



Peroxodicarbonat als grünes Oxidationsmittel für den selektiven Abbau von Kraft-Lignin zu Vanillin

Michael Zirbes, Tobias Graßl, Rieke Neuber, und Siegfried R. Waldvogel*

Abstract: Lignin, die weltweit größte erneuerbare Ressource für Aromaten, mit jährlich etwa 50 Mio. Tonnen anfallendem technischen Lignin, hauptsächlich Kraft-Lignin, ist bezüglich der Synthese von monoaromatischen Verbindungen deutlich unterentwickelt. Wir zeigen die oxidative Depolymerisierung von Kraft-Lignin, bei 180 °C, zur Herstellung von Vanillin **1**, in Ausbeuten von bis zu 6,2 Gew% und 92 % bezogen auf die maximale Ausbeute aus der Quantifizierungsreaktion mittels Nitrobenzol. Durch die Verwendung von Peroxodicarbonat ($C_2O_6^{2-}$) als "grünes" Oxidationsmittel, werden für den Ligninabbau toxische und/oder schädliche Reagenzien vermieden. Außerdem dient der entstehende Abfall als Make-Up-Chemikalie für den Zellstoffprozess. $Na_2C_2O_6$ wurde in einer *ex-cell*-Elektrolyse von wässriger Na_2CO_3 -Lösung an BDD-Anoden in einer Ausbeute von 41 % synthetisiert. Weiterhin wurden die Oxidation und der Abbau von Kraft-Lignin mittels UV/Vis- und NMR-Spektroskopie analysiert.

Einleitung

Angesichts steigender Treibhausgasemissionen und endlicher Erdölressourcen, ist es unerlässlich, fossile Rohstoffe durch nachwachsende Rohstoffe zur Herstellung von Kraftstoffen und Chemikalien zu ersetzen.^[1] Hier ist eine zukunftsorientierte Lösung, die effiziente Nutzung von Lignocellulose-haltiger Biomasse, bei der Lignin bis zu 35 % ausmacht.^[2–4] Lignin wird aus bis zu drei verschiedenen Phenylpropanoiden (Coumaryl-, Coniferyl- und Sinapylalkohol) gebildet, die ein komplexes, dreidimensionales und vernetztes Biopolymer ergeben.^[5] Aufgrund der polypheno-

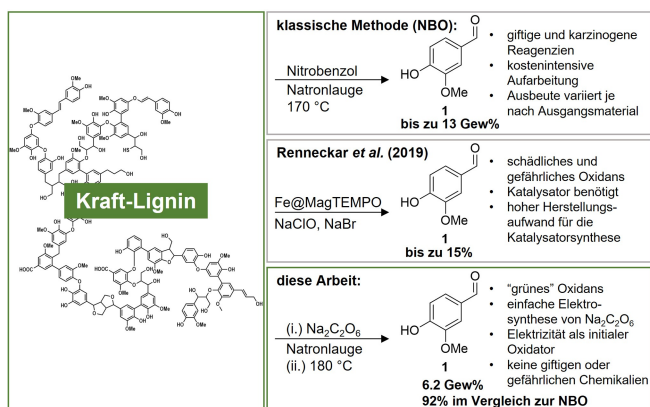
lischen Struktur von Lignin ist es die größte erneuerbare Quelle an aromatischen Verbindungen.^[3,5,6] Außerdem ist Lignin ein erheblicher Nebenstrom in der Zellstoffherstellung, bei der jährlich etwa 50 Millionen Tonnen technisches Lignin anfallen.^[6] Die vorherrschende Technologie zur Herstellung von Zellulose ist das Kraft-Verfahren, bei dem Natronlauge und Natriumsulfid als Aufschlussmittel eingesetzt werden.^[2] Während dieses Prozesses kommt es jedoch zu erheblichen Veränderungen in der Struktur des Biopolymers. Übliche Aryletherbindungen, hauptsächlich β -O-4-Bindungen, werden gespalten und neue C,C-Bindungen werden durch Kondensation gebildet, was zu enormen strukturellen Veränderungen im Vergleich zum nativen Lignin führt.^[2,7] Das erhaltene technische Kraft-Lignin zeichnet sich daher durch eine höhere Stabilität gegenüber Depolymerisation aus. Daher scheiterten Verfahren, die auf die β -O-4-Bindungen in Lignin-Modellverbindungen abzielten, häufig beim Abbau von Kraft-Lignin, da die Menge dieser Struktureinheiten stark reduziert war.^[2] Aufgrund der kondensierten und abbaustabilen Struktur von Kraft-Lignin, in Verbindung mit einer ausgeprägten Schwefelkontamination, ist die Umwandlung dieses Lignins in niedermolekulare Aromaten nach wie vor eine Herausforderung. Daher wird Kraft-Lignin heutzutage hauptsächlich zur Energiegewinnung verbrannt.^[2] Nichtsdestotrotz wurden verschiedene Methode zur Umwandlung von Lignin berichtet,^[6,8,9] diese beinhalten thermische,^[10] biochemische,^[11,12] oxidative,^[13,14] und reduktive Verfahren.^[15,16] Die meisten Abbaumethoden gehen jedoch mit signifikanten Nachteilen einher, wie ein geringe Selektivität, die Verwendung giftiger und schädlicher Chemikalien, schwierige Reaktionsbedingungen und/oder der Anfall von Reagenzabfällen. Unter Verwendung von Nitrobenzol als Oxidationsmittel, wird Vanillin **1**, durch die Umwandlung von Weichholz-Kraftlignin unter alkalischen Bedingungen, in Ausbeuten von bis zu 13 Gew% hergestellt (Schema 1).^[17–19] Da die Oxidation von Kraft-Lignin mit Nitrobenzol (NBO) hohe Ausbeuten der Aromachemikalie **1** liefert, wird diese Reaktion häufig zur Quantifizierung der Lignindepolymerisation, hinsichtlich der maximalen Menge an erzeugtem Vanillin **1**, verwendet.^[18,19] Diese Methode hat jedoch enorme Nachteile, insbesondere durch die toxische und krebserregende Wirkung von Nitrobenzol und daraus entstehenden Nebenprodukten (Azobenzol, Anilin, usw.).

Socha et al. veröffentlichten einen oxidativen Abbau von Kraft-Lignin zur Herstellung von Vanillin **1** mit einer GC-Ausbeute von 5,3 Gew%, unter Anwendung optimierter Reaktionsbedingungen (197 °C für 2,4 h) und einem anfänglichen O_2 -Druck von 2,2 atm.^[20] Die Verwendung von mole-

[*] M. Zirbes, Prof. Dr. S. R. Waldvogel
Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Department Chemie
Duesbergweg 10–14, 55128 Mainz (Deutschland)
E-mail: waldvogel@uni-mainz.de

Dr. T. Graßl, R. Neuber
CONDIAS GmbH
Fraunhofer Straße 1b, 25524 Itzehoe (Deutschland)

© 2023 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.



Schema 1. Ausgewählte Strategien für die oxidative Spaltung von Kraft-Lignin zur Produktion von Vanillin **1**.

kularem Sauerstoff erfordert jedoch einen speziellen Druckreaktor und geht mit hohen Sicherheitsanforderungen einher. Renneckar et al. berichteten über die Erzeugung von Vanillin **1** durch den Abbau von Kraft-Lignin, unter Gebrauch eines magnetisch recycelbaren TEMPO-Nanokatalysators und Natriumhypochlorit als primärem Oxidationsmittel.^[21] Sie erhielten 20 % an phenolischen Monomere mit einer hohen Selektivität (etwa 60 %) gegenüber Vanillin **1**, was nach ihren Angaben einer Ausbeute von etwa 15 Gew % an Vanillin **1** entspricht (Schema 1).^[21] Die angegebenen Werte sind jedoch nicht ganz eindeutig für eine genaue Ausbeute von **1**. Obwohl mit dieser Methode eine hohe Ausbeute an Vanillin **1** erzielt wird, hat diese den Nachteil einer aufwändigen Synthese des Nanokatalysators in vier Schritten. Aktuell gibt es ein industrielles Verfahren zur Herstellung von Vanillin **1** aus dem erneuerbaren Rohstoff Lignin. Hier wird Lignosulfonat in einem kupferbasierten aeroben Verfahren von der Firma BORREGAARD depolymerisiert. Bei einem Sauerstoffdruck von bis zu 15 bar und unter alkalischen Bedingungen, wird Vanillin **1** in Ausbeuten von bis zu 7 Gew % gebildet.^[22] Die Verwendung von Kupfer ist jedoch mit kostenintensiven Reinigungsschritten verbunden. Infolgedessen sinkt die Ausbeute an Vanillin **1** beim industriellen Verfahren auf etwa 0,3 Gew %.^[23] Außerdem ist der Rohstoff Lignosulfonat, der aus dem Sulfit-Prozess zur Zellstoffherstellung gewonnen wird, derzeit im Vergleich zum Kraft-Prozess, unterrepräsentiert.^[2]

Im Gegensatz dazu ist die direkte Verwendung von elektrischem Strom als Oxidations- oder Reduktionsmittel inhärent sicher, kostengünstig und vermeidet die Entstehung von Abfall. Außerdem können herkömmliche reduktive oder oxidative Reaktionen, die oft schädlich, giftig und/oder kostenintensiv sind, ersetzt werden.^[24] Daher hat die elektroorganische Synthese eine Renaissance im Bereich der präparativen organischen Synthese erlebt.^[25,26] Kombiniert man all diese Vorteile mit der Energieversorgung aus erneuerbaren Energien, so handelt es sich um eine "grüne" Methode.^[26,27] Die Nutzung der Elektrosynthese für den anodischen Abbau von Lignin wurde berichtet^[13] für verschiedene native Lignine und Ligninmodellverbindungen,^[12,28] Lignosulfonat,^[22,29] Organosolv-Lignin^[15,30,31] and

Kraft-Lignin.^[32,33] Wir berichteten die Hochtemperaturelektrolyse für den selektiven anodischen Abbau von Kraft-Lignin zu Vanillin **1** an Nickelelektroden mit Ausbeuten von bis zu 4,2 Gew %.^[33] Darüber hinaus wurde das Verfahren der Hochtemperaturelektrolyse für die Depolymerisation diverser Organosolv-Lignine angepasst und optimiert, um Phenole wie Vanillin **1**, Acetovanillon **2**, Syringaldehyd **3** usw. zu erzeugen.^[31] Zudem wurde ein einfaches und effizientes Aufbereitungsprotokoll etabliert, um wertvolle Produkte ohne Neutralisierung aus dem Gemisch abzutrennen.^[34]

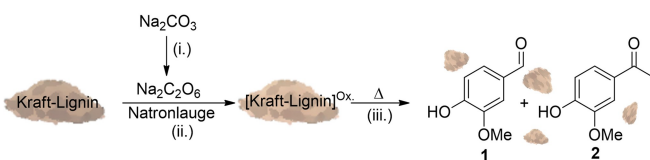
In den letzten Jahrzehnten wurde über die Verwendung von Bor-dotierten Diamantanoden (BDD) zur Synthese von Natriumperoxodicarbonat (Na₂C₂O₆) aus wässriger Natriumcarbonatlösung berichtet.^[35–37] Aufgrund einer hohen Überspannung für die anodische Sauerstoffentwicklungsreaktion, konnten die Elektrolyse an BDD-Anoden bei Temperaturen ≥ 0 °C durchgeführt werden. Bei den zuvor veröffentlichten Methoden, unter Verwendung von Pt-Anoden, war eine Elektrolysetemperatur von unter -15 °C essenziell.^[38,39] Im Vergleich zu Percarbonat, einem Addukt aus Carbonat und H₂O₂, kann Peroxodicarbonat (C₂O₆²⁻) als ein über eine O–O-Bindung verbundenes Dimer von CO₃²⁻ verstanden werden und ist nur elektrochemisch zugänglich.^[39] Die bisher berichteten Batch-Elektrolyse lieferten jedoch nur geringe Konzentrationen von Peroxodicarbonat (<0,06 M).^[35,36] Chardon et al. erzielten Peroxodicarbonatkonzentrationen von bis zu 0,28 M (21 % Ausbeute) in einer zyklischen Durchflusselektrolyse, mit Stromdichten von über 0,7 A cm⁻².^[37] Die Applikation einer solch hohen Stromdichte erfordert jedoch eine intensive Kühlung, aufgrund der resultierenden Wärmeentwicklung. Außerdem wurde die angegebene Stromeffizienz von 76 % nur erreicht, wenn eine unzureichende Ladungsmenge zugeführt wurde (etwa 0,1 F). Um Na₂C₂O₆ in der angegebenen Konzentration von 0,28 M zu erzeugen, musste eine größere Ladungsmenge (>1 F) appliziert werden, was zu einer deutlich geringeren Stromeffizienz führt. Dennoch scheint Peroxodicarbonat ein vielversprechendes Oxidationsmittel zu sein, das umweltverträglich biologisch abbaubar ist, und zudem leicht aus wässrigem Carbonat an BDD-Anoden elektrochemisch generiert werden kann.^[36]

Ergebnisse und Diskussion

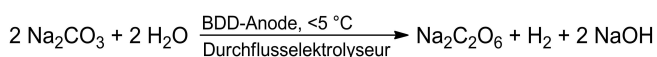
Da das Kraftverfahren die vorherrschende Technik zur Herstellung von Zellstoff ist,^[2] wurde das entsprechende Kraft-Lignin als Ausgangsmaterial für diese Forschung gewählt. Erste Versuche, bei denen handelsübliche Oxidationsmittel wie Peroxodisulfat, Oxone®, Percarbamid und Percarbonat verwendet wurden, lieferten unter den getesteten Bedingungen unzureichende Mengen an Vanillin **1** für den Abbau von Kraft-Lignin. Dagegen wurde mit einer frisch elektrolysierten Peroxodicarbonatlösung unter ähnlichen Bedingungen eine höhere Ausbeute an **1** erzielt. Allerdings war die erhaltene Menge an Vanillin **1** recht gering, so dass eine Optimierung zwingend erforderlich war. Es konnte bereits gezeigt werden, dass Temperaturen über

100 °C essenziell für eine effiziente Depolymerisation von Kraft-Lignin zu Vanillin **1** waren,^[29] wohingegen für die Elektrosynthese von Peroxidcarbonat Temperaturen um 0 °C benötigt werden.^[35–37] Aufgrund dieser großen Temperaturdiskrepanz wurden die Prozessschritte getrennt (Schema 2).

Neben der direkten Umwandlung des Ausgangsmaterials können auch Zwischenprodukte oder Oxidationsmittel in einem *ex-cell*-Ansatz gebildet werden, wie z. B. die elektrochemische Synthese von Peroxid, die das Feld für pharmazeutische Anwendungen dieses Oxidationsmittels eröffnete.^[40] So wurde Peroxidcarbonat durch *ex-cell*-Elektrolyse bei ≤ 5 °C synthetisiert (Schema 3). Wir verwendeten einen zuvor entwickelten Durchflusselektrolyseur^[41] mit einer implementierten BDD-Anode und einem Kühlmantel aus Edelstahl, der gleichzeitig als Kathode fungiert (Abbildung S4 links). Alle Elektrolysen wurden im ungeteilten Durchflusselektrolyseur, im Kreislauf (Schema S4 rechts) und galvanostatisch durchgeführt. Wässriges Natriumcarbonat wurde als kostengünstiges und ungiftiges Ausgangsmate-



Schema 2. Überblick der Depolymerisation von Kraft-Lignin zu Vanillin **1** und Acetovanillon **2**. (i.) *ex-cell*-Elektrosynthese von Peroxidcarbonat; (ii.) Zugabe der wässrigen Peroxidcarbonatlösung zu Kraft-Lignin, welches in Natronlauge gelöst wurden. (iii.) Thermische Behandlung.



Schema 3. Elektrochemische Synthese von Peroxidcarbonat und Wasserstoff aus einer wässrigen Natriumcarbonatlösung an Bor-dotierten Diamantanoden (BDD-Anoden).

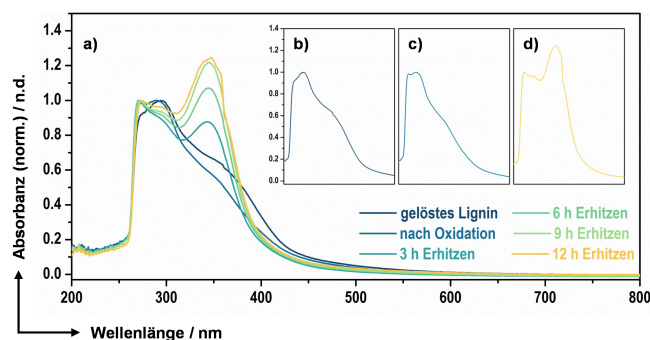


Abbildung 1. Analyse des oxidativen Kraft-Ligninabbaus unter Verwendung von $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ via UV/Vis-Spektroskopie. a) UV/Vis-Spektren von verschiedenen Proben des oxidativen Kraftligninabbaus mit $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$. b) UV/Vis-Spektrum von gelöstem Kraft-Lignin bei 50 °C. c) UV/Vis-Spektrum von gelöstem Kraft-Lignin bei 50 °C nach Zugabe von $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$. d) UV/Vis-Spektrum von Kraft-Lignin nach 12 h Erwärmung bei 180 °C, nachdem dieses mit $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ bei 50 °C behandelt wurde.

rial eingesetzt. Zunächst wurde die elektrochemische Synthese von Peroxidcarbonat hinsichtlich der Flussrate, applizierten Ladungsmenge und Stromdichte untersucht, um hohe Produktkonzentrationen zu erhalten (Abbildung 1). Die Konzentration des Oxidationsmittels wurde nach der Elektrolyse iodometrisch bestimmt (Einzelheiten sind in den Hintergrundinformationen angegeben).

Um eine hohe Oxidationsmittelkonzentration zu erreichen, wurde eine Erhöhung der Stromdichte und der Flussrate, bis zu einem bestimmten Niveau, bevorzugt. Bei einer Stromdichte von über 240 mA cm^{-2} konnte ein leichter Konzentrationsabfall beobachtet werden. Dies kann auf eine zunehmende Wärmeentwicklung während der Elektrolyse zurückgeführt werden, welche die Zersetzung von $\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$ fördert. Mit zunehmender Ladungsmenge steigt die Peroxidcarbonatkonzentration an, bis bei etwa $2 F$ eine Art Sättigung eintritt. Dies lässt sich durch den Zerfall des Oxidationsmittels erklären, der bei längeren Elektrolysezeiten stärker ausgeprägt ist. Nach Applikation optimierter Elektrolyseparameter (Tabelle S7) wurde eine Konzentration von Peroxidcarbonat von über 180 mM erreicht, was einer Ausbeute von 36 % entspricht. Außerdem wurde Wasserstoff als wertvolles Nebenprodukt gebildet.

Um die potenzielle Ausbeute von Vanillin **1** aus der Kraft-Ligninabbau zu bestimmen, wurde Nitrobenzol als Oxidationsmittel (NBO), gemäß der berichteten Methoden, verwendet.^[18,19] Verschiedene Kraft-Lignine wurden hinsichtlich der maximalen Ausbeute von **1** quantifiziert (Tabelle S3). Ein minderwertiges Lignin, welches Verunreinigungen wie Asche und Fasern enthielt, wurde als Ausgangsmaterial gewählt, um eine robuste Abbaumethode zu entwickeln, die solche Verunreinigungen toleriert. Natronlauge wurde als wässriges, ungiftiges und kosteneffizientes Lösungsmittel eingesetzt und dient zudem als Base, die für den späteren Abbauprozess des Lignins benötigt wird. Außerdem ist Natronlauge das Lösungsmittel, das beim Kraft-Zellstoffaufschluss verwendet wird. Die oxidative Depolymerisation von Kraft-Lignin (> 100 °C) wurde in einem entsprechenden Druckreaktor durchgeführt (Abbildung S3). Als Oxidationsmittel wurde der Ligninlösung zu Beginn der Reaktion eine frisch elektrolysierte Peroxidcarbonatlösung zugesetzt. Um die Ausbeute an Vanillin **1** zu steigern, wurden verschiedene Versuche durchgeführt, bei denen die Menge des Oxidationsmittels, die Oxidationstemperatur und die Thermolysezeit variiert wurden (Tabelle S11–13). Im Allgemeinen stieg die Ausbeute an Vanillin **1** mit zunehmender Reaktionszeit bis zu einem bestimmten Grad an (Tabelle S13, Eintrag 1–3). Danach wurde ein Rückgang der Ausbeute von **1** festgestellt, was auf einen Abbau von **1** hindeutet (Tabelle S13, Einträge 4 und 5). Eine Oxidationstemperatur von 50 °C ermöglichte die höchste Ausbeute an Vanillin **1** (Tabelle S12, Eintrag 2). Dies deutet darauf hin, dass eine effiziente Oxidation von Lignin mit Peroxidcarbonat bei 50 °C stattfand, ohne dass der Zerfall von Peroxidcarbonat aufgrund dessen Temperaturempfindlichkeit wesentlich beeinflusst wurde. Darüber hinaus zeigte ein Kontrollversuch die teilweise Oxidation von Vanillin **1** bei 50 °C mit $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ im alkalischen Milieu. Wird das Oxidationsmittel bei höheren Temperaturen zugegeben, wo

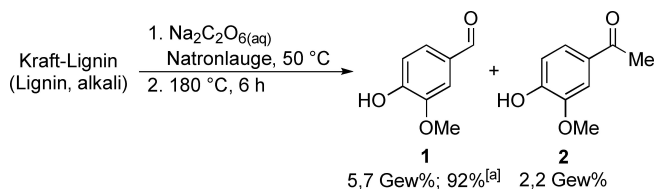
bereits Vanillin **1** durch den teilweisen thermischen Abbau von Lignin gebildet wird, wird es oxidiert, was zu einer geringeren Ausbeute an **1** nach der abgeschlossenen thermischen Behandlung führt. Unter diesen optimierten Bedingungen wurde das gewünschte Produkt **1** in einer hohen Ausbeute von 4,6 Gew% erhalten, was 84 % im Vergleich zur Quantifizierungsreaktion unter Verwendung von Nitrobenzol (NBO) entspricht. Alle Ausbeuten an Vanillin **1** sind unkorrigiert und entsprechen der nach der jeweiligen Reaktion erhaltenen Menge an **1**.

Obwohl die erzielte Ausbeute an Vanillin **1** bereits hoch war, wurden Versuchsreihen mit einem statistischen Ansatz (vollfaktorieller Versuchsplan) durchgeführt. Erstens, um den Einfluss der Parameter besser zu verstehen und zweitens, um die Ausbeute von **1** zu maximieren. Hier wurden die Temperatur und die Heizperiode der Thermolyse, sowie die Menge des Oxidationsmittels als Faktoren in jeweils drei Stufen gewählt (Tabelle S15). Des Weiteren wurde ein handelsübliches Kraft-Lignin von SIGMA ALDRICH als Ausgangsmaterial eingesetzt. Die Experimente wurden hinsichtlich der erzielten Ausbeute an Vanillin **1** untersucht. Die Analyse des erhaltenen Haupteffektdiagramms ergab, dass die Temperatur und die Heizdauer der Thermolyse die Ausbeute an **1** bis zu einer bestimmten Grenze positiv beeinflussen (Abbildung S7). Die Wirkung der Menge des Oxidationsmittels ist dabei jedoch nur mittelmäßig, aber für eine effiziente Depolymerisation zu Vanillin **1** notwendig. Zusätzlich wird eine Korrelation zwischen Heizdauer und Menge des Oxidationsmittels beobachtet. Wird die Menge an Peroxodicarbonat verringert, so ist eine Verlängerung der Thermolysezeit erforderlich, um ähnliche Ausbeuten an **1** zu erhalten. Nach Applikation der optimierten Reaktionsparameter, unter Verwendung von 12,6 mmol (oder 6,3 mmol) Peroxodicarbonat für die Oxidation von Lignin und anschließender Depolymerisation bei 180 °C für 6 h (oder 12 h), wurde das gewünschte Produkt **1** in einer Ausbeute von 5,7 Gew% gebildet. Dies entspricht 91 % der Ausbeute, welche aus der Nitrobenzoxidation (NBO) erhalten wurde. Zusätzlich wurde Acetovanillon **2** als wertvolles Nebenprodukt in einer Ausbeute von 2,2 Gew% hergestellt (Schema 4). Im Vergleich dazu, wird eine Natriumcarbonatlösung anstelle einer Natriumperoxodicarbonatlösung für diese Reaktion verwendet das gewünschte, so wird das Produkt **1** in einer Ausbeute von nur 2,3 Gew% erhalten. Ersetzt man das Oxidationsmittel Natriumperoxodicarbonat durch Wasserstoffperoxid, so erhält man unter

ähnlichen Reaktionsbedingungen Vanillin **1** in einer unzureichenden Ausbeute von 3,0 Gew%. Diese Reaktionen zeigen die deutlichen Vorteile der Verwendung von Natriumperoxodicarbonat zur Umwandlung von Kraft-Lignin in Vanillin **1**.

Nach erfolgreicher Depolymerisation des technischen Lignins zu Vanillin **1**, wurde die Elektrosynthese von $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ hochskaliert. Unter Verwendung eines größeren Durchflusselektrolyseurs (Abbildung S5), wurde die (geometrische) Anodenfläche von 12 cm² auf 76 cm² vergrößert und gleichzeitig die Elektrolysezeit auf ein Sechstel verkürzt. Auch hier wurde der Einfluss verschiedener Elektrolyseparameter (Elektrolysetemperatur, applizierte Ladungsmenge und Stromdichte) untersucht (Tabelle S8). Die Elektrolysetemperatur konnte erfolgreich von 0 °C auf 5 °C erhöht werden, ohne die Konzentration des Oxidationsmittels zu verringern. Folglich wird der Energieverbrauch des Systems reduziert. Eine Temperatur über 5 °C führte zu einem Rückgang der $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ -Konzentration (Tabelle S8), was auf die temperaturabhängige Zersetzung von Peroxodicarbonat zurückzuführen ist, die mit steigender Temperatur zunimmt.^[35–37] Im Gegensatz zu der zuvor berichteten Studie,^[37] führte die Applikation von Stromdichten über 240 mA cm⁻² zu einer Abnahme der Oxidationsmittelkonzentration und es wurde ein Anstieg der Elektrolysetemperatur beobachtet. Bei Anwendung von 1 *F* relativ zur eingesetzten Menge des Ausgangsmaterials (Na_2CO_3), wurde Natriumperoxodicarbonat in einer Ausbeute von 33 % synthetisiert, mit einer Stromeffizienz von 33 % (Tabelle S9). Durch Erhöhung der angewendeten Ladungsmenge auf 2 *F* konnte die Ausbeute weiter auf 41 % gesteigert werden (Tabelle S9). Aufgrund der längeren Elektrolysezeit und dem Ladungsmengenüberschuss wurde die Stromausbeute auf 21 % reduziert. Im Gegensatz zu der zuvor berichteten Referenzreaktion von Chardon et al.,^[37] mit einer Ausbeute an $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ von 21 %, gelang es hier die Ausbeute auf 41 % zu verdoppeln. Die hochskalierte Elektrolyse liefert eine höhere Ausbeute und verbesserte Strom- und Zeiteffizienz im Vergleich zu dem zuvor verwendeten Aufbau für die Elektrosynthese von $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$. Das unter diesen optimierten Bedingungen hergestellte Peroxodicarbonat (Tabelle S9, Eintrag S1) wurde für die abschließenden Abbaureaktionen von Kraft-Lignin zu Vanillin **1** (Tabelle 1) verwendet.

Die Untersuchung ergab ähnliche Erkenntnisse wie die statische Optimierung zuvor. Eine längere Reaktionszeit führte zu einer Verbesserung der Ausbeute von **1** bis zu einem gewissen Grad. Bei Verwendung von weniger Oxidationsmittel, muss die Reaktionszeit für den thermisch induzierten Abbau verlängert werden, um ähnliche Ausbeuten an **1** zu erhalten. So ist bei der Verwendung von 2,8 mmol Peroxodicarbonat eine Erhitzungszeit von 12 h notwendig, um Vanillin **1** in einer Ausbeute von 5,6 Gew% zu erhalten, was 89 % im Vergleich zur NBO entspricht. Bei Verwendung von 5,8 mmol an Oxidationsmittel, wird die Heizdauer auf 8 h verkürzt, wobei Vanillin **1** in einer etwas höheren Ausbeute von 5,8 Gew% erhalten wird, was 92 % im Vergleich zur NBO entspricht. Zusätzlich wurde Acetovanillon **2** mit 2,0 Gew% Ausbeute, als wertvolles Nebenprodukt,



Schema 4. Der oxidative Abbau von Kraft-Lignin zu Vanillin **1** und Acetovanillon **2** unter Verwendung von *ex-cell* elektrochemisch synthetisiertem $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$.^[a]Ausbeute relativ zur Quantifizierungsreaktion (NBO).

Tabelle 1: Oxidativer Abbau von Kraft-Lignin zu Vanillin **1** und Acetovanillon **2** durch Verwendung von *ex-cell* generiertem Na₂C₂O₆.

#	Na ₂ C ₂ O ₆ [mmol] ^[a]	t [h] ^[b]	Ausbeute 1 ^[c]	Ausbeute 1 vs. NBO ^[d]	Ausbeute 2 ^[c]
1	2,8	6	4,0 Gew%	65%	1,2 Gew%
2	2,8	12	5,6 Gew%	89%	2,2 Gew%
3	5,8	6	3,5 Gew%	56%	1,4 Gew%
4	5,8	8	5,8 Gew%	92%	2,0 Gew%
5	5,8	12	5,0 Gew%	79%	2,3 Gew%
6	11,6	2	3,8 Gew%	60%	1,1 Gew%
7	11,6	6	4,7 Gew%	75%	1,6 Gew%
8	11,6	12	5,1 Gew%	81%	1,9 Gew%

[a] Verschiedene Menge an Peroxidcarbonatlösung mit einer Konzentration von 166 mM wurden genutzt. [b] Thermolysetemperatur: 180 °C. [c] Die Ausbeute wurde mittels GC bestimmt unter Verwendung von *n*-Dodecylbenzol als interner Standard und bezieht sich auf die Menge an eingesetztem Lignin. [d] Relative zur Ausbeute an Vanillin **1**, welche aus der NBO erhalten wurde (Tabelle S3).

gewonnen. Nach erfolgreichem Abbau des getesteten Lignins zu Vanillin **1**, wurde die entwickelte Methode auf weitere Kraft-Lignine adaptiert (Tabelle 2).

Hier bestätigte die Methode, mit Na₂C₂O₆ als grünem Oxidationsmittel, ihre Effektivität und Robustheit zur Umwandlung von Kraft-Lignin in Vanillin **1**. Es wurde eine Ausbeute an Vanillin **1** von bis zu 6,2 Gew% erzielt (Tabelle 2, Eintrag 2). Darüber hinaus konnte die Konzentration des Ausgangsmaterials um das Fünffache gesteigert werden, ohne die Ausbeute an Vanillin **1** signifikant zu verringern (Tabelle 2, Eintrag 3). Diese Beobachtung unterstreicht die Wirtschaftlichkeit des Prozesses. Durch die Verwendung von Peroxidcarbonat als nachhaltiges Oxidationsmittel werden toxische Reagenzien wie Nitrobenzol ersetzt. Darüber hinaus können die entstehenden Zerfallsprodukte als Make-up-Chemikalien im Zellstoffprozess verwendet werden.

Nach der Entwicklung einer erfolgreichen Methode zur Depolymerisation von Kraft-Lignin zu Vanillin **1** durch die Verwendung von Na₂C₂O₆ als Oxidans, wurden verschiede-

Tabelle 2: Oxidativer Abbau von verschiedenen Kraft-Ligninen zu Vanillin **1** bei 180 °C unter Gebrauch von elektrochemisch synthetisiertem Peroxidcarbonat als Oxidationsmittel.

#	Kraft-Lignin	Ausbeute 1 ^[a]	Ausbeute 1 vs. NBO ^[b]	Ausbeute 2 ^[a]
1	Lignin, alkalisch (SIGMA ALDRICH)	5,8 Gew%	92%	2,0 Gew%
2	Indulin AT (WESTROCK)	6,2 Gew%	89%	2,1 Gew%
3	Indulin AT ^[c] (WESTROCK)	5,0 Gew%	72%	1,6 Gew%

[a] Die Ausbeute wurde mittels GC bestimmt unter Verwendung von *n*-Dodecylbenzol als interner Standard und bezieht sich auf die Menge an eingesetztem Lignin. [b] Relative Ausbeute an Vanillin **1** im Vergleich zur Quantifizierungsreaktion mittels Nitrobenzol (NBO, Tabelle S3). [c] Die Ligninkonzentration konnte um das Fünffache erhöht werden.

ne analytische Methodiken eingesetzt, um genauere Einblicke in diese Reaktion zu erhalten. Mit Hilfe von UV/Vis-Spektroskopie und eines mit einem Probenventil ausgestatteten Reaktors (Abbildung S3, rechts), wurden zeitabhängige Spektren des Ligninabbaus aufgenommen (Abbildung 1).

Für das gelöste Lignin ergibt sich ein breites Signal bei 290 nm (Abbildung 1b), dessen Intensität nach der Zugabe von Na₂C₂O₆ abnimmt (Abbildung 1c), während ein Peak bei etwa 270 nm auftritt. Nach Beginn der thermischen Behandlung bei 180 °C ist ein Signal bei etwa 344 nm zu beobachten, dessen Intensität mit zunehmender Erhitzungsdauer bis zu einer bestimmten Grenze (12 h, Abbildung 1c) deutlich zunimmt. Um diese Signale zu vergleichen, wurden UV/Vis-Spektren verschiedener Ligninmonomere aufgenommen (Abbildung S8). Hier zeigten Vanillin **1** (346 nm) und Acetovanillon **2** (342 nm) eine Absorption im gleichen Bereich wie das entstehende Signal bei 344 nm (Abbildung 1d). Somit kann dieser entstehende Peak den gewünschten Produkten **1** und **2** zugeordnet werden. Darüber hinaus stützen die experimentellen Daten aus der Lignindepolymerisation diese Annahme, da die Ausbeute von **1** und **2** mit steigender Erhitzungszeit bis zu einem gewissen Grad zunehmen (Tabelle S16). Zusätzlich wurden verschiedene UV/Vis-Spektren für die Oxidation von Kraft-Lignin mit Na₂C₂O₆ aufgenommen, wobei die Oxidationstemperatur und -zeit, sowie die verwendete Menge an Peroxidcarbonat variiert wurden (Abbildung S9–11). Die Analysen entsprechen den experimentellen Daten, bei denen die Anwendung von 50 °C und 5,8 mmol Peroxidcarbonat eine effiziente Abnahme des Ligninsignals bei 290 nm zeigte, ohne dass neue Signale beobachtet wurden. Eine zeitabhängige Abnahme des Signals bei 290 nm wurde nur bei der Verwendung von 2,8 mmol Peroxidcarbonat festgestellt, was sich mit den experimentellen Daten deckt, so dass bei Verwendung von weniger Oxidationsmittel die Reaktionszeit verlängert werden muss. Insgesamt wurde die UV/Vis-Spektroskopie als einfache und zeiteffiziente Technik eingesetzt, um die Umwandlung von Kraft-Lignin in Vanillin **1** zu überwachen und die experimentellen Daten zu untermauern.

Zur Untersuchung der detaillierten strukturellen Veränderungen des Kraft-Lignins wurde die 2D-HSQC NMR-Spektroskopie, gemäß den zuvor beschriebenen Protokollen, eingesetzt.^[7,8] Dabei werden zwei Regionen von Interesse betrachtet: Die Region der aliphatisch oxygenierten Seitenkette (δ_C/δ_H 50–90/2.7–5.7) und der aromatische/ungesättigte Bereich (δ_C/δ_H 90–140/5.5–8.6). Die entsprechende Crosspeak-Zuordnung findet sich in Tabelle S19. Im Bereich der aliphatischen sauerstoffhaltigen Seitenketten des Kraft-Lignins (Abbildung 2, oben links) werden die charakteristischen Methoxygruppen (gelbe Signale) beobachtet. Zusätzlich werden β -Arylether- (A: β -O-4), Phenylcoumaran- (B: β -5) und Resinol- (C: β - β) Bindungen identifiziert. Alle ermittelten Verknüpfungen/Einheiten stimmen mit der zuvor berichteten Strukturanalyse des analysierten Kraft-Lignins Indulin AT von WESTROCK überein.^[8,19]

Nach der Oxidation (Abbildung 2, oben rechts) werden außer dem Auftreten eines Kopplungssignals, das auf eine Hibert-Keton-Struktur (Hk) zurückgeführt werden kann, keine wesentlichen strukturellen Veränderungen festgestellt.

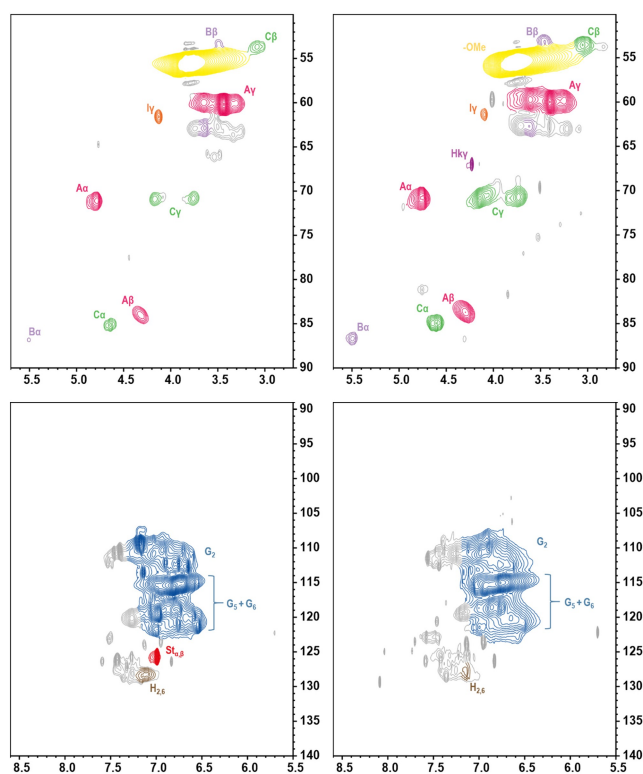


Abbildung 2. 2D-HSQC NMR -Spektrum von Kraft-Lignin (aliphatischer oxygenierter Bereich, oben links); Kraft-Lignin nach Oxidation (aliphatischer oxygenierter Bereich, oben rechts); Kraft-Lignin (aromatischer Bereich, unten links); Kraft-Lignin nach Oxidation (aromatischer Bereich, unten rechts). Die Hauptstrukturen des Lignins wurden identifiziert: (A) β -O-4, (B) β -5, (C) β - β , (Hk) Hibert's Keton, gelben Signale gehören zu -OMe-Einheiten, (I) Zimtalkohol-, (G) Guaiacyl-, (H) *p*-Hydroxyphenyl-, und (St) Stilben-Einheiten.

Diese Verknüpfungen sind also nicht direkt von der Oxidation mit $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ betroffen. In dem aromatischen Bereich des untersuchten Kraft-Lignins finden sich erwartungsgemäß hauptsächlich Kopplungssignale von Guaiacyleinheiten (Abbildung 2 unten). Aufgrund der Herkunft dieses Lignins (Weichholz) sind keine Syringyleinheiten vorhanden. Der bei 125,8/7,0 ppm erhaltene Crosspeak kann Stilbeneinheiten (St) zugeordnet werden und ist für Kraft-Lignin charakteristisch.^[7,8,19] Vergleicht man die Spektren des Lignins vor und nach der Oxidation, so ist das den Stilbeneinheiten (St) zugeordnete Signal verschwunden. Auch die Signale der Guaiacyleinheiten nehmen ab. Ein Vergleich der Quantifizierung der verschiedenen Bindungen verdeutlicht dieses (Tabelle S20). Werden die Bindungen auf die Bindungen $A\alpha=5,6$ referenziert, so nimmt die Menge der Guaiacyleinheiten nach der Oxidation um 24 % ab. Die Anzahl der typischen Ligninbindungen, wie β -O-4, β -5 und β - β , bleiben nach der Oxidation hingegen unverändert. Dies deutet auf die Oxidation des Guaiacylgerüsts des Lignins mit Peroxodicarbonat hin. Folglich könnten Phenoxyradikale gebildet werden, die bekanntermaßen für das oxidative Bleichen von Lignin verantwortlich sind^[42] und die Abnahme der Absorption des Lignins während der Untersuchung mittels UV/Vis-Spektroskopie erklären könnten. Außerdem zeigte die Ana-

lyse mittels 2D-HSQC NMR die Effizienz der Oxidation mit Peroxodicarbonat.

Zusammenfassung

Natriumperoxodicarbonat ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$) konnte durch die Elektrolyse von wässriger Natriumcarbonatlösung in einer Ausbeute von bis zu 41 % synthetisiert werden. Durch Verwendung von $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ als "grünes" Oxidationsmittel konnten der oxidative Abbau von Kraft-Lignin zu Vanillin 1 realisiert werden. Dabei wurde die Aromachemie Vanillin in Ausbeuten von bis zu 6,2 Gew% und bis zu 92 %, bezogen auf die maximale Ausbeute aus der Quantifizierungsreaktion mit Nitrobenzol, erhalten. Darüber hinaus wurde Acetovanillon 2 als wertvolles Nebenprodukt in einer Ausbeute von 2,3 Gew% erzeugt. Toxische und schädliche Reagenzien wurden vermieden. Durch die Verwendung von $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ als Oxidationsmittel können die gebildeten Zerfallsprodukte als Make-Up-Chemikalien im Zellstoffprozess verwendet werden. In Verbindung mit den experimentellen Daten, wurde die UV/Vis-Spektroskopie als einfache Technik zur Überwachung der Oxidation und des Abbaus des Lignins eingesetzt. Die Analyse des Kraft-Ligninabbaus mittels 2D-HSQC NMR -Spektroskopie deutet auf eine Oxidation des Guaiacyl-Grundgerüsts des Polymers hin, wohingegen die typischen Ligninbindungen durch die Behandlung mit $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ nicht direkt adressiert werden.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich für die finanzielle Unterstützung durch das Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL, 22409717). Der Unterstützung durch das Forschungs- und Innovationsprogramm Horizon 2020 der Europäischen Kommission (Finanzhilfvereinbarung 820735) wird sehr honoriert. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind in den Hintergrundinformationen zu diesem Artikel verfügbar.

Stichwörter: Elektrochemie · Grüne Chemie · Lignin · Peroxodicarbonat · Vanillin

- [1] a) International Energy Agency (IEA), *World Energy Outlook 2019*, **2019**; b) U. S. Energy Information Administration (U. S. EIA), *International Energy Outlook 2021*, **2021**.
- [2] R. Rinaldi, R. Jastrzebski, M. T. Clough, J. Ralph, M. Kenne-ma, P. C. A. Bruijninx, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8164–8215; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 8296–8354.
- [3] J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongerius, B. M. Weck-huysen, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3552–3599.
- [4] C. Li, X. Zhao, A. Wang, G. W. Huber, T. Zhang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11559–11624.
- [5] F. G. Calvo-Flores, J. A. Dobado, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 1227–1235.
- [6] Z. Sun, B. Fridrich, A. de Santi, S. Elangovan, K. Barta, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 614–678.
- [7] C. Crestini, H. Lange, M. Sette, D. S. Argyropoulos, *Green Chem.* **2017**, *19*, 4104–4121.
- [8] S. Constant, H. L. J. Wienk, A. E. Frissen, P. d. Peinder, R. Boelens, D. S. van Es, R. J. H. Grisel, B. M. Weckhuysen, W. J. J. Huijgen, R. J. A. Gosselink, et al., *Green Chem.* **2016**, *18*, 2651–2665.
- [9] C. Xu, R. A. D. Arancon, J. Labidi, R. Luque, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7485–7500.
- [10] a) N. Abad-Fernández, E. Pérez, M. J. Cocero, *Green Chem.* **2019**, *21*, 1351–1360; b) M. P. Pandey, C. S. Kim, *Chem. Eng. Technol.* **2011**, *34*, 29–41.
- [11] I. Bosque, G. Magallanes, M. Rigoulet, M. D. Kärkäs, C. R. J. Stephenson, *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3*, 621–628.
- [12] a) D. L. Gall, J. Ralph, T. J. Donohue, D. R. Noguera, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2017**, *45*, 120–126; b) D. Salvachúa, E. M. Karp, C. T. Nimlos, D. R. Vardon, G. T. Beckham, *Green Chem.* **2015**, *17*, 4951–4967; c) C. Zhao, S. Xie, Y. Pu, R. Zhang, F. Huang, A. J. Ragauskas, J. S. Yuan, *Green Chem.* **2016**, *18*, 1306–1312.
- [13] a) M. Zirbes, S. R. Waldvogel, *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.* **2018**, *14*, 19–25; b) C. Yang, S. Maldonado, C. R. J. Stephenson, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 10104–10114.
- [14] a) O. Y. Abdelaziz, K. Ravi, F. Mittermeier, S. Meier, A. Riisager, G. Lidén, C. P. Hultberg, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 11640–11652; b) O. Musl, M. Holzlechner, S. Winklehner, G. Gübitz, A. Potthast, T. Rosenau, S. Böhmendorfer, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 15163–15172; c) G. Lyu, C. G. Yoo, X. Pan, *Biomass Bioenergy* **2018**, *108*, 7–14; d) W. Schutyser, J. S. Kruger, A. M. Robinson, R. Katahira, D. G. Brandner, N. S. Cleveland, A. Mittal, D. J. Peterson, R. Meilan, Y. Román-Leshkov, G. T. Beckham, *Green Chem.* **2018**, *20*, 3828–3844.
- [15] a) F. Lin, H.-Y. Tse, H. C. Erythropel, P. V. Petrović, M. Garedeew, J. Chen, J. C.-H. Lam, P. T. Anastas, *Green Chem.* **2022**, *24*, 6295–6305; b) M. G. A. da Cruz, R. Gueret, J. Chen, J. Piątek, B. Beele, M. H. Sipponen, M. Frauscher, S. Budnyk, B. V. M. Rodrigues, A. Slabon, *ChemSusChem* **2022**, *15*, e202200718.
- [16] a) E. Feghali, G. Carrot, P. Thuéry, C. Genre, T. Cantat, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2734–2743; b) S. Huang, N. Mahmood, M. Tymchyshyn, Z. Yuan, C. C. Xu, *Bioresour. Technol.* **2014**, *171*, 95–102.
- [17] a) Y. Wang, S. Sun, F. Li, X. Cao, R. Sun, *Ind. Crops Prod.* **2018**, *116*, 116–121; b) C. Fargues, Á. Mathias, J. Silva, A. Rodrigues, *Chem. Eng. Technol.* **1996**, *19*, 127–136; c) A. L. Mathias, A. E. Rodrigues, *Holzforschung* **1995**, *49*, 273–278.
- [18] C.-L. Chen in *Springer Series in Wood Science* (Hrsg.: S. Y. Lin, C. W. Dence), Springer, Berlin, Heidelberg, **1992**, S. 301–321.
- [19] Z. Hu, X. Du, J. Liu, H.-m. Chang, H. Jameel, *J. Wood Chem. Technol.* **2016**, *36*, 432–446.
- [20] S. Liu, L. Das, D. N. Blauch, C. Veronee, C. Dou, J. Gladden, N. Sun, A. M. Socha, *Green Chem.* **2020**, *22*, 3917–3926.
- [21] S. C. Patankar, L.-Y. Liu, L. Ji, S. Ayakar, V. Yadav, S. Rennecker, *Green Chem.* **2019**, *21*, 785–791.
- [22] H.-R. Bjørsvik, F. Minisci, *Org. Process Res. Dev.* **1999**, *3*, 330–340.
- [23] G. Rødsrud, “Potential applications for different lignin sources based on experience from Borregaard and what about the future?”, zu finden unter http://www.lth.se/fileadmin/energi-portalen/Energy_Portal/Files/Pres_Rodrsrud.pdf.
- [24] a) J. D. Haupt, M. Berger, S. R. Waldvogel, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 242–245; b) J. D. Herszman, M. Berger, S. R. Waldvogel, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 7893–7896.
- [25] a) S. R. Waldvogel, M. Selt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12578–12580; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 12766–12768; b) S. R. Waldvogel, B. Janza, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7122–7123; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7248–7249; c) M. Yan, Y. Kawamata, P. S. Baran, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 13230–13319.
- [26] A. Wiebe, S. R. Waldvogel, T. Gieshoff, S. Möhle, E. Rodrigo, M. Zirbes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5594–5619; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 5694–5721.
- [27] a) P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 301–312; b) B. A. Frontana-Urbe, R. D. Little, J. G. Ibanez, A. Palma, R. Vasquez-Medrano, *Green Chem.* **2010**, *12*, 2099–2119; c) S. Möhle, S. R. Waldvogel, M. Zirbes, E. Rodrigo, T. Gieshoff, A. Wiebe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6018–6041; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6124–6149; d) E. J. Horn, B. R. Rosen, P. S. Baran, *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 302–308.
- [28] a) H. Zhu, Y. Chen, T. Qin, L. Wang, Y. Tang, Y. Sun, P. Wan, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 6232–6238; b) H. Zhu, L. Wang, Y. Chen, G. Li, H. Li, Y. Tang, P. Wan, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 29917–29924; c) Y.-s. Wang, F. Yang, Z.-h. Liu, L. Yuan, G. Li, *Catal. Commun.* **2015**, *67*, 49–53; d) M. Liu, Y. Wen, J. Qi, S. Zhang, G. Li, *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 4956–4962; e) B. H. Nguyen, R. J. Perkins, J. A. Smith, K. D. Moeller, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 11953–11962.
- [29] a) C. Z. Smith, J. H. P. Utley, J. K. Hammond, *J. Appl. Electrochem.* **2011**, *41*, 363–375; b) V. L. Pardini, C. Z. Smith, J. H. P. Utley, R. R. Vargas, H. Viertler, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 7305–7313; c) Z. Lu, B. Tu, F. Chen, *J. Wood Chem. Technol.* **2003**, *23*, 261–277; d) D. Shao, J. Liang, X. Cui, H. Xu, W. Yan, *Chem. Eng. J.* **2014**, *244*, 288–295.
- [30] T. K. F. Dier, D. Rauber, D. Durneata, R. Hempelmann, D. A. Volmer, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 5041.
- [31] M. Breiner, M. Zirbes, S. R. Waldvogel, *Green Chem.* **2021**, *23*, 6449–6455.
- [32] a) J. Luo, P. Melissa, W. Zhao, Z. Wang, Y. Zhu, *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 4596–4601; b) P. Parpot, A. P. Bettencourt, A. M. Carvalho, E. M. Belgsir, *J. Appl. Electrochem.* **2000**, *30*, 727–731; c) D. Rauber, T. K. F. Dier, D. A. Volmer, R. Hempelmann, *Z. Phys. Chem.* **2017**, *232*, 189–208; d) E. Reichert, R. Wintringer, D. A. Volmer, R. Hempelmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5214–5221; e) D. Schmitt, C. Regenbrecht, M. Hartmer, F. Stecker, S. R. Waldvogel, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 473–480; f) D. Schmitt, C. Regenbrecht, M. Schubert, D. Schollmeyer, S. R. Waldvogel, *Holzforschung* **2017**, *71*, 35–41; g) M. Zirbes, D. Schmitt, N. Beiser, D. Pitton, T. Hoffmann, S. R. Waldvogel, *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 155–161; h) D. Di Marino, D. Stöckmann, S. Kriescher, S. Stiefel, M. Wessling, *Green Chem.* **2016**, *18*, 6021–6028; i) S. Stiefel, J. Lölsberg, L. Kipshagen, R. Müller-Gulland, M. Wessling, *Electrochem. Commun.* **2015**, *61*, 49–52; j) S. Stiefel, A. Schmitz, J. Peters, D. Di Marino, M. Wessling, *Green Chem.* **2016**, *18*, 4999–5007; k) D. Di Marino, V. Aniko, A. Stocco, S. Kriescher, M. Wessling, *Green Chem.* **2017**, *19*, 4778–4784; l) R. Tolba, M. Tian, J. Wen, Z.-H. Jiang, A. Chen, *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *649*, 9–15; m) M. Tian, J. Wen, D.

- MacDonald, R. M. Asmussen, A. Chen, *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 527–530; n) K. Pan, M. Tian, Z.-H. Jiang, B. Kjartanson, A. Chen, *Electrochim. Acta* **2012**, *60*, 147–153.
- [33] M. Zirbes, L. L. Quadri, M. Breiner, A. Stenglein, A. Bomm, W. Schade, S. R. Waldvogel, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 7300–7307.
- [34] D. Schmitt, N. Beiser, C. Regenbrecht, M. Zirbes, S. R. Waldvogel, *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *181*, 8–17.
- [35] a) M. S. Saha, T. Furuta, Y. Nishiki, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6*, D5; b) S. Velazquez-Peña, C. Sáez, P. Cañizares, I. Linares-Hernández, V. Martínez-Miranda, C. Barrera-Díaz, M. A. Rodrigo, *Chem. Eng. J.* **2013**, *230*, 272–278.
- [36] a) M. S. Saha, T. Furuta, Y. Nishiki, *Electrochem. Commun.* **2004**, *6*, 201–204; b) A.-K. Seitz, P. J. Kohlpaintner, T. van Lingen, M. Dyga, F. Sprang, M. Zirbes, S. R. Waldvogel, L. J. Gooßen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202117563; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202117563.
- [37] C. P. Chardon, T. Matthée, R. Neuber, M. Fryda, C. Comninellis, *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 1037–1040.
- [38] E. J. Constam, A. von Hansen, *Z. Elektrotech. Elektrochem.* **1896**, *3*, 137–144.
- [39] R. E. Dinnebier, S. Vensky, P. W. Stephens, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1922–1924; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2002–2004.
- [40] a) S. Arndt, B. Grill, H. Schwab, G. Steinkellner, U. Pogorevčnik, D. Weis, A. M. Nauth, K. Gruber, T. Opatz, K. Donsbach, et al., *Green Chem.* **2021**, *23*, 388–395; b) S. Arndt, D. Weis, K. Donsbach, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8036–8041; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 8112–8118; c) S. Arndt, R. Rücker, A. Stenglein, S. R. Waldvogel, *Org. Process Res. Dev.* **2022**, *26*, 2447–2455.
- [41] a) C. Gütz, A. Stenglein, S. R. Waldvogel, *Org. Process Res. Dev.* **2017**, *21*, 771–778; b) B. Gleede, M. Selt, C. Gütz, A. Stenglein, S. R. Waldvogel, *Org. Process Res. Dev.* **2020**, *24*, 1916–1926.
- [42] V. E. Tarabanko, N. Tarabanko, *Int. J. Mol. Sci.* **2017**, *18*, 2421–2450.

Manuskript erhalten: 28. Dezember 2022

Akzeptierte Fassung online: 31. Januar 2023

Endgültige Fassung online: 23. Februar 2023