. Potthast, T. Rosenau, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 7322–7324.
- [270] X. Wei, Z. Han, D. Zhang, *Carbohydr. Res.* **2013**, *374*, 40–44.
- [271] M. T. Clough, K. Geyer, P. A. Hunt, S. Son, U. Vagt, T. Welton, *Green Chem.* **2015**, *17*, 231–243.
- [272] P. C. Bruijninx, B. M. Weckhuysen, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 1035–1036.
- [273] M. V. Galkin, J. S. M. Samec, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 2154–2158.
- [274] M. V. Galkin, S. Sawadjoon, V. Rohde, M. Dawange, J. S. M. Samec, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 179–184.
- [275] W. Schutyser, S. Van den Bosch, T. Renders, T. De Boe, S. F. Koelewijn, A. Dewaele, T. Ennaert, O. Verkinderen, B. Goderis, C. M. Courtin, B. F. Sels, *Green Chem.* **2015**, *17*, 5035–5045.
- [276] S. Van den Bosch, W. Schutyser, S. F. Koelewijn, T. Renders, C. M. Courtin, B. F. Sels, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13158–13161.
- [277] S. Van den Bosch, W. Schutyser, R. Vanholme, T. Driessen, S. F. Koelewijn, T. Renders, B. De Meester, W. J. J. Huijgen, W. Dehaen, C. M. Courtin, B. Lagrain, W. Boerjan, B. F. Sels, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1748–1763.
- [278] T. Parsell, S. Yohe, J. Degenstein, T. Jarrell, I. Klein, E. Gencer, B. Hewetson, M. Hurt, J. I. Kim, H. Choudhari, B. Saha, R. Meilan, N. Mosier, F. Ribeiro, W. N. Delgass, C. Chapple, H. I. Kenttamaa, R. Agrawal, M. M. Abu-Omar, *Green Chem.* **2015**, *17*, 1492–1499.
- [279] M. Dawange, M. V. Galkin, J. S. M. Samec, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 401–404.
- [280] M. V. Galkin, C. Dahlstrand, J. S. M. Samec, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 2187–2192.

- [281] Q. Song, F. Wang, J. Cai, Y. Wang, J. Zhang, W. Yu, J. Xu, *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 994–1007.
- [282] P. Ferrini, R. Rinaldi, EP2891748-A1; WO2015104262-A1.
- [283] T.-T. You, L.-M. Zhang, S.-K. Zhou, F. Xu, *Ind. Crops Prod.* **2015**, 71, 65–74.
- [284] X. Wang, R. Rinaldi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 11499–11503; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 11713–11717.
- [285] J. Geboers, X. Wang, A. B. De Carvalho, R. Rinaldi, *J. Mol. Catal. A* **2014**, 388–389, 106–115.
- [286] I. Klein, B. Saha, M. M. Abu-Omar, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5, 3242–3245.
- [287] X. Wang, R. Rinaldi, *ChemSusChem* **2012**, 5, 1455–1466.
- [288] X. Huang, T. I. Koranyi, M. D. Boot, E. J. M. Hensen, *Green Chem.* **2015**, 17, 4941–4950.
- [289] C. Zhao, Y. Kou, A. A. Lemonidou, X. Li, J. A. Lercher, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 412–414.
- [290] H. Ohta, H. Kobayashi, K. Hara, A. Fukuoka, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 12209–12211.
- [291] R. Rinaldi, in *Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization* (Hrsg.: R. Rinaldi), The Royal Society of Chemistry, London, **2014**, S. 74–98.
- [292] B. Güvenatam, O. Kurşun, E. H. J. Heeres, E. A. Pidko, E. J. M. Hensen, *Catal. Today* **2014**, 233, 83–91.
- [293] F. Yang, M. A. Hanna, R. Sun, *Biotechnol. Biofuels* **2012**, 5, 13–13.
- [294] Chemical & Engineering News Archive, **1984**, 62, 19–20.
- [295] Z. Strassberger, S. Tanase, G. Rothenberg, *RSC Adv.* **2014**, 4, 25310–25318.
- [296] D. Humbird, R. Davis, L. Tao, C. Kinchin, D. Hsu, A. Aden, P. Schoen, J. Lukas, B. Olthof, M. Worley, D. Sexton, D. Dudgeon, *Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol: Dilute-Acid Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of Corn Stover*, Golden, Colorado, **2011**.
- [297] M. B. Hocking, *J. Chem. Educ.* **1997**, 74, 1055–1059.
- [298] M. M. Bomgardner, *Chem. Eng. News* **2014**, 92, 10–14.
- [299] F. Cherubini, A. H. Strømman in *Biofuels* (Hrsg.: A. Pandey, C. Larroche, S. C. Ricke, C.-G. Dussap, E. Gnansounou), Academic Press, Amsterdam, **2011**, S. 3–24.
- [300] M. Turunen, L. Alvila, T. T. Pakkanen, J. Rainio, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 88, 582–588.
- [301] M. Wang, M. Leitch, C. Xu, *Eur. Polym. J.* **2009**, 45, 3380–3388.
- [302] W. Zhang, Y. Ma, C. Wang, S. Li, M. Zhang, F. Chu, *Ind. Crops Prod.* **2013**, 43, 326–333.
- [303] Y. Li, A. J. Ragauskas, *J. Wood Chem. Technol.* **2012**, 32, 210–224.
- [304] D. A. Baker, T. G. Rials, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 130, 713–728.
- [305] L. Manjarrez Nevárez, L. Ballinas Casarrubias, O. Solis Canto, A. Celzard, V. Fierro, R. Ibarra Gómez, G. Gonzalez Sánchez, *Carbohydr. Polym.* **2011**, 86, 732–741.
- [306] G. Milczarek, O. Inganäs, *Science* **2012**, 335, 1468–1471.
- [307] M. Kijima, T. Hirukawa, F. Hanawa, T. Hata, *Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 6279–6285.
- [308] W. E. Tenhaeff, O. Rios, K. More, M. A. McGuire, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 86–94.
- [309] D. Stewart, *Ind. Crops Prod.* **2008**, 27, 202–207.
- [310] W.-J. Liu, H. Jiang, H.-Q. Yu, *Green Chem.* **2015**, 17, 4888–4907.
- [311] M. Boot, P. Frijters, C. Luijten, B. Somers, R. Baert, A. Donkerbroek, R. J. H. Klein-Douwel, N. Dam, *Energy Fuels* **2009**, 23, 1808–1817.
- [312] L. Zhou, M. D. Boot, B. H. Johansson, J. J. E. Reijnders, *Fuel* **2014**, 115, 469–478.
- [313] R. L. McCormick, M. A. Ratcliff, E. Christensen, L. Fouts, J. Luecke, G. M. Chupka, J. Yanowitz, M. Tian, M. Boot, *Energy Fuels* **2015**, 29, 2453–2461.
- [314] C. Amen-Chen, H. Pakdel, C. Roy, *Bioresour. Technol.* **2001**, 79, 277–299.
- [315] D. Mohan, C. U. Pittman, P. H. Steele, *Energy Fuels* **2006**, 20, 848–889.
- [316] Q. Zhang, J. Chang, T. Wang, Y. Xu, *Energy Convers. Manage.* **2007**, 48, 87–92.
- [317] W. Mu, H. Ben, A. Ragauskas, Y. Deng, *BioEnergy Res.* **2013**, 6, 1183–1204.
- [318] B. C. Owen, L. J. Hauptert, T. M. Jarrell, C. L. Marcum, T. H. Parsell, M. M. Abu-Omar, J. J. Bozell, S. K. Black, H. I. Kenttaemaa, *Anal. Chem.* **2012**, 84, 6000–6007.
- [319] T. N. Pham, D. Shi, D. E. Resasco, *Appl. Catal. B* **2014**, 145, 10–23.
- [320] Z. Ma, J. A. van Bokhoven, *ChemCatChem* **2012**, 4, 2036–2044.
- [321] E. F. Iliopoulou, S. Stefanidis, K. Kalogiannis, A. C. Psarras, A. Delimitis, K. S. Triantafyllidis, A. A. Lappas, *Green Chem.* **2014**, 16, 662–674.
- [322] M. Dusselier, M. Mascal, B. Sels in *Selective Catalysis for Renewable Feedstocks and Chemicals*, Bd. 353 (Hrsg.: K. M. Nicholas), Springer, **2014**, S. 1–40.
- [323] C. L. Williams, C.-C. Chang, P. Do, N. Nikbin, S. Caratzoulas, D. G. Vlachos, R. F. Lobo, W. Fan, P. J. Dauenhauer, *ACS Catal.* **2012**, 2, 935–939.
- [324] R. J. A. Gosselink, *Lignin as a Renewable Aromatic Resource for the Chemical Industry*, PhD Thesis, Wageningen University, The Netherlands, **2011**.
- [325] C. S. Lancefield, O. S. Ojo, F. Tran, N. J. Westwood, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 258–262; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 260–264.
- [326] E. Feghali, G. Carrot, P. Thuery, C. Genre, T. Cantat, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 2734–2743.
- [327] T. D. H. Bugg, R. Rahmanpour, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2015**, 29, 10–17.
- [328] R. Ma, M. Guo, X. Zhang, *ChemSusChem* **2014**, 7, 412–415.
- [329] D. Salvachúa, E. M. Karp, C. T. Nimlos, D. R. Vardon, G. T. Beckham, *Green Chem.* **2015**, 17, 4951–4967.
- [330] Z. Mycroft, M. Gomis, P. Mines, P. Law, T. D. H. Bugg, *Green Chem.* **2015**, 17, 4974–4979.
- [331] J. G. Linger, D. R. Vardon, M. T. Guarnieri, E. M. Karp, G. B. Hunsinger, M. A. Franden, C. W. Johnson, G. Chupka, T. J. Strathmann, P. T. Pienkos, G. T. Beckham, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, 111, 12013–12018.
- [332] D. R. Vardon, M. A. Franden, C. W. Johnson, E. M. Karp, M. T. Guarnieri, J. G. Linger, M. J. Salm, T. J. Strathmann, G. T. Beckham, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 617–628.
- [333] M. D. Kärkäs, B. S. Matsuura, T. M. Monos, G. Magallanes, C. R. Stephenson, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 1853–1914.
- [334] R. Ma, Y. Xu, X. Zhang, *ChemSusChem* **2015**, 8, 24–51.
- [335] A. Rahimi, A. Azarpira, H. Kim, J. Ralph, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 6415–6418.
- [336] A. Rahimi, A. Ulbrich, J. J. Coon, S. S. Stahl, *Nature* **2014**, 515, 249–252.
- [337] J. D. Nguyen, B. S. Matsuura, C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 1218–1221.
- [338] J. M. Nichols, L. M. Bishop, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 12554–12555.
- [339] T. H. Parsell, B. C. Owen, I. Klein, T. M. Jarrell, C. L. Marcum, L. J. Hauptert, L. M. Amundson, H. I. Kenttaemaa, F. Ribeiro, J. T. Miller, M. M. Abu-Omar, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 806–813.
- [340] C. S. Lancefield, N. J. Westwood, *Green Chem.* **2015**, 17, 4980–4990.
- [341] B. Sedai, C. Díaz-Urrutia, R. T. Baker, R. Wu, L. A. P. Silks, S. K. Hanson, *ACS Catal.* **2011**, 1, 794–804.
- [342] S. K. Hanson, R. Wu, L. A. P. Silks, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3410–3413; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 3466–3469.

- [343] C. Díaz-Urrutia, W.-C. Chen, C.-O. Crites, J. Daccache, I. Korbakov, R. T. Baker, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 70502–70511.
- [344] B. Biannic, J. J. Bozell, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2730–2733.
- [345] B. Sedai, R. T. Baker, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 3563–3574.
- [346] N. D. Patil, S. G. Yao, M. S. Meier, J. K. Mobley, M. Crocker, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 3243–3254.
- [347] J. Mottweiler, M. Puche, C. Räuber, T. Schmidt, P. Concepción, A. Corma, C. Bolm, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 2106–2113.
- [348] J. Mottweiler, T. Rinesch, C. Besson, J. Buendia, C. Bolm, *Green Chem.* **2015**, *17*, 5001–5008.
- [349] L. J. Mitchell, C. J. Moody, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 11091–11100.
- [350] Y. Yang, H. Fan, J. Song, Q. Meng, H. Zhou, L. Wu, G. Yang, B. Han, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4028–4031.
- [351] W. E. Piers in *Adv. Organomet. Chem. Bd. 52* (Hrsg.: R. West, A. F. Hill), Elsevier, San Diego, **2005**, S. 1–76.
- [352] A. Fedorov, A. A. Toutov, N. A. Swisher, R. H. Grubbs, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1640–1645.
- [353] E. Feghali, T. Cantat, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 862–865.
- [354] S. Son, F. D. Toste, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3791–3794; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3879–3882.
- [355] J. M. Chan, S. Bauer, H. Sorek, S. Sreekumar, K. Wang, F. D. Toste, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1369–1377.
- [356] A. Wu, B. O. Patrick, E. Chung, B. R. James, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 11093–11106.
- [357] A. Wu, J. M. Lauzon, B. R. James, *Catal. Lett.* **2015**, *145*, 511–518.
- [358] T. vom Stein, T. Weigand, C. Merckens, J. Klankermayer, W. Leitner, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 439–441.
- [359] T. vom Stein, T. den Hartog, J. Buendia, S. Stoychev, J. Mottweiler, C. Bolm, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5859–5863; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5957–5961.
- [360] S. Dabral, J. Mottweiler, T. Rinesch, C. Bolm, *Green Chem.* **2015**, *17*, 4908–4912.
- [361] R. G. Harms, I. I. E. Markovits, M. Drees, h. c. m. W. A. Herrmann, M. Cokoja, F. E. Kühn, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 429–434.
- [362] L. J. Hauptert, B. C. Owen, C. L. Marcum, T. M. Jarrell, C. J. Pulliam, L. M. Amundson, P. Narra, M. S. Aqueel, T. H. Parsell, M. M. Abu-Omar, H. I. Kenttaemaa, *Fuel* **2012**, *95*, 634–641.
- [363] T. M. Jarrell, C. L. Marcum, H. Sheng, B. C. Owen, C. J. O'Lenick, H. Maraun, J. J. Bozell, H. I. Kenttaemaa, *Green Chem.* **2014**, *16*, 2713–2727.
- [364] A. G. Marshall, R. P. Rodgers, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 18090–18095.
- [365] A. A. Herod, K. D. Bartle, T. J. Morgan, R. Kandiyoti, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3892–3923.
- [366] K. M. Torr, D. J. van de Pas, E. Cazeils, I. D. Suckling, *Biore-sour. Technol.* **2011**, *102*, 7608–7611.
- [367] H. Werhan, A. Farshori, P. Rudolf von Rohr, *J. Membr. Sci.* **2012**, *423–424*, 404–412.
- [368] C. G. Boeriu, F. I. Fițigău, R. J. A. Gosselink, A. E. Frissen, J. Stoutjesdijk, F. Peter, *Ind. Crops Prod.* **2014**, *62*, 481–490.
- [369] R. H. Venderbosch, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 1306–1316.
- [370] A. R. Ardiyanti, R. H. Venderbosch, W. Yin, H. J. Heeres, *Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization*, The Royal Society of Chemistry, London, **2014**, S. 151–173.
- [371] X. Huang, T. I. Korányi, M. D. Boot, E. J. M. Hensen, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 2276–2288.
- [372] J. Zakzeski, A. L. Jongerius, P. C. A. Bruijninx, B. M. Weckhuysen, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1602–1609.
- [373] K. Barta, G. R. Warner, E. S. Beach, P. T. Anastas, *Green Chem.* **2014**, *16*, 191–196.
- [374] F. Chen, Y. Tobimatsu, L. Jackson, J. Nakashima, J. Ralph, R. A. Dixon, *Plant J.* **2013**, *73*, 201–211.
- [375] J. Zakzeski, B. M. Weckhuysen, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 369–378.
- [376] Y. Pu, N. Jiang, A. J. Ragauskas, *J. Wood Chem. Technol.* **2007**, *27*, 23–33.
- [377] I. Kilpeläinen, H. Xie, A. King, M. Granstrom, S. Heikkinen, D. S. Argyropoulos, *J. Agric. Food Chem.* **2007**, *55*, 9142–9148.
- [378] P. Mäki-Arvela, I. Anugwom, P. Virtanen, R. Sjöholm, J. P. Mikkola, *Ind. Crops Prod.* **2010**, *32*, 175–201.
- [379] A. Brandt, J. Grasvik, J. P. Hallett, T. Welton, *Green Chem.* **2013**, *15*, 550–583.
- [380] S. S. Y. Tan, D. R. MacFarlane, J. Upfal, L. A. Edye, W. O. S. Doherty, A. F. Patti, J. M. Pringle, J. L. Scott, *Green Chem.* **2009**, *11*, 339–345.
- [381] S. Singh, B. A. Simmons, K. P. Vogel, *Biotechnol. Bioeng.* **2009**, *104*, 68–75.
- [382] A. Brandt, J. P. Hallett, D. J. Leak, R. J. Murphy, T. Welton, *Green Chem.* **2010**, *12*, 672–679.
- [383] F. Kerton, R. Marriott in *Alternative Solvents for Green Chemistry (2)*, The Royal Society of Chemistry, London, **2013**, S. 82–114.
- [384] R. Ma, W. Hao, X. Ma, Y. Tian, Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7310–7315; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7438–7443.
- [385] W. Xu, S. J. Miller, P. K. Agrawal, C. W. Jones, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 667–675.
- [386] S. Kasakov, H. Shi, D. M. Camaioni, C. Zhao, E. Baráth, A. Jentys, J. A. Lercher, *Green Chem.* **2015**, *17*, 5079–5090.
- [387] X. Wang, R. Rinaldi, *Catal. Today* **2016**, *269*, 48–55.
- [388] G. van Rossum, W. Zhao, M. Castellvi Barnes, J.-P. Lange, S. R. A. Kersten, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 253–259.
- [389] S. Kumar, J.-P. Lange, G. Van Rossum, S. R. A. Kersten, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 11668–11676.
- [390] D. Meier, R. Ante, O. Faix, *Bioresour. Technol.* **1992**, *40*, 171–177.
- [391] A. Oasmaa, R. Alén, D. Meier, *Bioresour. Technol.* **1993**, *45*, 189–194.
- [392] A. Klokhorst, J. Wildschut, H. J. Heeres, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 2367–2377.
- [393] C. R. Kumar, N. Anand, A. Klokhorst, C. Cannilla, G. Bonura, F. Frusteri, K. Barta, H. J. Heeres, *Green Chem.* **2015**, *17*, 4921–4930.
- [394] T. Kleine, J. Buendia, C. Bolm, *Green Chem.* **2013**, *15*, 160–166.
- [395] V. M. Roberts, V. Stein, T. Reiner, A. Lemonidou, X. Li, J. A. Lercher, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5939–5948.
- [396] Y. Jiang, Z. Li, X. Tang, Y. Sun, X. Zeng, S. Liu, L. Lin, *Energy Fuels* **2015**, *29*, 1662–1668.
- [397] K. Barta, T. D. Matson, M. L. Fettig, S. L. Scott, A. V. Iretskii, P. C. Ford, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1640–1647.
- [398] T. Voitl, P. Rudolf von Rohr, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 763–769.
- [399] H. Xiong, H. N. Pham, A. K. Datye, *Green Chem.* **2014**, *16*, 4627–4643.
- [400] J. P. Lange, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13186–13197; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13382–13394.
- [401] R. Rinaldi, F. Y. Fujiwara, U. Schuchardt, *Appl. Catal. A* **2006**, *315*, 44–51.
- [402] R. Ravenelle, J. Copeland, A. Van Pelt, J. Crittenden, C. Sievers, *Top. Catal.* **2012**, *55*, 162–174.
- [403] A. L. Jongerius, J. R. Copeland, G. S. Foo, J. P. Hofmann, P. C. A. Bruijninx, C. Sievers, B. M. Weckhuysen, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 464–473.
- [404] R. Katahira, J. B. Sluiter, D. J. Schell, M. F. Davis, *J. Agric. Food Chem.* **2013**, *61*, 3286–3292.
- [405] S. A. W. Hollak, K. P. de Jong, D. S. van Es, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 2648–2655.
- [406] D. A. Boga, F. Liu, P. C. A. Bruijninx, B. M. Weckhuysen, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 134–143.
- [407] C. H. Bartholomew in *Advances in Catalysis Bd. 31* (Hrsg.: D. D. Eley), New York, **1982**.

- [408] Q. Song, F. Wang, J. Xu, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7019–7021.
- [409] A. K. Deepa, P. L. Dhepe, *ACS Catal.* **2015**, 5, 365–379.
- [410] E. Furimsky, *Appl. Catal. A* **2000**, 199, 147–190.
- [411] G. W. Huber, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7184–7201; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7320–7338.
- [412] P. M. Mortensen, J. D. Grunwaldt, P. A. Jensen, K. G. Knudsen, A. D. Jensen, *Appl. Catal. A* **2011**, 407, 1–19.
- [413] A. H. Zacher, M. V. Olarte, D. M. Santosa, D. C. Elliott, S. B. Jones, *Green Chem.* **2014**, 16, 491–515.
- [414] E.-J. Shin, M. A. Keane, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 883–892.
- [415] A. Centeno, E. Laurent, B. Delmon, *J. Catal.* **1995**, 154, 288–298.
- [416] A. L. Jongerius, R. W. Gosselink, J. Dijkstra, J. H. Bitter, P. C. A. Bruijninx, B. M. Weckhuysen, *ChemCatChem* **2013**, 5, 2964–2972.
- [417] K. Li, R. Wang, J. Chen, *Energy Fuels* **2011**, 25, 854–863.
- [418] H. Zhao, D. Li, P. Bui, S. Oyama, *Appl. Catal. A* **2011**, 391, 305–310.
- [419] C. Zhao, Y. Kou, A. A. Lemonidou, X. Li, J. A. Lercher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3987–3990; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4047–4050.
- [420] C. Zhao, J. A. Lercher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5935–5940; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 6037–6042.
- [421] A. L. Jongerius, P. C. A. Bruijninx, B. M. Weckhuysen, *Green Chem.* **2013**, 15, 3049–3056.
- [422] A. L. Jongerius, R. Jastrzebski, P. C. A. Bruijninx, B. M. Weckhuysen, *J. Catal.* **2012**, 285, 315–323.
- [423] N. Yan, C. Zhao, P. J. Dyson, C. Wang, L.-t. Liu, Y. Kou, *ChemSusChem* **2008**, 1, 626–629.
- [424] W. Schutyser, S. Van den Bosch, J. Dijkmans, S. Turner, M. Meledina, G. Van Tendeloo, D. P. Debecker, B. F. Sels, *ChemSusChem* **2015**, 8, 1805–1818.
- [425] R. Jastrzebski, S. E. Constant, C. S. Lancefield, N. J. Westwood, B. M. Weckhuysen, P. C. A. Bruijninx, *ChemSusChem* **2016**, DOI: 10.1002/cssc.201600683.
- [426] C. Chesi, I. B. D. de Castro, M. Clough, P. Ferrini, R. Rinaldi, *ChemCatChem* **2016**, DOI: 10.1002/cctc.201600235.
- [427] S. E. Harton, S. V. Pingali, G. A. Nunnery, D. A. Baker, S. H. Walker, D. C. Muddiman, T. Koga, T. G. Rials, V. S. Urban, P. Langan, *ACS Macro Lett.* **2012**, 1, 568–573.

Eingegangen am 7. November 2015,
veränderte Fassung am 28. Januar 2016
Online veröffentlicht am 17. Juni 2016
Übersetzt von Kerstin Mühle, Chemnitz