Die approbierte Originalversion dieser Diplom-/Masterarbeit ist an der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt (http://www.ub.tuwien.ac.at).

The approved original version of this diploma or master thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology (http://www.ub.tuwien.ac.at/englweb/).

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN

VIENNA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Diplomarbeit

Untersuchungen zur Celluloseanalytik

ausgeführt am Department für Chemie
der Universität für Bodenkultur

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Technische Chemie

unter der Anleitung von
Univ. Prof. Dr. Johannes Fröhlich
und Univ. Prof. Dr. Thomas Rosenau

durch
Gerald Ebner
Friesstraße 384/1/15
3040 Neulengbach

Wien, Oktober 2008

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Herrn Univ.Prof.Dr. Johannes Fröhlich danken, der mir die Durchführung einer externen Diplomarbeit am Department für Chemie der Universität für Bodenkultur ermöglicht hat.

Mein besonderer Dank gilt Thomas Rosenau und Antje Potthast für die interessante Aufgabenstellung und die engagierte Betreuung meiner Arbeit. Darüber hinaus danke ich ihnen für ihre freundschaftliche Unterstützung in allen Belangen und dafür, dass sie mich in meinem Entschluss bestärkt haben, das Chemiestudium zu beginnen.

Univ.Prof.Dr. Paul Kosma und Univ.Prof.Dr. Leopold März möchte ich dafür danken, dass sie mich 1990 an die Universität für Bodenkultur als Lehrling aufgenommen haben und damit den Grundstein für meinen beruflichen Werdegang legten.

Bei Hassan Amer, Stefan Böhmdorfer, Ute Henniges, Karin Krainz, Carmen Ruiz Ruiz, Ivana Tot und Yuko Yoneda bedanke ich mich herzlich für das Bereitstellen von Chemikalien und ihre Unterstützung im Laboralltag. Ganz besonders möchte ich mich bei Martina Opietnik für ihre außerordentliche Hilfsbereitschaft bedanken. Ihnen allen sowie Ilabahen Patel und Georg Pour danke ich für das ausgesprochen angenehme Arbeitsklima.

Andreas Hofinger, Markus Blaukopf, Christian Stanetty und Kurt Wimmer danke ich für die Aufnahme von NMR-Spektren. Bernhard Müller danke ich für seine Hilfestellung bei Fragen bezüglich Nomenklatur. Bei Falk Liebner bedanke ich mich für die GC-MS-Messungen. Maria Hobel danke ich für ihre technische Assistenz.

Ganz besonders bedanke ich mich bei Petra, meinen Eltern, Martha und Hans für den Rückhalt, den sie mir stets gegeben haben, für ihre Geduld und ihre Unterstützung während meiner gesamten Studienzeit.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis **5**

Zusammenfassung **6**

Abstract **7**

Ziel der Arbeit **8**

Einführung **9**

Stand des Wissens **12**

Cellulose, Struktur und Reaktivität 12

Löslichkeit von Cellulose 15

Holz als industrielle Cellulosequelle 16

Hexenuronsäure 17

Zellstoffkochung 18

Sulfatverfahren 18

Sulfitverfahren 19

Zellstoffbleiche 20

Chlor-, Chlordioxid-, Hypochloritbleiche 20

Sauerstoff, Ozon, Wasserstoffperoxid 21

Auswirkungen von Aufschluss und Bleiche auf die Cellulose 22

Ergebnisse und Diskussion **23**

Einsatz von HexA-Modellsubstanzen 23

Synthese von 1-*O*-Phenyl-4-deoxy-*β*-L-threo-hex-4-enopyranosiduronsäure 23

Synthese von 2-Methoxycrotonsäuremethylester 25

Versuche zur selektiven Reaktion an den HexA-Modellverbindungen 26

Diels-Alder-Cycloaddition 26

Michael-Addition von Aminen 28

Radikalische Addition von *α*,*β*-ungesättigten Carbonylen an Alkene 29

Derivatisierung von Cellulose mit EIC 31

Herstellung von 1-^{13}C-EIC 32

Derivatisierung der Modellsubstanz 33

Derivatisierung von Cellulose mit 1-^{13}C-Ethylisocyanat 34

Reaktion von BMIM mit Glucose / Cellulose 35

Experimenteller Teil 41

Verwendete Analysengeräte und Reagenzien 41

Reagenzien und Lösungsmittel 41

Dünnschichtchromatographie 41

Flüssigkeitschromatographie 41

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie 41

Gelpermeationschromatographie 42

Gaschromatographie 42

Kernresonanzspektroskopie 42

Synthese von Modellsubstanzen 43

Synthese von 1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-*β*-D-glucuronsäureanhydrid mit Essigsäure 43

Synthese von 1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-*β*-D-glucopyranosiduronsäure 44

Synthese von Glucuronsäure-1,6-lacton-2,3,4-triacetat 45

Synthese von 2,3,4-Tri-*O*-acetyl-1-*O*-phenyl-*α*-D-glucopyranosiduronsäure 46

Synthese von 2,3-Di-*O*-acetyl-1-*O*-phenyl-4-deoxy-*β*-L-threo-hex-4-enopyranosiduronsäureanhydrid mit Essigsäure 47

Synthese von 2,3-Di-*O*-acetyl-1-*O*-phenyl-4-deoxy-*β*-L-threo-hex-4-enopyranosiduronsäure 48

Synthese von 1-*O*-Phenyl-4-deoxy-*β*-L-threo-hex-4-enopyranosiduronsäure 49

Synthese von 2-Methoxycrotonsäuremethylester 50

Diels-Alder-Cycloaddition 51

Cycloaddition von 2-Methoxycrotonsäure mit Furan 51

Cycloaddition von 2-Methoxycrotonsäure mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien 51

Cycloaddition von 2-Methoxycrotonsäure mit 2,3-Dimethoxy-1,3-butadien 52

Cycloaddition von 2-Methoxycrotonsäure mit 1,2,3,4-Tetramethyl-1,3-cyclopentadien 52

Cycloaddition von 2-Methoxycrotonsäure mit 3,4,5,6-Tetrachloro-1,2-benzochinon 53

Cycloaddition von 2-Methoxycrotonsäure mit Tetraphenylcyclopentadienon 53

Michael-Addition von Aminen 54

Addition von Diethylamin an 2-Methoxycrotonsäure 54
Addition von Diphenylamin an 2-Methoxycrotonsäure 54
Addition von Diisopropylamin an 2-Methoxycrotonsäure 55
Addition von Morpholin an 2-Methoxycrotonsäure 55
Addition von Diethylamin an 1-*O*-Methyl-4-deoxy-*β*-L-threo-hex-4-enopyranosiduronsäure 56
Addition von Diethylamin an 2,3-Di-*O*-acetyl-1-*O*-phenyl-4-deoxy-*β*-L-threohex-4-enopyranosiduronsäureanhydrid mit Essigsäure 56
Addition von Diethylamin an 2-Methoxycrotonsäure mit Lithiumperchlorat 57
Addition von Piperidin an 2-Methoxycrotonsäure mit CAN 58
Radikalische Addition von Alkanen an *α*,*β*-ungesättigte Carbonyle 59
Addition von Acrolein an 2-Methoxycrotonsäure 59
Addition von 1-Penten-3-on an 2-Methoxycrotonsäure 60
Addition von 1-Penten-3-on an 2,3-Di-*O*-acetyl-1-*O*-phenyl-4-deoxy-*β*-L-threo-hex-4-enopyranosiduronsäureanhydrid mit Essigsäure 61
Synthese von Ethylisocyanat 62
Herstellung von Propionsäurechlorid 62
Herstellung von Ethylisocyanat 63
Herstellung von 1-^{13}C-markiertem Propionsäurechlorid 63
Herstellung von 1-^{13}C-markiertem Ethylisocyanat 64
Derivatisierung von Modellsubstanz / Cellulose 65
Umsetzung von 4-*O*-Methyl-methyl-*β*-D-glucopyranosid mit Ethylisocyanat 65
Umsetzung von 4-*O*-Methyl-methyl-*β*-D-glucopyranosid mit Phenylisocyanat 66
Umsetzung von Cellulose mit 1-^{13}C-Ethylisocyanat 67
Reaktion von BMIM mit Glucose / Cellulose 68
Reaktion von BMIM-OAc mit 1-^{13}C-Glucose 68
Reaktion von 2-^{13}C-BMIM-OAc mit Cellulose 69
Reaktion von BMIM- / NapMIM-OAc mit Cellulose 70
Literaturverzeichnis **71**
Lebenslauf **76**

Abkürzungsverzeichnis

Ac_2O	Essigsäureanhydrid
BMIM	1-Butyl-3-methylimidazolium
BSTFA	*N,O*-Bis-trimethylsilyltrifluoracetamid
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DMAc	*N,N*-Dimethylacetamid
DMPU	1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(*1H*)-pyrimidinon
DMSO	Dimethylsulfoxid
DS	durchschnittlicher Substitutionsgrad
EE	Essigsäureethylester
EIC	Ethylisocyanat
EtOH	Ethanol
GC	Gaschromatographie
GPC	Gelpermeationschromatographie
HexA	Hexenuronsäure
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
IL	Ionische Flüssigkeit
LC	Flüssigkeitschromatographie
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie
NapMIM	Naphthylmethylimidazolium
NMMO	*N*-Methylmorpholin-*N*-oxid
PIC	Phenylisocyanat
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
THF	Tetrahydrofuran
TMSOPh	Phenoxytrimethylsilan
Tol	Toluol

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Diplomarbeit wurde versucht, eine Methode zur Anbringung eines Fluoreszenzmarkers an Hexenuronsäure für analytische Zwecke zu entwickeln. Dazu wurden drei Reaktionstypen untersucht, mit deren Hilfe ein Reagens gezielt an die Doppelbindung einer Modellverbindung der HexA addiert werden sollte. Die angewendeten Reaktionen waren die Diels-Alder-Cycloaddition, die Aza-Michael-Addition und die radikalische Addition einer *α*,*β*-ungesättigten Carbonylverbindung nach vorhergegangener Hydroborierung des Alkens mit Catecholboran. Keine der untersuchten Reaktionen war jedoch geeignet, einen Substituenten an der *α*,*β*-ungesättigten Carboxylfunktion der HexA-Modellverbindungen zu verankern.

Weiters wurde untersucht, welche Reaktionsprodukte bei der Derivatisierung von Cellulose mit Ethylisocyanat (EIC) entstehen. Dabei konnte gezeigt werden, dass Cellulose bei der Umsetzung mit EIC am C-6 der Glucoseeinheit durch Bildung eines Urethans derivatisiert werden kann. Die weiteren freien Hydroxylgruppen an den Positionen 2 und 3 werden nicht umgesetzt. Im Gegensatz dazu reagiert Phenylisocyanat an allen drei OH-Gruppen pro Anhydroglucoseeinheit, bevorzugt aber an Position 3.

Nachdem imidazolbasierende ionische Flüssigkeiten zunehmend als Lösungsmittel für Zellstoffe eingesetzt werden, wurde untersucht, ob sich diese Verbindungen inert gegenüber der gelösten Cellulose verhalten. Anhand von 1-Butyl-3-methylimidazoliumacetat (BMIM-OAc) konnte nachgewiesen werden, dass 1,3-disubstituierte Imidazoliumkationen mit Glucopyranose unter Adduktbildung reagieren. Weiters wurde die Reaktion der Cellulose am reduzierenden Ende mit BMIM-basierenden ionischen Flüssigkeiten unter Verwendung von Isotopenmarkierung, Fluoreszenzmarkierung und Größenausschlusschromatographie bewiesen. Damit wurde erstmals gezeigt, dass sich in Lösungen von Cellulose in BMIM-artigen IL weder Solvent noch Cellulose inert verhalten, sondern eine chemische Reaktion eingehen. Das hat wichtige Implikationen für die Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Cellulose-lösungsmittel, insbesondere für medizinische Anwendungen.

Abstract

Within the present diploma thesis a method for the selective fluorescence labeling of hexenuronic acid for analytical purpose was to be developed. Therefore, three reaction types were tested to add a reagent to the double bond of a model compound of HexA, the Diels-Alder-cycloaddition, the aza-Michael-addition and the radical addition of an *α*,*β*-unsaturated carbonyl compound after hydroboration of the alkene with catecholborane. None of these reactions proved suitable for the intended purpose.

In addition, the products of the reaction between cellulose and ethylisocyanate were investigated. It was demonstrated that cellulose is substituted only at the C-6 of the anhydroglucose units by forming an urethane derivative. The hydroxyl groups in position 2 and 3 were not affected. In contrast to this result, the reaction with phenylisocyanate proceeds at all three OH groups per anhydroglucose unit, and preferably in position 3 at shorter reaction times.

Because of the increasing interest in imidazole-based ionic liquids as solvents for cellulose, investigations were performed to answer the question, if this class of solvents behaves inertly in cellulose solutions. It was proved that 1,3-disubstituted imidazolium cations react at C-2 with the reducing end of glucopyranoses under formation of a carbon-carbon bond. The analogous reaction of BMIM-based ionic liquids at the reducing end of celluloses was verified by means of isotopic labeling, fluorescence labeling and size-exclusion chromatography. It was shown that in solutions of cellulose in BMIM-type ionic liquids neither the solvent nor the cellulose are inert, but they undergo a chemical reaction instead. This fact has important implications on the use of ionic liquids as cellulose solvents, especially with regard to medicinal applications.

Ziel der Arbeit

Der Aufgabenbereich der vorliegenden Diplomarbeit gliedert sich in drei Teile. Zum einen sollte eine Methode entwickelt werden, um an Cellulose gebundene Hexenuronsäure (HexA) analytisch zu erfassen und zu quantifizieren. Interessant ist der Gehalt an HexA in Zellstoffen, weil sie für Alterungs- und Vergilbungsreaktionen sowie für erhöhten Aufwand bei der Bleichung von Zellstoffen mitverantwortlich ist. Der analytische Nachweis der HexA sollte durch selektive Fluoreszenzmarkierung an der α,β-ungesättigten Carboxylfunktion erfolgen. Ziel war das Erproben verschiedener Umsetzungsmethoden an Modellverbindungen und, bei Erfolg, deren Optimierung hinsichtlich hoher Umsätze und Ausbeuten.

Weiters sollte die Derivatisierung von Cellulose mit Ethylisocyanat untersucht werden. Diese wird angewandt, um die Löslichkeit von Zellstoffproben zu verbessern, die nicht direkt in DMAc / LiCl, einem Standard-Lösungsmittel für die GPC, gelöst werden können. Nachdem nicht klar war, auf welche molekulare Basis die Löslichkeitsverbesserung zurückzuführen ist, sollte analysiert werden, ob das Reagens chemisch an die OH-Gruppen der Anhydroglucoseeinheit gebunden oder lediglich in Form von Urethanen oder Harnstoffderivaten an der Cellulose adsorbiert wird. Für den Fall, dass EIC unter Ausbildung einer Urethan-Struktur mit den Hydroxylgruppen reagiert, war zu klären, an welchen Positionen der Anhydroglucoseeinheit die Derivatisierung erfolgt. Dafür war die Umsetzung mit EIC zuerst an einer Modellsubstanz zu analysieren. Mit Hilfe der daraus gewonnenen Erkenntnisse und NMR-Daten sollte dann die Derivatisierung von Cellulose geklärt werden.

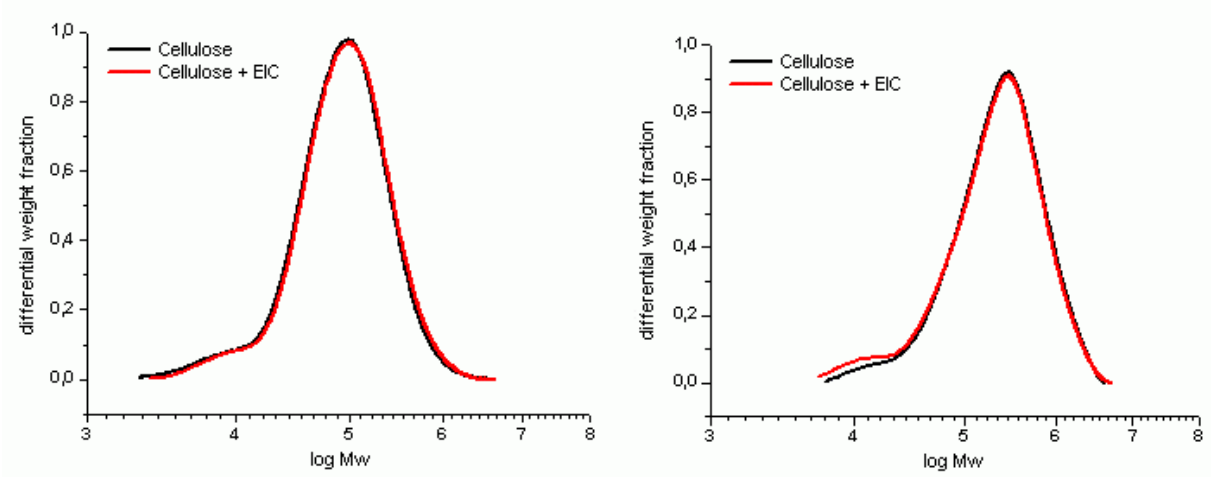
Ein drittes Ziel der Arbeit war die Beantwortung der Frage, ob sich die zunehmend als Cellulose-Lösungsmittel eingesetzten imidazolbasierenden ionischen Flüssigkeiten (IL) inert gegenüber gelöster Cellulose verhalten. Dies ist von besonderer Bedeutung für die Verarbeitung von Cellulose in IL zu Produkten für medizinische oder physiologische Anwendungen, für die der Erhalt der Celluloseintegrität und höchste Reinheit Voraussetzung sind. Daher muss geklärt werden, ob diese Verbindungsklasse für den Einsatz als inertes Lösungsmittel für Cellulose geeignet ist und welcher Art etwaige chemische Wechselwirkungen oder Reaktionen sind.

Einführung

Im Rahmen der vergleichenden Charakterisierung von Cellulosen ist die Bestimmung der Molmassenverteilung heute gängige Praxis. Die Erfassung von funktionellen Gruppen an Cellulose war hingegen lange Zeit nur anhand von Summenparametern möglich. Aus diesem Grund wurden spezielle Methoden entwickelt, die es ermöglichen, den Gehalt und die molmassenabhängige Verteilung von Carbonyl- und Carboxylgruppen zu bestimmen [01]. Als Ergänzung zu diesen beiden Bestimmungsverfahren wäre eine analytische Methode zur Erfassung von an Cellulose gebundener Hexenuronsäure von großem Interesse. Die Bestimmung von HexA erscheint deshalb wichtig, weil diese Struktureinheit für negative Alterungs- und Vergilbungsprozesse sowie für einen erhöhten Einsatz von Chemikalien bei der Bleichung von Zellstoffen mitverantwortlich ist. Ein Ziel der vorliegenden Diplomarbeit war es daher, ein analytisches Verfahren zur selektiven Fluoreszenzmarkierung von Hexenuronsäure zu entwickeln, die an Cellulose gebunden ist. Der Ablauf des Verfahrens sollte in Anlehnung an die bereits etablierten Methoden zur Carbonylgruppen- (CCOA) [02-05] und Carboxylgruppenbestimmung (FDAM) [06] erfolgen. Dabei muss die Markierung der HexA selektiv an der *α-β*-ungesättigten Carboxylfunktion vorgenommen werden, da eine Derivatisierung der Carboxylgruppe alleine auch gesättigte Säuren erfassen würde. Die Schwierigkeit dabei ist der spezielle Charakter der Doppelbindung in der HexA. Einerseits befindet sich eine elektronenziehende COOH-Gruppe benachbart zur Doppelbindung, andererseits ist am selben Kohlenstoff auch eine OR-Gruppe gebunden, die den gegenteiligen elektronischen Effekt auf die Doppelbindung ausübt. In Hinblick auf die analytische Anwendung als precolumn-Derivatisierung für die GPC sollte das Anbringen eines Fluoreszenzmarkers nach Möglichkeit mit hoher Selektivität und unter vollständigem Umsatz bei milden, die Cellulose nicht schädigenden Reaktionsbedingungen erfolgen.

Für die fortgeschrittene Celluloseanalytik ist es erforderlich, den Zellstoff zuerst in Lösung zu bringen. Dazu stehen zwei Möglichkeiten zur Wahl. Einerseits kann Cellulose in bestimmten Lösungsmitteln direkt gelöst werden. Dafür geeignete Lösungsmittelsysteme sind beispielsweise DMAc / LiCl [07-10] und DMSO / TBAF * $3H_2O$ [11]. Andererseits kann Cellulose jedoch häufig nicht direkt gelöst werden. Das ist der Fall, wenn der Zellstoff einen hohen Lignin- oder Hemicelluloseanteil aufweist oder die Cellulose besonders langkettig ist. Bei diesen schwer löslichen Cellulosen besteht die Möglichkeit, den Zellstoff vor dem Lösen zu derivatisieren. Das dafür

üblicherweise eingesetzte Reagens ist Phenylisocyanat (PIC) [12], das durch Reaktion mit den HO-Gruppen der Cellulose Carbanilate bildet. Diese Methode bringt jedoch in analytischer Hinsicht folgende Nachteile: Die Substituenten an der Cellulose absorbieren im UV-Bereich und zeigen bei geeigneter Anregungswellenlänge Fluoreszenz. Diese Eigenschaften stören bei der Detektion von CCOA- und FDAM-fluoreszenzmarkierten Proben, da das Anregungslicht geschwächt und gleichzeitig Licht anderer Wellenlänge emittiert wird. Außerdem kommt es schon bei der Derivatisierung zu Molmassenabbau und zur Diskriminierung kurzer Celluloseketten beim Ausfällen der derivatisierten Proben [13]. Daher kann auf diese Weise die tatsächliche Massenverteilung nicht erfasst werden. Angesichts dieser Umstände wurde ein alternatives Derivatisierungsreagens vorgeschlagen, das nicht UV-aktiv ist und nicht fluoresziert. Es handelt sich dabei um Ethylisocyanat (EIC), das nach dem Suspendieren der Celluloseproben in DMAc / LiCl zugesetzt wird. Um den Derivatisierungsgrad von entsprechend behandelter Cellulose zu bestimmen, wurden zwei Analysenverfahren herangezogen und zwar Elementaranalyse und Gelpermeationschromatographie. Bei der Elementaranalyse werden die Verhältnisse der Elemente zueinander bestimmt. Dabei wurde ein durchschnittlicher DS von 1,8 bis 2,0 ermittelt [14]. Es ist aber nicht sicher, ob das Derivatisierungsreagens an der Cellulose chemisch gebunden oder in irgendeiner Form adsorbiert ist. Bei der GPC werden die Verbindungen entsprechend ihrem hydrodynamischen Volumen getrennt. Durch entsprechende Kalibrierung kann von der Retentionszeit auf die Molmasse geschlossen werden. Unabhängig davon wird auch durch Detektion mittels Lichtstreuung die Molmasse ermittelt. Die dabei erhaltenen Chromatogramme von derivatisierten und nicht derivatisierten Cellulosen waren deckungsgleich [15]. Die folgenden beiden Chromatogramme zeigen zwei verschiedene Celluloseproben vor (schwarze Linie) und nach der Derivatisierung (rote Linie).



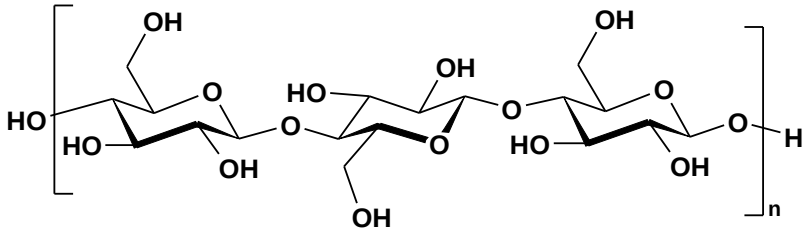
Auch durch die Lichtstreuung konnte kein Molmassenanstieg beobachtet werden. Da sich die Molmasse durch die Derivatisierung bei einem DS von 2 pro Anhydroglucose von 162 g/mol auf 308 g/mol erhöht, müsste das Chromatogramm der derivatisierten Cellulose um die entsprechende Retentionszeit verschoben sein. Das Ergebnis spricht dafür, dass die Cellulose nicht derivatisiert, sondern das EIC in Form von Harnstoffderivaten oder Urethanen adsorbiert wurde. Andernfalls müsste die derivatisierte Cellulose das gleiche hydrodynamische Volumen aufweisen wie die nicht derivatisierte. Gleichzeitig müsste sich auch das dn/dc-Verhältnis in dem Ausmaß ändern, dass der derivatisierungsbedingte Molmassenanstieg bei der Lichtstreumessung genau kompensiert wird. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die chemischen Vorgänge bei der Cellulosederivatisierung mit EIC - trotz der erheblichen Bedeutung dieser Reaktion in der Celluloseanalytik - noch völlig ungeklärt waren.

Eine relativ neue Art von Lösungsmitteln für Cellulose stellen ionische Flüssigkeiten dar [16-19]. Sie zeichnen sich durch spezielle Eigenschaften aus, die sie zu einer interessanten Alternative zu konventionellen Lösungsmitteln machen. So haben ionische Flüssigkeiten keinen messbaren Dampfdruck, sind also nicht flüchtig. Ihre Dichte ist durch Wahl des Kations bzw. des Anions ebenso einstellbar wie das Lösevermögen und die Mischbarkeit mit Wasser und organischen Lösungsmitteln. Bislang sind jedoch die physiologischen und toxikologischen Eigenschaften dieser Verbindungen weitgehend ungeklärt. Außerdem kann nicht gänzlich ausgeschlossen werden, dass IL unter bestimmten Bedingungen selbst als reaktive Spezies auftreten, wie die Untersuchungen zur basenkatalysierten Baylis-Hillman Reaktion gezeigt haben [20,21]. Dieser Frage sollte anhand der zum Lösen von Cellulose eingesetzten ionischen Flüssigkeit BMIM-OAc nachgegangen werden mit dem Schwerpunkt, die Inertheit von Cellulose und IL in derartigen Lösungen zu demonstrieren bzw. zu widerlegen.

Stand des Wissens

Cellulose, Struktur und Reaktivität

Cellulose bildet als Gerüstsubstanz in pflanzlichen Zellen den Hauptbestandteil der Zellwände. Sie ist das am häufigsten vorkommende Biopolymer. Pflanzenfasern wie Baumwolle, Flachs, Hanf und Jute sind beinahe reine Cellulose. Das Holz von Laub- und Nadelbäumen besteht zu rund 40-50% aus Cellulose und zu 25-30% aus Hemicellulose und Lignin [22]. Die Menge an pro Jahr durch die Photosynthese der Pflanzen gebildeter Cellulose wird auf 10^{11} bis 10^{12} Tonnen geschätzt [23]. Sie stellt damit den bedeutendsten nachwachsenden Rohstoff dar. Cellulose ist ein farbloses, in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln unlösliches Polysaccharid. Es besteht aus *β*-1,4-glycosidisch verknüpften D-Glucopyranosemolekülen und hat die formale Bruttozusammensetzung $[C_6H_{10}O_5]_n$. Dabei sind die einzelnen Anhydroglucoseeinheiten syndiotaktisch angeordnet. Die folgende Abbildung zeigt einen Ausschnitt aus einer Cellulosekette:



Die Pyranoseringe der glycosidisch aneinander gebundenen Glucosemoleküle liegen in der energiearmen $^4C_1$-Konformation (Sesselform) vor. Die CH_2OH-Gruppen, die Hydroxylgruppen an den C-2 und C-3, und die glycosidischen Bindungen sind alle äquatorial ausgerichtet. Das Cellulosemolekül ist ein streng lineares und unverzweigtes Homopolymer. Die durchschnittliche Kettenlänge eines Makromoleküls liegt je nach Herkunft und Verarbeitung zwischen 100 und 12.000 Anhydroglucoseeinheiten [23]. Die Anzahl von Anhydroglucoseeinheiten pro Kette wird auch als Polymerisationsgrad (DP) bezeichnet. An jede dieser Einheiten sind drei Hydroxylgruppen gebunden, die in der Lage sind, Wasserstoffbrücken auszubilden. Zwischen OH-3 und O-5´ sowie zwischen den Hydroxylgruppen an den C-6 und C-2´ der benachbarten Anhydroglucoseeinheiten kommt es zu intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen. Dadurch wird die freie Drehbarkeit der glycosidischen Bindungen eingeschränkt und die lineare Kette blattartig versteift. Zusätzlich bilden sich auch zum Beispiel zwischen den OH-Gruppen an den C-6 und den C-3´´ benachbarter

Celluloseketten Wasserstoffbrücken aus. Durch diese intermolekularen Wechselwirkungen der einzelnen Celluloseketten kommt es zur Ausbildung einer übermolekularen Struktur. Die Ketten aggregieren zu hoch geordneten quasi kristallinen Struktureinheiten, die sich mit Bereichen niedrigerer Ordnung (amorphe Bereiche) abwechseln. Außer den Wasserstoffbrücken innerhalb und zwischen den Cellulosemolekülen existieren auch Wasserstoffbrücken zwischen Wassermolekülen und der Cellulose. Abhängig vom Wassergehalt sind einzelne Moleküle oder ganze Molekülverbände an die cellulosische Oberfläche gebunden [24].

Mit Hilfe von Kristallstrukturanalysen an Cellulose konnten vier verschiedene Modifikationen (Allomorphe) unterschieden werden. Native Cellulose weist unabhängig ihrer Herkunft die einheitliche Gitterstruktur von Cellulose I auf. Sie quillt in konzentrierter Natriumhydroxidlösung stark auf. Wird nun die Base ausgewaschen und die Kristallstruktur der Cellulose neuerlich untersucht, so ist festzustellen, dass eine Umwandlung der Modifikation zur Cellulose II stattgefunden hat. Cellulose II ist jene Form, die auch in regenerierter Cellulose auftritt. Sie stellt das thermodynamisch stabilste Allomorph dar. Die beiden Cellulosemodifikationen I und II unterscheiden sich deutlich durch ihre Quellbarkeit in Wasser, wobei Cellulose II eine wesentlich größere Menge an Wasser aufnehmen kann. Es wird angenommen, dass die Umwandlung von Cellulose I zu Cellulose II irreversibel verläuft [23]. Cellulose III entsteht durch Behandlung von Cellulose I oder II mit flüssigem Ammoniak unter –30°C. Sie ist strukturell der Cellulose II ähnlich. Cellulose IV wird erhalten, wenn Cellulose II oder III hohen Temperaturen ausgesetzt werden, sie steht der Cellulose I nahe [25].

Die Kristallstruktur von Cellulose I lässt sich durch eine monokline Elementarzelle beschreiben, in der zwei parallele Celluloseketten entlang der Faserachse verlaufen. Das bedeutet, dass sich die reduzierenden Endgruppen von nebeneinanderliegenden Strängen am selben Ende befinden [23]. Die Stellung der Hydroxymethylgruppe ist trans-gauche. Das bedeutet, dass in der Newman-Projektion entlang der Bindung C-6 und C-5 der Ringsauerstoff O-5 trans zur OH-Gruppe am C-6 steht, während C-4 und die OH-Gruppe am C-6 gauche stehen. Dadurch können sich die oben beschriebenen intramolekularen Wasserstoffbrücken ausbilden [23]. Kristallstrukturanalysen an Cellulose II haben ergeben, dass das intermolekulare Netzwerk an Wasserstoffbrückenbindungen erheblich dichter ist, als jenes in Cellulose I. Dabei bilden sich auch Wasserstoffbrücken mit drei oder vier Zentren aus. Die Stellung der

Hydroxymethylgruppen ist hauptsächlich gauche-trans. Es treten jedoch auch gauche-gauche und trans-gauche-Rotamere auf [26].

Die durch Mercerisierung von Cellulose I gewonnene Cellulose II weist nach Fengel, der sich auf Untersuchungen mittels Endgruppenmarkierung stützt, einen parallelen Kettenverlauf auf [27]. Röntgenstrukturuntersuchungen von Langan et al. zeigen hingegen, dass in mercerisierter Cellulose benachbarte Stränge antiparallel verlaufen [28]. Dabei sind die topographischen Probleme bei einer Umwandlung von Cellulose I mit parallel orientierten Ketten zu Cellulose II mit einer antiparallelen Anordnung, die sich im Festkörper bei der Mercerisierung unter teilweisem Erhalt der kristallinen Strukturen ergeben, ungelöst.

Mit Hilfe von ^{13}C-CPMAS-NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass zwei Formen von Cellulose I unterschieden werden können. Die Allomorphe I_α und I_β unterscheiden sich nicht in der molekularen Konformation, wie IR-spektroskopische Untersuchungen ergaben. Sie zeigen jedoch Unterschiede in der Anordnung ihrer Wasserstoffbrückenbindungen [29]. Diese Differenzierung zwischen Cellulose I_α und I_β konnte schließlich durch kristallographische Methoden bestätigt werden. Die unterschiedlichen Wasserstoffbrücken führen bei Cellulose I_α zu einer triklinen Struktur, während Cellulose I_β die bereits beschriebene monokline Struktur besitzt [30].

Cellulose kann eine Vielzahl an Reaktionen, wie beispielsweise Veretherungen, Veresterungen, Acetalisierungen oder Oxidationen eingehen. Die Hydroxylgruppen an C-2, C-3 und C-6 zeigen unterschiedliche Reaktivität. Unabhängig von der Art der Reaktion ist jedoch entscheidend, ob die Cellulose fest, gequollen oder vollständig gelöst vorliegt. Auf Grund der dichten, geordneten Struktur fester Cellulose ist die Zugänglichkeit für Reagenzien stark eingeschränkt und damit der erzielbare Umsatz relativ gering. Durch Voraktivierung der Cellulose (teilweise Umwandlung von Cellulose I in Cellulose II) erhöht sich ihre Reaktionsfähigkeit. Eine solche Voraktivierung wird zum Beispiel durch Quellen in Wasser oder in anderen Lösungsmitteln erreicht. Es können aber auch in diesem Fall noch Bereiche kristalliner unzugänglicher Celluloseketten vorliegen. Ein maximaler Grad an Reaktivität kann nur bei (monodispers) gelöster Cellulose erreicht werden [23].

Löslichkeit von Cellulose

Die Löslichkeit von Cellulose wird durch das oben beschriebene dichte Netz an Wasserstoffbrücken, die übermolekulare Ordnung und den Polymerisationsgrad bestimmt. Cellulose ist in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln nicht löslich. Sie ist auch nicht unzersetzt schmelzbar, weshalb eine Verformung nur durch Auflösen und anschließendes Präzipitieren erfolgen kann. Gelöste Cellulose neigt auf Grund der großen Zahl an freien Hydroxylgruppen zur Assoziation beziehungsweise Aggregation. Soll Cellulose molekulardispers gelöst werden, so muss das Lösungsmittel die intermolekularen Wasserstoffbrücken brechen und die Hydroxylgruppen mit einer Solvathülle umgeben. Abgesehen von der Möglichkeit, Cellulose direkt zu lösen, kann sie auch in geeignete Derivate überführt werden, die in Wasser oder gängigen organischen Lösungsmitteln löslich sind. Der Grund der Verbesserung der Löslichkeit durch Derivatisierung liegt in einer Verringerung der Zahl an Wasserstoffbrücken, durch Bildung kovalenter Bindungen zwischen den Sauerstoffatomen der Hydroxylgruppen der Cellulosekette und dem Derivatisierungsreagens. Beispiele dafür sind das Lösen von Cellulose in NaOH / CS_2, Paraformaldehyd / Dimethylsulfoxid und Distickstofftetroxid / Dimethylformamid. Außerdem kann Cellulose auch in Mineralsäuren oder Trifluoressigsäure gelöst werden, wobei beachtet werden muss, dass die Cellulose in konzentrierten Säuren einem starken Kettenabbau unterliegt [23]. Lösungsmittel, die in der Lage sind, Cellulose direkt zu lösen, werden in salzhaltige und salzfreie Lösungsmittelsysteme unterteilt. Zu den erstgenannten zählen beispielsweise DMAc / LiCl, DMSO / KSCN und Pyridin / LiCl. Salzfreie Systeme sind unter anderem NMMO, DMSO / Methylamin und wasserfreies Hydrazin. Während bei salzfreien Systemen Elektronen-Donor-Akzeptor Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und der Cellulose die treibende Kraft darstellen, führt bei salzhaltigen Systemen die Komplexierung zwischen Kation und den Hydroxylgruppen der Cellulose zur Störung der Wasserstoffbrückenbildung. Es ist auch eine Reihe von Übergangsmetallkomplexen in wässrigen Lösungen als Cellulose-Lösungsmittel bekannt. Beispiele hierzu sind die Kupferkomplexe mit Ammoniak (Cuoxam) und Ethylendiamin (Cuen), sowie der Cadmiumkomplex mit Ethylendiamin (Cadoxen) und Eisennatriumtartrat in alkalisch-wässriger Lösung.

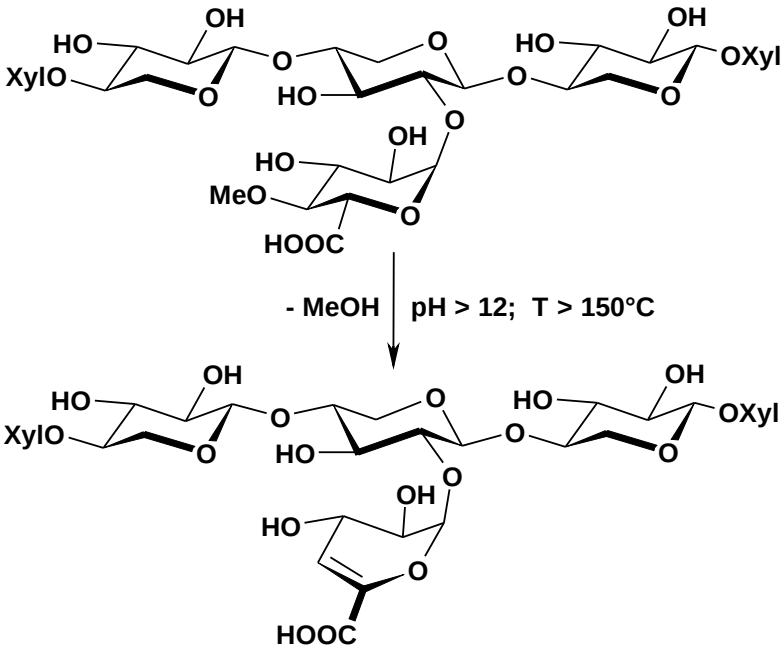
Besonders hervorzuheben sind zwei industriell zur Fasererzeugung genutzte Löseverfahren. Das ist einerseits das bereits lange Zeit angewandte Viskoseverfahren, das auf dem derivatisierenden Lösungsmittelsystem NaOH / CS_2 basiert, andererseits der relativ neue Lyocell-Prozeß, der mit dem nicht derivatisierenden NMMO arbeitet [31]. Im Bereich der Celluloseanalytik hat das System DMAc / LiCl besondere Bedeutung erlangt [07-10,32].

Holz als industrielle Cellulosequelle

Die Hauptquelle für Cellulose ist das Holz von Nadel- und Laubbäumen. Im Holz liegt Cellulose zu rund 40 - 50% gemeinsam mit 25 - 30% Hemicellulosen und 20 - 30% Lignin vor. Hemicellulosen sind Polysaccharide unterschiedlicher Zusammensetzung. Sie sind wie Cellulose aus glykosidisch verknüpften Zuckereinheiten aufgebaut. Ihre Molekülketten sind jedoch mehr oder weniger stark verzweigt und haben einen niedrigeren Polymerisationsgrad, der zwischen 50 und 250 liegt. Außerdem sind sie aus verschiedenen Monomeren aufgebaut. Dazu gehören die Hexosen D-Galactose, D-Glucose und D-Mannose, sowie die Pentosen D-Arabinose und D-Xylose. Die Hemicellulosen von Laubbäumen bestehen zu circa 75% aus Pentosen und zu 25% aus Hexosen, während das Verhältnis bei Nadelbäumen in etwa umgekehrt ist. Neben den bereits erwähnten Zuckern können auch die Uronsäuren D-Galacturonsäure und D-Glucuronsäure am Aufbau von Hemicellulosen beteiligt sein. Die Hydroxylgruppen der Zucker liegen teilweise methyliert oder acetyliert vor. Auf Grund der verzweigten Struktur und des geringeren Polymerisationsgrades der Hemicellulosen sind sie im Gegensatz zur Cellulose in Alkalien, verdünnten Säuren und teilweise sogar in Wasser löslich [33]. Lignin ist ein dreidimensionales Netzwerk von Phenylpropaneinheiten, das als „Kittsubstanz“ das Holz zusammenhält. Zellstoff, der beim Aufschluss von Holz gewonnen wird, ist von Hemicellulosen und Lignin mehr oder weniger befreite Cellulose. Er dient als Ausgangsmaterial in der chemischen Industrie und der Papierindustrie. Mit rund 100 Millionen t (ca. 95 % der jährlich produzierten Menge an Zellstoff) ist die Papierindustrie der Hauptabnehmer für Zellstoff. Für die Papierhersellung ist ein bestimmter Restgehalt an Hemicellulosen oder auch Lignin notwendig, um die geforderte Festigkeit von Papier erreichen zu können. Der Zellstoff, der in der chemischen Industrie oder der Faserherstellung Anwendung findet, ist weitgehend von den Begleitstoffen Hemicellulose und Lignin befreit. Um die gewünschte Reinheit der Cellulose zu erreichen, werden die Verfahrensschritte der Zellstoffkochung und der Zellstoffbleiche durchlaufen.

Hexenuronsäure

4-Deoxy-L-threo-hex-4-enopyranosiduronsäure (Hexenuronsäure) wird bei alkalischen Bedingungen unter Eliminierung von Methanol aus 4-*O*-Methylglucopyranosiduronsäure gebildet [34]. Die 4-*O*-Methylglucuronsäurereste sind *α*-1,2-glykosidisch an Xylan gebunden und damit Bestandteil der Hemicellulosen, die im Holz enthalten sind. Die Eliminierungsreaktion wird durch hohen Alkaligehalt und hohe Temperaturen begünstigt [35]. Nachdem beim Holzaufschluss nach dem Kraft-Verfahren ein NaOH-Gehalt von 90 g/l und Temperaturen zwischen 150 und 170°C erreicht werden, liegt der Anteil an Hexenuronsäure nach dem Prozess bei rund 90% der ursprünglich enthaltenen 4-*O*-Methylglucuronsäurereste [36].



Hexenuronsäure wird für eine Reihe von Alterungsprozessen von Zellstoffen mitverantwortlich gemacht. So führt sie zu Weißgrad- und Stabilitätsverlusten von gebleichtem Zellstoff. Da HexA unter sauren Bedingungen instabil ist, kann sie durch schwach saure Behandlung selektiv entfernt werden [37].

Die Bestimmung von HexA erfolgt durch Hydrolyse der HexA-Anteile im Zellstoff und anschließender Quantifizierung der Hydrolyseprodukte entweder direkt oder nach Bildung einer UV-aktiven Verbindung. Die Hydrolyse kann enzymatisch oder chemisch erfolgen. Nachdem Hexenuronsäure einen Teil des Gesamtgehalts an oxidierbaren Strukturen bzw. Carboxylgruppen in Hemicellulosen darstellt, wird sie durch die Bestimmung der Kappa-Zahl bzw. durch die FDAM-Methode miterfasst. Es gibt jedoch bislang keine Methode, um Hexenuronsäure direkt an Cellulose und in Abhängigkeit von deren Molmasse zu bestimmen.

Zellstoffkochung

Zur Gewinnung von Zellstoff aus Holz muss die Cellulose von Begleitstoffen wie Lignin und Hemicellulosen weitgehend befreit werden. Dazu wird das Holz entrindet und zu Hackschnitzeln zerkleinert. Dann folgt die eigentliche Zellstoffkochung, auch Pulping genannt. Dabei wird das Lignin bei bestmöglicher Schonung der Cellulose herausgelöst. Auch ein Teil der Hemicellulosen wird auf Grund ihrer besseren Löslichkeit in wässrigen Lösungsmitteln abgetrennt. Man erhält den ungebleichten Zellstoff, wobei man je nach Vollständigkeit der Delignifizierung Voll- und Halbzellstoffe unterscheidet. Im Laufe der Zeit wurde eine Reihe von Verfahren für die Zellstoffkochung entwickelt. Im Rahmen dieser Diplomarbeit werden nur die beiden industriell wichtigsten Verfahren vorgestellt. Dies sind das Sulfat- und das Sulfitverfahren. Daneben wurden Verfahren entwickelt, die meist aus Kostengründen industriell nur geringe Bedeutung haben. Ein Beispiel dafür ist das Organocell-Verfahren, bei dem die Kochung in einer Mischung aus Wasser und Alkoholen erfolgt.

Sulfatverfahren

Das Sulfatverfahren, auch Kraft-Prozess genannt, ist das zurzeit weltweit am häufigsten angewendete Aufschlussverfahren für Holz. Die wichtigsten Gründe dafür sind die vergleichsweise einfache und schnelle Prozessführung (geringere Kochzeit), bei gleichzeitig relativ niedrigen Anforderungen an die Holzqualität. Auch die gute Regenerierbarkeit der Ablaugen sowie die guten physikalischen Eigenschaften der Zellstoffe sprechen für dieses Verfahren. Die eingesetzten Chemikalien sind Natriumhydroxid und Natriumsulfid. Seinen Namen erhielt das Verfahren jedoch vom Natriumsulfat, das bei der Rückgewinnung der Chemikalien zwischenzeitlich entsteht. Für Zellstoffe, die für die Regeneratfasererzeugung produziert werden, findet vor der eigentlichen Kochung eine saure Vorhydrolyse statt, um den Gehalt an Hemicellulosen zu reduzieren [38]. Bei der Kochung werden die Hackschnitzel mit Kochlauge (Weißlauge) versetzt und bei einem pH-Wert > 12 circa eine Stunde bei 150 bis 170 °C und einem Druck von 7 bis 11 bar behandelt. Die einzelnen Arbeitsschritte des Verfahrens sind das Befüllen, Belaugen, Imprägnieren, Erhitzen, Kochen und schließlich das Ablaugen. Alle diese Schritte werden innerhalb von 4 bis 6 Stunden abgewickelt. Der dabei gewonnene Zellstoff wird gewaschen und eingedickt. Die beim Ablaugen erhaltene Lösung (Schwarzlauge) wird mit Natriumsulfat versetzt, um den verlorengegangenen Schwefel zu ersetzen und anschließend verbrannt. Dabei wird das enthaltene Sulfat durch die gelösten Kohlenstoffquellen zum Sulfid reduziert.

Das Natriumhydroxid wird in Natriumcarbonat überführt und daraus durch Behandlung mit gelöschtem Kalk zurückgewonnen [25,39].

Sulfitverfahren

Das Sulfitverfahren wird gegenwärtig vor allem zur Produktion von Zellstoffen für die Herstellung von Viskosefasern verwendet. Die durch dieses Aufschlussverfahren gewonnenen Zellstoffe zeichnen sich durch hohe Qualität und chemische Reinheit aus. Außerdem werden hohe Ausbeuten an Zellstoff bei geringen Anlagenkosten erzielt. Auf Grund ihrer Reinheit weisen diese Zellstoffe hohe Weißgrade auf und sind einfach zu bleichen. Die Nachteile des Verfahrens sind die hohen Anforderungen an die Qualität des Holzes, die aufwändigere Regenerierung der Kochchemikalien und die nötige Behandlung des Abwassers. Als Rohstoff sind Hölzer mit einem hohen Anteil an Extraktstoffen (Harze, Terpene, Fette), wie beispielsweise Kiefer und Eukalyptus nicht geeignet. Auch hohe Anteile an Kieselsäure sind problematisch. Mit den Verbesserungen der Bleichtechnologie im Laufe des letzten Jahrhunderts konnten sich daher zunehmend die schwerer bleichbaren Sulfatzellstoffe durchsetzen, die eine höhere Festigkeit als Sulfitzellstoffe aufweisen. Die Sulfit-Kochung erfolgt in wässrigen Sulfit-Laugen. Dabei besteht eine Variation an Kochlaugen in Hinblick auf das Verhältnis von freiem und chemisch gebundenem SO_2 und der Art der Base. Die Art des eingesetzten Sulfitsalzes bestimmt auch den pH-Wert der Kochlauge. Es werden folgende Varianten unterschieden:

saurer Bisulfitaufschluss	(pH = 1–2; T_{max} = 135-150°C)
Bisulfitaufschluss	(pH = 3–5; T_{max} = 145-155°C)
neutraler Sulfitaufschluss	(pH = 5–7; T_{max} = 150-160°C)
alkalischer Sulfitaufschluss	(pH = 9–13; T_{max} = 155-170°C)

Für die Erzeugung von Chemiezellstoffen kommt ausschließlich der saure Bisulfitaufschluss zum Einsatz. Als Sulfitsalze stehen $CaSO_3$, $MgSO_3$ und Na_2SO_3 zur Wahl. Dabei ist $CaSO_3$ billig, jedoch nicht gut löslich und benötigt besonders bei höheren Temperaturen einen hohen Überschuss an SO_2, um den pH-Wert unter 3 zu halten. $MgSO_3$ ist wesentlich besser löslich und kann leicht regeneriert werden. Na_2SO_3 wird ebenfalls als Base verwendet, ist aber nur schwer zu regenerieren. Eine weitere großtechnisch verwendete Base ist Ammoniak, die sich durch eine höhere Diffusionsrate auszeichnet. Dadurch können die Aufheizzeiten verkürzt werden. Die Kochung erfolgt bei einem Druck von 5 bis 7 bar. Die Kochdauer beträgt je nach Kochlauge 1 bis 12 Stunden [25,38].

Zellstoffbleiche

Zur Entfernung von Resten an Lignin und um möglichst weißen Zellstoff zu erhalten, folgt nach der Kochung die Zellstoffbleiche. Sie wird in der Regel in mehrstufigen Verfahren durchgeführt, wobei zumindest ein Extraktionsschritt stattfindet. Die angewandten Bleichschritte und deren Abfolge werden durch die Holzart und dem vorange-gangenen Holzaufschluss bestimmt. Sulfitzellstoffe sind auf Grund des geringeren Gehalts an Lignin und Hemicellulosen im Allgemeinen leichter zu bleichen als Kraftzellstoffe. In Europa wird aus ökologischen Gründen eine gänzlich chlorfreie Bleiche (TCF = totally chorine free) eingesetzt. In Nordamerika hingegen wird zum Großteil mit Chlordioxid (ECF = elemental chlorine free) gebleicht [25].

Chlor-, Chlordioxid-, Hypochloritbleiche

Die Bleiche mit elementarem Chlor wird meist bei Temperaturen zwischen 20 und 40°C über eine Dauer von 30 bis 60 Minuten durchgeführt. Dabei arbeitet man mit einem Zellstoffgehalt von 3 bis 4% in der Bleichlauge. Durch die Bleiche mit Chlor wird das im Zellstoff vorhandene Restlignin in wasser- oder alkalilösliche Verbindungen abgebaut. Darauf folgt zumeist eine alkalische Extraktion, um die Lignin-Abbauprodukte zu entfernen [25]. Der wesentliche Nachteil dieses Verfahrens ist die Bildung von chlorierten Kohlenwasserstoffen, die ins Abwasser gelangen. Daher wird aus Umweltschutzgründen versucht, den Anteil an Chlor bei der Zellstoffbleiche zu senken, nicht zuletzt, weil die Reinigung der Abwässer auf Grund von Umweltauflagen in westlichen Industriestaaten einen bedeutenden Kostenfaktor darstellt [40].

Die Bleiche mit Chlordioxid erfolgt bei einem pH-Wert von 3 bis 5 und einer Temperatur von rund 70°C für 3 bis 5 Stunden [25]. Die Vorteile gegenüber der Chlorbleiche liegen in einer verbesserten Delignifizierung und Bleiche. Die erhaltenen Zellstoffe zeichnen sich durch einen höheren Weißgrad und eine erhöhte Festigkeit aus. Außerdem ist der Verbrauch an Chemikalien bei diesem Verfahren geringer, und es finden sich weniger chlorierte Verbindungen im Abwasser. Die Probleme bei der Bleiche mit ClO_2 im großtechnischen Prozess liegen in der Toxizität und Explosivität dieser Verbindung. Trotzdem hat es die Bleiche mit elementarem Chlor weitgehend verdrängt.

Eine Bleiche mit Hypochlorit muss in basischem Milieu erfolgen, da bei neutralen Bedingungen eine verstärkte Schädigung der Cellulose eintritt. Man arbeitet mit Zellstoffkonzentrationen von rund 10%, bei einer Temperatur von zirka 40°C für eine Dauer von 1 bis 3 Stunden. Dabei wird mittels Natriumhydroxid der erforderliche basische pH-Wert eingestellt [25,39].

Sauerstoff, Ozon, Wasserstoffperoxid

Eine chlorfreie Bleiche von Zellstoffen auf Weißgrade von über 90% ISO [41] ist nur durch den sequenziellen Einsatz von Sauerstoff, Wasserstoffperoxid und Ozon möglich. In welcher Reihenfolge die einzelnen Bleichstufen durchgeführt werden, hängt dabei von der Holzart ab. Der Nachteil der Bleiche mit Sauerstoffverbindungen im Vergleich zu Chlorverbindungen liegt in der geringeren Selektivität gegenüber Lignin. Dabei kommt es zu einer verstärkten Schädigung der Cellulosefasern durch Bildung von Carbonyl- und Carboxylgruppen [38].

Sauerstoff stellt das billigste Oxidationsmittel für die Zellstoffbleiche dar. Eine gezielte Entfernung von Lignin ist jedoch durch die mangelnde Selektivität von O_2 nicht möglich. Nachdem ab einem gewissen Delignifizierungsgrad eine massive Schädigung der Celluloseketten eintritt, wird mit der Sauerstoffbleiche das Lignin nur circa zur Hälfte entfernt. Im Anschluss kann der Zellstoff durch eine der beiden nachgenannten Methoden weiter gebleicht werden. Die Sauerstoffbleiche erfolgt meist im alkalischen Milieu bei Drücken von 4 bis 8 bar und einem Zellstoffgehalt von 20 bis 30%. Dabei werden Temperaturen von 90 bis 140°C erreicht.

Durch den Einsatz von Ozon kann eine weitere Delignifizierung erreicht werden. Das O_3 reagiert dabei bevorzugt mit Lignin. Durch eine zu intensive Bleiche kommt es jedoch auch hier zu einer Schädigung der Celluloseketten. Gearbeitet wird bei einer Temperatur von etwa 50°C im sauren Bereich. Bei mittleren Zellstoffkonzen-trationen werden Drücke von rund 8 bar bei einer Kontaktzeit des Zellstoffs mit Ozon von weniger als einer Sekunde angewendet. Bei hohen Zellstoffkonzentrationen wird bei Normaldruck gebleicht. Hier liegt die Kontaktzeit bei etwa 30 Minuten.

Die Bleiche mit Wasserstoffperoxid findet typischerweise bei mittleren Zellstoffkonzentrationen in alkalischem Milieu bei einer Temperatur von 60 bis 80°C statt. Dabei verbleibt der Zellstoff rund 2 bis 4 Stunden in der Bleichlauge. Bei diesem Verfahren muss darauf geachtet werden, dass keine Schwermetalle in die Bleichlösung gelangen, da diese mit H_2O_2 Radikale bilden würden. Diese Radikale

schädigen in weiterer Folge die Cellulosefasern, weshalb häufig eine Extraktion mit Chelatbildnern zur Entfernung der Schwermetalle vorgeschaltet wird [25,38].

Auswirkungen von Aufschluss und Bleiche auf die Cellulose

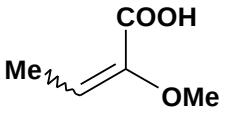
Durch den Holzaufschluss wird die Cellulose hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften verändert. So kommt es zum Beispiel zu oxidativen Prozessen, die beim sauren Sulftiverfahren zur Bildung einer größeren Zahl an Carbonylgruppen führen als unter den alkalischen Bedingungen des Kraft-Prozesses. Der Hauptteil der Carbonylgruppen in Sulfat-Zellstoffen stammt von den Hemicellulosen. Unter den alkalischen Bedingungen des Kraft-Verfahrens entstehen Zellstoffe mit einer engeren Molmassenverteilung. Außerdem werden niedermolekulare Anteile, die einen relativ hohen Gehalt an Carbonylgruppen tragen, besser entfernt. Beim Sulfitaufschluss kommt es zur Hydrolyse von Cellulose und damit zur Bildung neuer reduzierender Endgruppen. Diese Endgruppen werden bei der Kochung mit Bisulfit bei etwas höheren pH-Werten bevorzugt zu Aldonsäure oxidiert [42].

Die überwiegende Zahl an Carbonylgruppen wird durch die Zellstoffbleiche eingeführt. Der Grund dafür ist der Einsatz von Oxidationsmitteln zur Erreichung des gewünschten Weißgrades. Durch den Einsatz des sehr selektiven Chlordioxids wird die Cellulose kaum oxidiert [43]. Es reagiert hauptsächlich mit den reduzierenden Enden der Cellulose unter Bildung von Carbonsäuren. Hypochlorit wird heute aus Umweltschutzgründen nicht mehr eingesetzt, entsteht jedoch abhängig vom pH-Wert bei der ClO_2-Bleiche. Es führt zur Bildung von Carbonylgruppen. Unabhängig vom vorherrschenden pH-Wert kommt es bei der Bleiche zu Kettenspaltungen und damit zum Molmassenabbau der Cellulose. Sauerstoffbasierende Bleichchemikalien zeigen eine geringere Selektivität für Lignin und führen daher verstärkt zu oxidativen Prozessen an der Cellulose. Bei der chlorfreien Bleiche muss besonderes Augenmerk auf den Schwermetallgehalt der Bleichlösungen gelegt werden. Die Gegenwart von Schwermetallen führt zur vermehrten Bildung von Radikalen, die zu Schäden an der Cellulose führen. Auch durch Disproportionierung von H_2O_2 unter alkalischen Bedingungen werden Radikale gebildet. Diese Bildung von Radikalen ist der Hauptgrund für die geringere Selektivität gegenüber der chlorbasierenden Bleiche.

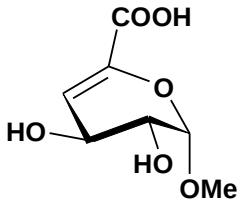
Ergebnisse und Diskussion

Einsatz von HexA-Modellsubstanzen

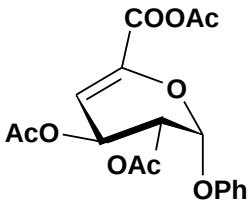
Für die Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Hexenuronsäure, die in gebundener Form in Cellulose vorliegt, ist es nicht zielführend, Reaktionen direkt an der Cellulose durchzuführen. Zum einen ist der Anteil an HexA in Cellulose relativ gering, was die Charakterisierung eventuell entstandener Reaktionsprodukte äußerst schwierig machen würde. Zum anderen ist Cellulose in allen gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Aus diesen Gründen wurden die Versuche zur selektiven Markierung der *α*,*β*-ungesättigten Carboxylfunktion der HexA an Modellsubstanzen durchgeführt. Dazu wurden Verbindungen ausgewählt, die in ihren elektronischen und sterischen Eigenschaften denen der HexA möglichst nahe kommen. Konkret waren das: 2-Methoxycrotonsäure (**I**), 1-*O*-Methyl-4-deoxy-*β*-L-threo-hex-4-enopyranosiduronsäure (**II**), 2,3-Di-*O*-acetyl-1-*O*-phenyl-4-deoxy-*β*-L-threo-hex-4-enopyranosiduronsäureanhydrid mit Essigsäure (**5**) und 1-*O*-Phenyl-4-deoxy-*β*-L-threo-hex-4-enopyranosiduronsäure (**7**).



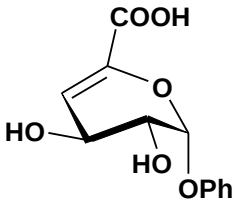
I



II



5

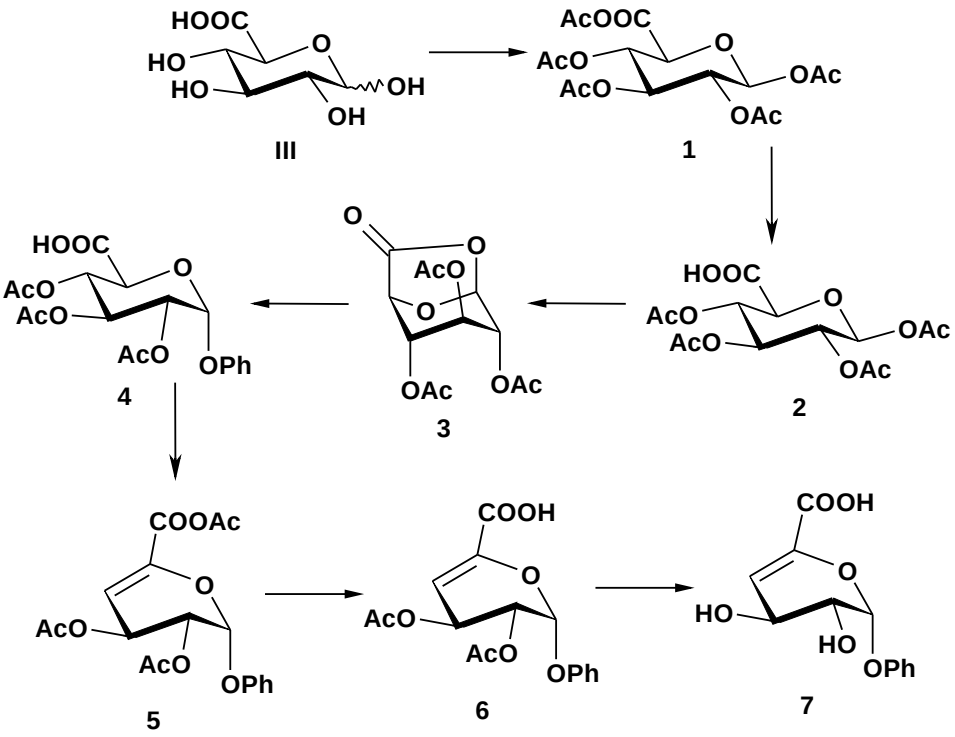


7

I ist kommerziell erhältlich und **II** stand bereits in der Arbeitsgruppe von Prof. Rosenau zur Verfügung [44]. Die Modellsubstanzen **5** und **7** wurden im Rahmen der Diplomarbeit ausgehend von D-Glucuronsäure (**III**) synthetisiert [45].

Synthese von 1-*O*-Phenyl-4-deoxy-*β*-L-threo-hex-4-enopyranosiduronsäure

1-*O*-Phenyl-4-deoxy-*β*-L-threo-hex-4-enopyranosiduronsäure (**7**) wurde in einer siebenstufigen Synthese aus der kommerziell erhältlichen D-Glucuronsäure (**III**) hergestellt. Das folgende Schema zeigt die Abfolge der Reaktionen:

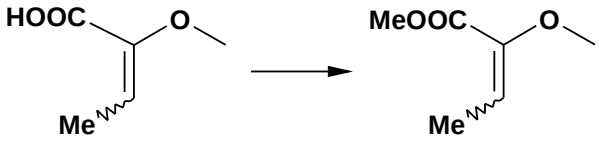


Dazu wurde die Glucuronsäure (**III**) mit einem Überschuss an Essigsäureanhydrid und katalytischen Mengen von Iod nahezu quantitativ acetyliert. Dann wurde das unverbrauchte Essigsäureanhydrid unter Vakuum abdestilliert, das Iod mit $Na_2S_2O_3$-Lösung entfernt und das Rohprodukt ohne weitere Reinigung für die Folgereaktion eingesetzt. Die Ausbeute bei dieser Reaktion lag bei 98%. Das so entstandene gemischte Anhydrid des Glucuronsäureperacetats (**1**) wurde in einer Mischung aus Wasser und THF zur freien Säure umgesetzt. Dann wurde das THF unter Vakuum abgezogen, das Produkt aus der wässrigen Phase extrahiert und zur Trockene einrotiert. Dabei wurde **2** mit 73% Ausbeute erhalten. Die Lactonisierung von **2** erfolgte unter Argon-Atmosphäre mit Hilfe von $SnCl_4$. Sie führte zur regioselektiven Bildung des 1,6-Lactons (**3**) unter Inversion der Sesselkonformation des Pyranose-rings. Nun wurde das $SnCl_4$ mit einer wässriger $NaHCO_3$-Lösung zerstört und abgetrennt. Schließlich wurde das Rohprodukt aus einer Mischung von DCM und Hexan auskristallisiert. **3** wurde in Form von weißen Kristallen mit einer Ausbeute von 64% erhalten. Begünstigt durch die axiale Konfiguration des Oxycarbonyl-substituenten in Position 1 des Lactons erfolgte die Ringöffnung durch Nukleophile unter erneuter Inversion der Sesselkonformation und Bildung von *α*-Glycosiden. Als Nucleophil wurde TMSOPh in Gegenwart von $SnCl_4$ unter Argon-Atmosphäre eingesetzt. Danach wurde mit wässriger $NaHCO_3$-Lösung das $SnCl_4$ zersetzt und abfiltriert. Die Lösung wurde angesäuert und das Produkt aus der wässrigen Phase extrahiert. Schließlich wurde das Rohprodukt mittels LC gereinigt. Die Ausbeute an **4**

lag bei 33%. Die Eliminierung des Substituenten an Position 4 der 2,3,4-Tri-*O*-acetyl-1-*O*-phenyl-*α*-D-glucopyranosiduronsäure (**4**) wurde mit Essigsäureanhydrid und DMPA als Katalysator erzielt. Dann wurde das restliche Essigsäureanhydrid unter Vakuum abgezogen, der Rückstand in EE mit Wasser gewaschen und das Rohprodukt durch LC gereinigt. Nach diesem Schritt lag die Ausbeute bei nur 20% **5**. Die Erklärung dafür ist die Elimination ausgehend von der ungünstigeren synclinalen Konformation. Das auf diesem Weg erhaltene *α*,*β*-ungesättigte gemischte Anhydrid (**5**) wurde nun in zwei Arbeitsschritten entschützt. Die geschützte Hexenuronsäure wurde in einer Mischung aus Wasser und THF zuerst an der Carboxylfunktion deacetyliert. Dann wurde das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt durch LC gereinigt. Dabei konnten 45% Ausbeute an **6** erzielt werden. Die dabei erhaltene Di-*O*-acetylhexenuronsäure-Phenylglucosid (**6**) wurde in LiOH-Lösung deacetyliert. Nachdem die Base mit saurem Ionentauscher neutralisiert war, wurde die Lösung aufkonzentriert. Dabei fiel die 1-*O*-Phenyl-4-deoxy-*β*-L-threo-hex-4-enopyranosiduronsäure in Form von weißen Kristallen aus. Die Ausbeute betrug 99% **7**.

Synthese von 2-Methoxycrotonsäuremethylester

Da sich die oben beschriebenen Modellverbindungen bei den ersten Umsetzungsversuchen als relativ wenig reaktiv erwiesen, wurde untersucht, ob sich durch die Bildung des Methylesters die Reaktivität der Modellverbindungen steigern lässt. Dies erfolgte am Beispiel der 2-Methoxycrotonsäure (**I**). Im Hinblick auf die analytische Anwendung als precolumn-Derivatisierung von Cellulose wurde auf quantitative Umsetzung und milde Reaktionsbedingungen Wert gelegt. Die Veresterung müsste in diesem Fall der eigentlichen Fluoreszenzmarkierung voraus gehen. Am geeignetsten wäre eine Derivatisierung in zwei Schritten dann, wenn die Folgereaktion ohne vorhergehende Reinigung direkt an den ersten Reaktionsschritt anschließen könnte. Daher wurde die einfache Umsetzung der freien Säure (**I**) mit Methanol in Gegenwart eines sauren Ionentauschers als Katalysator durchgeführt [46].



I **8**

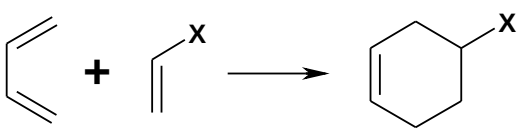
Die Veresterung wurde erst bei Raumtemperatur, dann unter Rückfluss durchgeführt. Zusätzlich wurde bei einigen Versuchen Molsieb zu Hilfe genommen, um das entstehende Wasser zu binden. Die dabei erzielte Ausbeute konnte in mehreren Optimierungsversuchen von 30 auf ≈ 50% gesteigert werden. Die langen Reaktions - zeiten von mehreren Tagen erlaubten dennoch keinen vollständigen Umsatz. Daher ist die Bildung des Methylesters nicht sinnvoll. Unter Berücksichtigung der Empfindlichkeit von Cellulose gegenüber sauren und basischen Reaktionsbedingungen, wurden keine weiteren Versuche zur Bildung eines Esters vorgenommen.

Versuche zur selektiven Reaktion an den HexA-Modellverbindungen

Anhand der oben beschriebenen Modellverbindungen sollte nun versucht werden, selektiv die Doppelbindung der *α*,*β*-ungesättigten Carboxylfunktion zur Reaktion zu bringen. Dazu wurden drei Reaktionstypen untersucht. Dabei handelte es sich um die [4+2]-Cycloaddition nach Diels und Alder [46], die Aza-Michael-Addition [46] und die radikalische Addition von *α*,*β*-ungesättigten Carbonylen an Alkene mit Hilfe von Catecholboran [47].

Diels-Alder-Cycloaddition

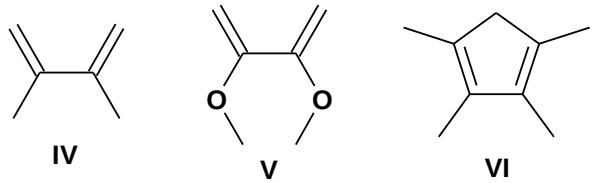
Eine Möglichkeit *α*,*β*-ungesättigte Carboxylverbindungen an ihrer Doppelbindung zur Reaktion zu bringen, ist die [4+2]-Cycloaddition nach Diels und Alder. Dabei kommt es zur Reaktion eines konjugierten Diens mit einem Alken, dem sogenannten Dienophil, unter Ausbildung eines Cyclohexen-Derivates. Dieser Reaktionstyp ist einfach durchzuführen und erlaubt eine vielfältige Variation der Reaktionspartner. Dabei sind einfache Alkene schlechte Dienophile. Gute Dienophile dagegen sind Alkene mit elektronenziehenden Substituenten. Das folgende Reaktionsschema zeigt die typische Diels-Alder-Cycloaddition:

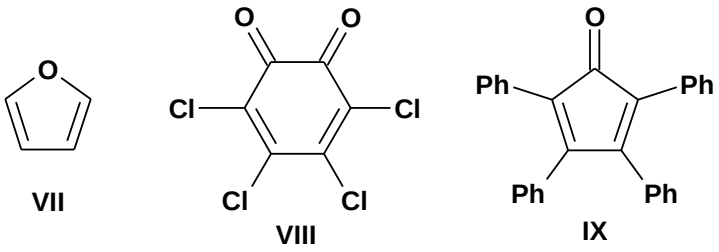


X = z.B.: COH, COR, COOR, CN, ect.

Die eingesetzten Diene können sowohl offenkettig als auch cyclisch sein, wobei elektronenliefernde Substituenten die Reaktion begünstigen. Die offenkettigen Diene reagieren nur in der cisoiden Konformation, weshalb es sich bei cyclischen Dienen in der Regel um die besseren Reaktionspartner handelt. Elektronenmangel-Diene reagieren hingegen mit Dienophilen, die elektronenliefernde Substituenten tragen. In solchen Fällen spricht man von einer Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf. Da die Diels-Alder-Cycloaddition keine große Aktivierungsenergie benötigt, kann sie in der Regel unter milden Bedingungen durchgeführt werden. In einigen Fällen können Lewis-Säuren die Reaktion katalysieren.

Im Fall der HexA und ihrer Modellverbindungen war nicht klar, welche elektronischen Einflüsse der jeweiligen Substituenten überwiegen. Daher wurden sowohl elektronenreiche als auch elektronenarme Diene eingesetzt. Alle Versuche wurden mit 2-Methoxycrotonsäure (**I**) als Dienophil durchgeführt. Als Diene wurden 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**IV**), 2,3-Dimethoxy-1,3-butadien (**V**), 1,2,3,4-Tetramethyl-1,3-cyclopentadien (**VI**), Furan (**VII**), 3,4,5,6-Tetrachloro-1,2-benzochinon (**VIII**) und Tetraphenylcyclopentadienon (**IX**) eingesetzt.

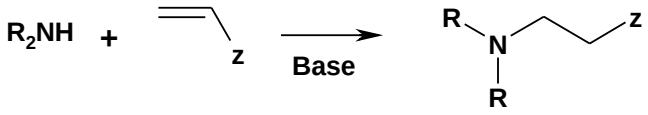




Beim Versuch mit Furan als Dien wurde auf ein Lösungsmittel verzichtet, da dieses Dien selbst flüssig ist. Bei allen anderen Versuchen wurde THF als Lösungsmittel eingesetzt. Die Reaktionen wurden sowohl bei Raumtemperatur als auch unter Rückfluss durchgeführt. Außerdem wurde der Einfluss von $AlCl_3$, das als Lewis-Säure die Cycloaddition katalytisch unterstützen sollte, überprüft. Zur Reaktionskontrolle wurden DC, HPLC und GC-MS eingesetzt. Es konnte jedoch in keinem Fall ein Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. Die Diels-Alder-Cycloaddition kann demnach als nicht geeignet für die gezielte Markierung von Hexenuronsäure angesehen werden.

Michael-Addition von Aminen

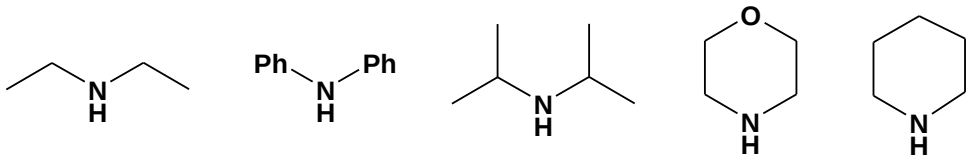
α,*β*-Ungesättigte Verbindungen können durch Addition eines Nucleophils an die Doppelbindung zur Reaktion gebracht werden. Diese Art von Reaktion wird Michael-Addition genannt. Darunter versteht man im engeren Sinn die Addition einer aktivierten Methylen-Verbindung an ein Alken mit elektronenziehenden Resten. Das angreifende Nucleophil ist dabei ein Carbanion, das aus einer geeigneten Verbindung mit Hilfe einer Base erzeugt wird. Im weiteren Sinn kann auch die Addition von anderen Nucleophilen an Alkene als Michael-Addition [46] aufgefasst werden. Im Fall von Aminen spricht man von einer Aza-Michael-Addition.



Z = COOR, CN, ect.

Die Reaktion kann in protischen oder aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt werden. Als Base werden Amine oder Alkoholate eingesetzt.

Im vorliegenden Fall wurden verschiedene Amine als Nucleophile verwendet, um den Ansprüchen der Modellverbindungen gerecht zu werden. Die Amine dienten gleichzeitig als Reagens und Base. Sie wurden daher zumindest im dreifachen Überschuss eingesetzt. Außerdem wurde untersucht, ob der Einsatz von $ZnCl_2$ als Katalysator die Reaktion positiv beeinflusst. Die eingesetzten Amine waren: Diethylamin (**X**), Diphenylamin (**XI**), Diisopropylamin (**XII**), Morpholin (**XIII**) und Piperidin (**XIV**).



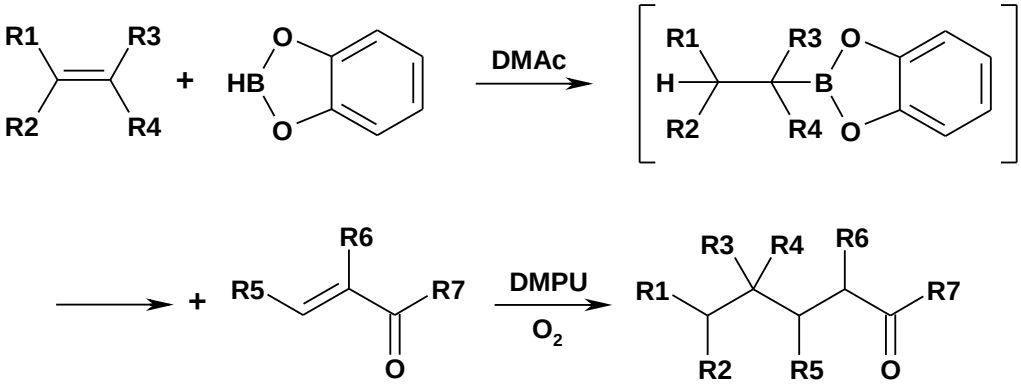
X **XI** **XII** **XIII** **XIV**

Zuerst wurde versucht, 2-Methoxycrotonsäure (**I**) als Alken zur Reaktion zu bringen. Sie wurde gemeinsam mit dem entsprechenden Amin in Ethanol gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Dazu wurden die Amine **X** bis **XII** verwendet. Die Analytik der Reaktionsgemische erfolgte durch DC und NMR. Es konnte festgestellt werden, dass sich bei diesen Reaktionsbedingungen nur das Salz von Säure und Amin gebildet hatte, jedoch keine Reaktion an der Doppelbindung stattfand. Deswegen wurde für den nächsten Versuch mit Amin **XIII** Toluol als Lösungsmittel eingesetzt und die Lösung auf Rückfluss erhitzt. Doch auch unter erhöhter Temperatur und mit aprotischem Lösungsmittel war kein Umsatz feststellbar. Um ausschließen zu können, dass **I** keine geeignete Modellverbindung für HexA war, wurde die Addition

von Aminen auch an den Modellen **II** und **5**, jeweils mit Diethylamin (**X**) versucht. In beiden Fällen wurde Ethanol als Lösungsmittel verwendet und bei Raumtemperatur gerührt. Beim Versuch mit Modellsubstanz **5** wurde zusätzlich Kaliumethanolat (0,76 M in EtOH) als Base zugesetzt. Wie die NMR-Spektren zeigten, reagierten auch die Verbindungen **II** und **V** mit den verwendeten Aminen nicht entsprechend einer Michael-Addition. Wieder wurden nur die Salze aus den Säuren und Aminen nachgewiesen. Außerdem wurde **V** unter den basischen Bedingungen deacetyliert. Nachdem die bisherigen Experimente nicht zum Ziel geführt hatten, wurde versucht, eine Michael-Addition von Methoxycrotonsäure (**I**) mit Diethylamin (**X**) in Gegenwart von 1,5 Äquivalenten Lithiumperchlorat [48] zu erreichen. Die Reaktion wurde in EtOH bei Raumtemperatur durchgeführt. Danach wurde das Reaktionsgemisch durch LC getrennt und die Fraktionen mit NMR analysiert. Auch in diesem Fall wurden die Edukte und das Salz von Säure und Amin nachgewiesen. Als letzter Versuch wurde schließlich **I** mit Piperidin (**XIV**) durch Katalyse von 3 mol% CAN [49] in einer Mischung aus 2 ml Wasser und 1,5 ml THF umgesetzt. Im Anschluss wurde das Gemisch durch LC getrennt und die erhaltenen Fraktionen mittels NMR untersucht. Es konnten jedoch nur die Edukte identifiziert werden. Wie die Versuche zur Aza-Michael-Addition also zeigten, ist dieser Reaktionstyp für einen selektiven Angriff an der Doppelbindung der HexA nicht geeignet. Ein Grund dafür könnte sein, dass die vorliegende *α*,*β*-ungesättigte Carboxylstruktur nicht reaktiv genug ist. Zudem werden die in der Literatur beschriebenen Additionen an *α*,*β*-ungesättigten Estern, Carbonylen, Nitrilen etc. durchgeführt, jedoch nicht an freien Säuren. Die Verwendung eines Esters der HexA beziehungsweise deren Modellsubstanzen als Vorstufe für die Michael-Addition scheint jedoch aus den unter dem Punkt „Synthese von 2-Methoxycrotonsäuremethylester“ bereits erwähnten Gründen nicht sinnvoll.

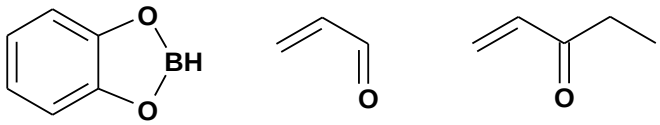
Radikalische Addition von *α*,*β*-ungesättigten Carbonylen an Alkene

Um ein Alken an seiner Doppelbindung zu modifizieren, besteht die Möglichkeit der radikalischen Addition eines Reaktionspartners. Ein Weg dazu ist die Hydroborierung des Alkens mit Catecholboran. Die dabei entstehende Übergangsverbindung bildet unter Einfluss von unterstöchiometrischen Mengen Sauerstoff und Abspaltung von Catecholboranyl ein Radikal. Dieses Radikal addiert in weiterer Folge eine *α*,*β*-ungesättigte Carbonylverbindung [47]. Der Reaktionsablauf ist in der folgenden Darstellung skizziert:



Als Reaktionspartner für das Alken kommen *α*,*β*-ungesättigte Ketone und Aldehyde in Frage. Mit primären Alkenen werden nur niedrige Ausbeuten erzielt, wogegen bei sekundären oder tertiären Alkenen Ausbeuten von über 90% erreicht werden können [47].

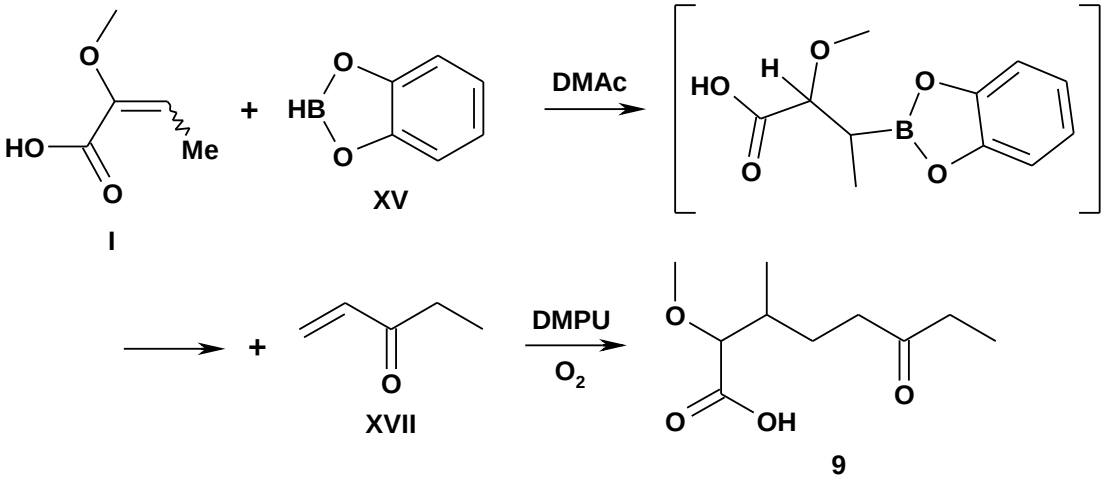
Im vorliegenden Fall wurde der Versuch unternommen, **I** mit Acrolein (**XVI**), bzw. 1-Penten-3-on (**XVII**) und **5** mit 1-Penten-3-on (**XVII**) zu addieren.



XV **XVI** **XVII**

Dazu wurde das Alken **I** bzw. **V** in Gegenwart von DMAc mit 2 Äquivalenten Catecholboran (**XV**) versetzt und in DCM unter Rückfluss gekocht. Dann wurde der Überschuss an Catecholboran mit Wasser zerstört und schließlich unter Katalyse von DMPU die *α*,*β*-ungesättigte Carbonyl-Verbindung **XVI** bzw. **XVII** zugesetzt. Die Addition wurde mittels Luftsauerstoff gestartet. Nach zwei Stunden wurden die Reaktionen mit gesättigter NH_4Cl-Lösung gestoppt und mit DCM extrahiert. Die Gemische wurden durch LC getrennt und die einzelnen Fraktionen mittels NMR-Spektroskopie analysiert.

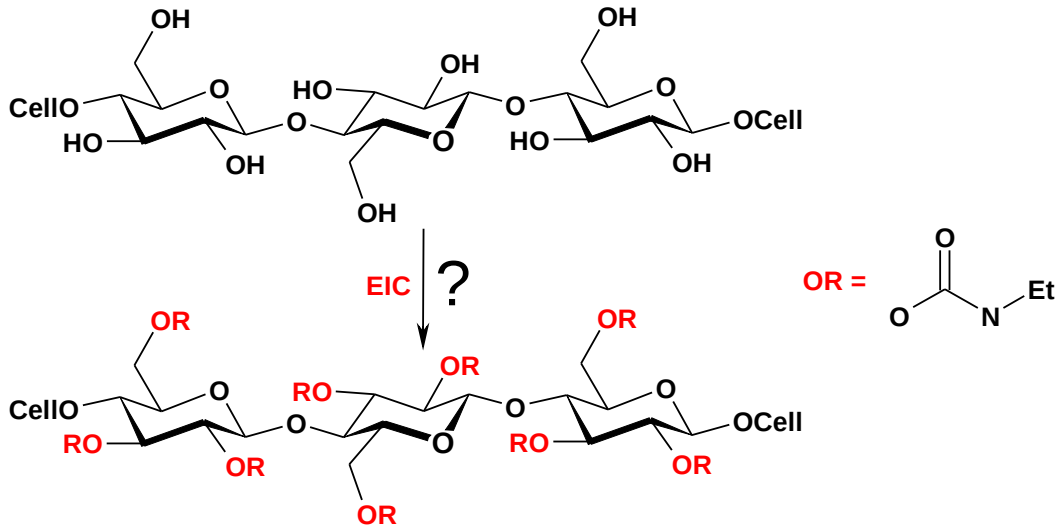
Die Versuche mit **5** und 1-Penten-3-on (**XVII**) und jener mit **I** und Acrolein (**XVI**) führten nicht zum Erfolg. Die Reaktion von Methoxycrotonsäure mit 1-Penten-3-on hingegen lieferte in Spuren das erwartete Produkt **9**.



Auf Grund des geringen Umsatzes und der Tatsache, dass sich die Addition an der Modellverbindung **5** nicht reproduzieren ließ, muss festgestellt werden, dass auch die radikalische Addition von ungesättigten Carbonylen an Alkene nicht als selektive Markierungsreaktion für HexA einsetzbar ist.

Derivatisierung von Cellulose mit EIC

Zur Verbesserung der Löslichkeit von Cellulose in DMAc / LiCl kann diese mit Ethylisocyanat derivatisiert werden [13]. Dabei ist bislang nicht klar, ob und an welchen Positionen der Anhydroglucoseeinheiten der Cellulose eine Derivatisierung erfolgt. Es wird angenommen, dass alle drei OH-Gruppen pro Repetiereinheit (Position 2,3 und 6) mit EIC unter Bildung einer Urethan-Struktureinheit umgesetzt werden können.

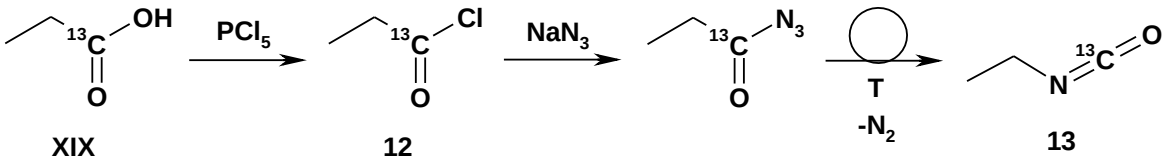


Elementaranalysen von mit EIC derivatisierten Cellulosen legen einen durchschnittlichen Substitutionsgrad (DS) von 2 nahe [14]. Das würde bedeuten, dass durchschnittlich je 2 OH-Gruppen pro Repetiereinheit derivatisiert sind. Vergleichende GPC-Analysen von unsubstituierten und substituierten Cellulosen hingegen deuten

darauf hin, dass sich die Molmasse bei der Derivatisierung praktisch nicht verändert [15]. Das würde jedoch dafür sprechen, dass das Reagens nicht chemisch an die Cellulose gebunden, sondern lediglich adsorbiert wird (daher auch das Ergebnis der Elementaranalyse). Um nachweisen zu können, ob und an welchen Positionen eine Substitution eintritt, wurde in einem ersten Schritt *4-O*-Methyl-methyl-*β*-D-gluco-pyranosid als Modellverbindung für die Anhydroglucoseeinheit der Cellulose derivatisiert. Durch NMR-Experimente kann dann festgestellt werden, welche OH-Gruppen mit dem EIC reagiert haben. Danach sollte Cellulose derivatisiert werden. Mit Hilfe der chemischen Verschiebungen der derivatisierten Modellsubstanz sollte nun die Zuordnung der NMR-Signale an der Cellulose möglich sein. Da die NMR-Signale von Cellulose als Polymer mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad zwischen 100 und 120.000 kaum zuordenbar sind und die Signale des Urethans in Relation dazu unter Umständen sehr schwach ausfallen, sollte ^{13}C-markiertes Ethylisocyanat eingesetzt werden.

Herstellung von 1-^{13}C-EIC

Das ^{13}C-markierte Ethylisocyanat wurde ausgehend von ^{13}C-markierter Propionsäure in einer zweistufigen Synthese hergestellt [50]. Dabei wurde die Propionsäure mit Phosphorpentachlorid zum Säurechlorid umgesetzt. Anschließend wurde mit Hilfe von Natriumazid das Säureazid gebildet, das unter Thermolyse durch eine Curtius-Umlagerung Ethylisocyanat bildete.



XIX **12** **13**

Um die Reaktionsbedingungen auf eine maximale Ausbeute an EIC hin zu optimieren, wurde zuvor die analoge Umsetzung ausgehend von nicht markierter Propionsäure durchgeführt. Im ersten Reaktionsschritt wurde unter wasserfreien Bedingungen 1 Äquivalent PCl_5 in Lösungsmittel (Toluol bzw. 1,2-Dichlorbenzol) suspendiert und mit einem Aceton / Trockeneisbad gekühlt. Dann wurde unter ständigem Rühren langsam die Propionsäure zugetropft und im Anschluss noch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Schließlich wurde das gebildete Säurechlorid abdestilliert und mittels ^{1}H-NMR analysiert. Das Propionsäurechlorid war jedoch nach der Destillation mit dem Lösungsmittel verunreinigt. Daher wurde schließlich auf den Einsatz von Lösungsmitteln verzichtet. Es wurde eine Ausbeute von 80% erzielt. Im zweiten Schritt wurde trockenes Natriumazid unter Wasserausschluss langsam mit

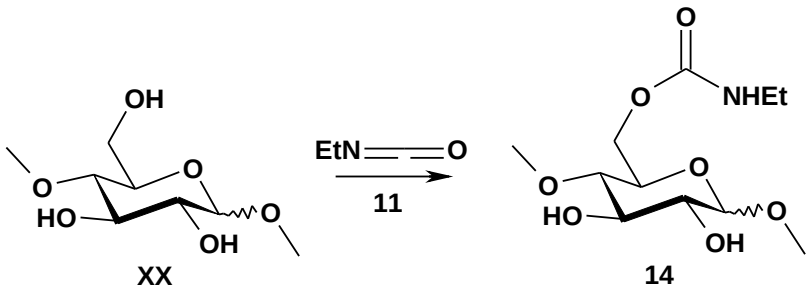
Propionsäurechlorid versetzt. Dabei wurde im Laufe der Versuchsreihe die Menge an NaN_3 von 3 auf 1,33 Äquivalente reduziert. Dann wurde das Gemisch auf 70°C erhitzt. Innerhalb von 4 Stunden wurde das gebildete Ethylisocyanat kontinuierlich abdestilliert. Die Analyse des Destillats erfolgte mittels ^{1}H und ^{13}C-NMR. Die Ausbeute lag bei 37%. Auch bei dieser Reaktion wurde nach Versuchen mit Diethylenglycoldimethylether und Toluol auf den Einsatz eines Lösungsmittels verzichtet.

Anhand der zuvor gesammelten Erfahrungen konnte unter optimierten Bedingungen 1-^{13}C-Ethylisocyanat hergestellt werden. Dabei wurde das Säurechlorid nicht analysiert, sondern sofort zum Säureazid und in weiterer Folge zum Isocyanat umgesetzt. Das erhaltene ^{13}C-markierte Ethylisocyanat war mit Spuren von Propionsäurechlorid verunreinigt. Die Ausbeute über beide Reaktionsschritte betrug 23%. Die Lagerung des EIC erfolgte bis zur weiteren Verwendung unter Argon bei 4°C.

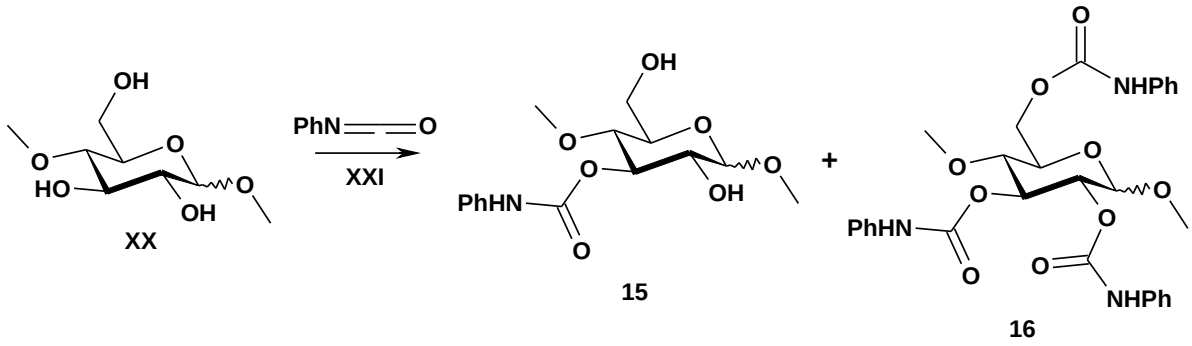
Derivatisierung der Modellsubstanz

Zur Bestimmung der möglichen Derivatisierungsprodukte von Cellulose mit Ethylisocyanat wurde 4-*O*-Methyl-methyl-*β*-D-glucopyranosid als Modellsubstanz gewählt. Diese Verbindung entspricht einer Anhydroglucoseeinheit der Cellulose, wobei statt der benachbarten Repetiereinheiten an Position 1 und 4 je eine Methoxygruppe gebunden ist. Diese Modellverbindung ist im Gegensatz zur Cellulose in Pyridin löslich und NMR-spektroskopisch relativ einfach auszuwerten. Bei diesem Versuch wurde eine mögliche Umsetzung der OH-Gruppen mit EIC an den Kettenenden der Cellulose in Position 1 bzw. 4 nicht berücksichtigt. Eine eventuelle Derivatisierung an diesen Positionen kann aber, gemessen am gesamten Polymer, vernachlässigt werden. Sie hat weder auf die Löslichkeit des Polymers noch auf den druchschnittlichen Derivatisierungsgrad Einfluss.

Für die Umsetzung mit EIC wurde 4-*O*-Methyl-methyl-*β*-D-glucopyranosid (**XX**) in absolutem Pyridin unter Wasserausschluss gelöst und mit einem großen Überschuss an EIC (**11**) (18 Äquivalente) versetzt. Dann wurde das Reaktionsgemisch 2 Tage lang bei Raumtemperatur homogenisiert und schließlich mittels LC getrennt. Die einzelnen Fraktionen wurden anhand von ^{1}H- und ^{13}C-NMR analysiert, wobei ausschließlich das an Position C-6 substituierte 4-*O*-Methyl-methyl-*β*-D-glucopyranosid (**14**) mit einer Ausbeute von 47% nachgewiesen werden konnte.



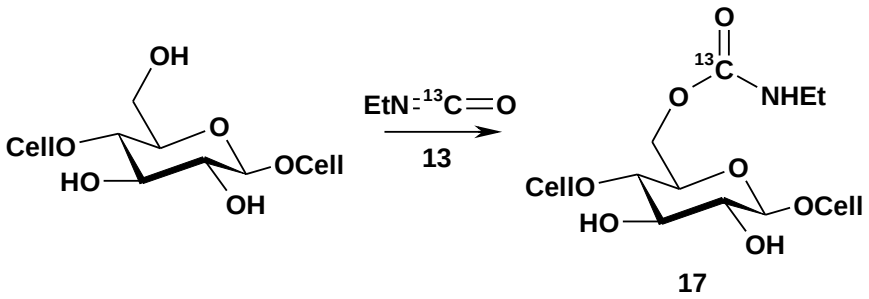
Zum Vergleich wurde die gleiche Reaktion mit Phenylisocyanat durchgeführt. PIC ist ein etabliertes Derivatisierungsmittel für Cellulose, das bei entsprechend langen Reaktionszeiten (zwei bis drei Tage) und Temperaturen von 70°C in Pyridin einen DS von annähernd 3 bewirkt. Das bedeutet, dass mit PIC jede der drei vorliegenden OH-Gruppen pro Anhydroglucose derivatisierbar sein muss. Die Durchführung entsprach jener mit EIC mit der Ausnahme, dass 6 Äquivalente PIC (**XXI**) zugesetzt wurden und dann 4 Tage lang bei Raumtemperatur gerührt wurde. Die Reaktionsprodukte wurden mittels LC getrennt und mit Hilfe von NMR-Spektroskopie identifiziert. Mit einer Ausbeute von 40% wurde das an Position 3 einfach substituierte (**15**), mit nur 8% das dreifach substituierte 2,3,6-Tri-*O*-carbanilat-4-*O*-methyl-methyl-*β*-D-glucopyranosid (**16**) erhalten.



Wie die beiden Derivatisierungsversuche an der Modellsubstanz zeigten, verhält sich EIC, anders als erwartet nicht wie PIC. PIC ist in der Lage, alle drei OH-Gruppen von **XX** zu derivatisieren. Bevorzugt reagiert es mit der OH-Gruppe an Position 3, wie der große Anteil an **15** deutlich macht. EIC hingegen reagiert mit **XX** unter den beschriebenen Bedingungen ausschließlich an Position 6.

Derivatisierung von Cellulose mit 1-^{13}C-Ethylisocyanat

Nachdem an der Modellverbindung geklärt worden war, welche OH-Gruppen durch das Reagens substituiert werden können, sollte diese Frage nun für Cellulose beantwortet werden. Dazu wurde eine Celluloseprobe (Buchenzellstoff) mit dem zuvor hergestellten ^{13}C-markiertem EIC umgesetzt.



17

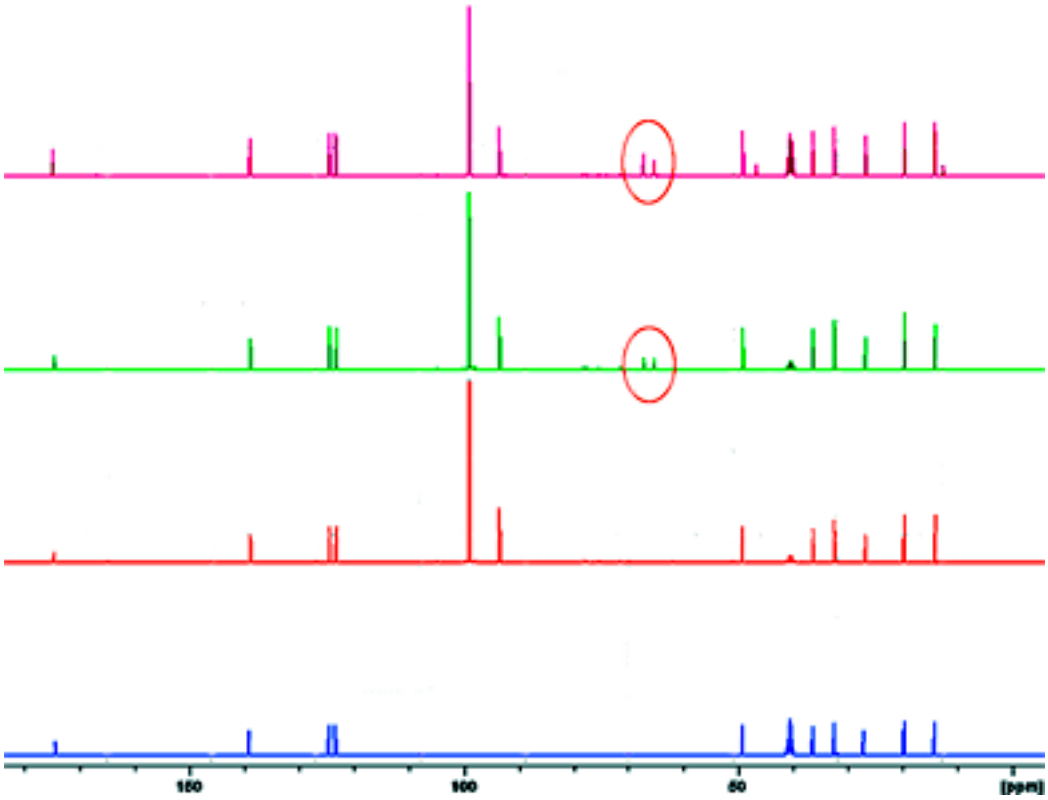
Zuerst wurde die Cellulose über Nacht in DMAc gequollen, dann das DMAc abgesaugt und die Probe mit DMAc mit 9% LiCl und 21 Äquivalenten markiertem EIC (**13**) versetzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 16 Tage lang bei Raumtemperatur geschüttelt. Dann wurde ein ^{13}C-NMR-Spektrum der Lösung gemessen, das neben den Signalen von DMAc und den schwachen Signalen der Cellulose ein deutliches Signal bei δ = 158,5 ppm aufweist. Dieses Signal ist bezüglich seiner chemischen Verschiebung im ^{13}C-Spektrum nahezu identisch mit dem Signal der COONH-Gruppe an der derivatisierten Modellverbindung. Daher kann angenommen werden, dass die Derivatisierung von Cellulose mit EIC ebenfalls, zumindest überwiegend an Position 6 der Anhydroglucoseeinheit erfolgt. Demzufolge kann unter den beschriebenen Bedingungen nur ein DS von maximal 1 erreicht werden. Die durch Elementaranalyse von derivatisierten Cellulosen bestimmten Substitutionsgrade von circa 2 scheinen also zumindest fraglich. Die detaillierte Untersuchung der derivatisierten Cellulose mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie dauert zurzeit noch an. Hier sollte eine definitive Entscheidung zu erwarten sein, ob die Cellulose derivatisiert vorliegt oder adsorbierte EIC-Produkte enthalten sind, die in der Elementaranalyse einen DS von 2 vortäuschen.

Reaktion von BMIM mit Glucose / Cellulose

Neben den Möglichkeiten, Cellulose in speziellen Lösungsmittelsystemen direkt zu lösen [07-11] oder sie davor zu derivatisieren [12,13], kann Cellulose auch in ionischen Flüssigkeiten gelöst werden [16-19]. Es ist bisher jedoch nicht gesichert, ob die als Lösungsmittel eingesetzten ionischen Flüssigkeiten unter den entsprechenden Bedingungen nicht auch mit der gelösten Cellulose reagieren. Bei der basenkatalysierten Baylis-Hillman Reaktion beispielsweise wurde bereits beschrieben, dass imidazolium-basierende ionische Flüssigkeiten zu unerwünschten Nebenreaktionen mit Aldehyden führen [20,21]. Aus diesem Grund wurde anhand von 1-Butyl-3-methylimidazoliumacetat untersucht, ob das Imidazoliumion mit Cellulose in Reaktion tritt. Wegen der schwierigen Auswertbarkeit von NMR-Spektren einer

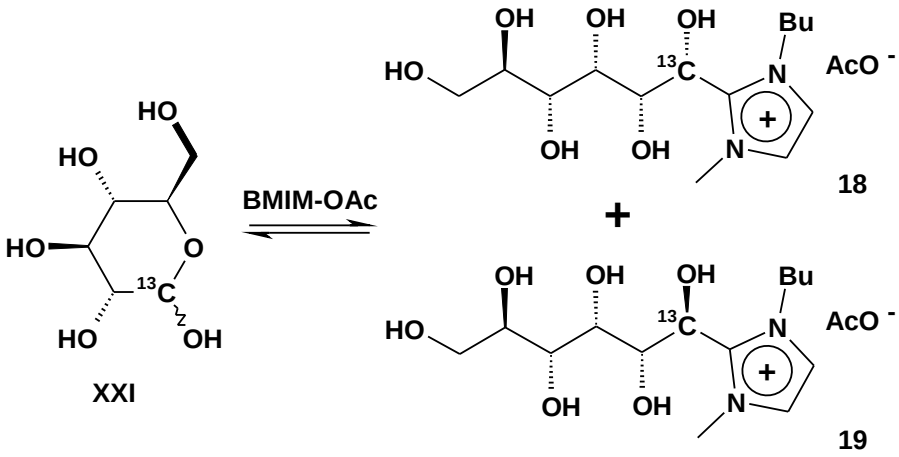
Lösung von Cellulose in BMIM-OAc auf Grund des geringen Anteils an Cellulose einerseits und der schlechten Zuordenbarkeit der einzelnen Cellulose-Signale andererseits wurden folgende Versuche durchgeführt:

Anstelle von Cellulose wurde Glucose in BMIM-OAc gelöst, deren anomerer Kohlenstoff ^{13}C-angereichert war (**XXI**). Dadurch war das ^{13}C-NMR-Signal am reduzierenden Ende der Glucose auch bei geringer Glucosekonzentration deutlich im Spektrum zu erkennen. Dann wurde Triethylamin als Base und DMSO-D_6 als Lösungsmittel zugesetzt und ein ^{13}C-NMR-Spektrum des Gemisches aufgenommen. Um ausreichend Zeit für eventuelle Reaktionen zu lassen, wurde die Probe 14 Tage lang bei Raumtemperatur gelagert. Schließlich wurde erneut ein ^{13}C-NMR-Spektrum gemessen. Zum Vergleich wurde der gleiche Ansatz ohne Triethylamin NMR-spektroskopisch untersucht. Die folgende Abbildung zeigt die erhaltenen ^{13}C-Spektren im Vergleich.



Spektrum 1 (violett): Glucose-^{13}C-1 in BMIM-OAc u. Triethylamin nach 14 Tagen
Spektrum 2 (grün): Glucose-^{13}C-1 in BMIM-OAc nach 12 Tagen
Spektrum 3 (rot): Glucose-^{13}C-1 in BMIM-OAc sofort nach dem Lösen
Spektrum 4 (blau): BMIM-OAc

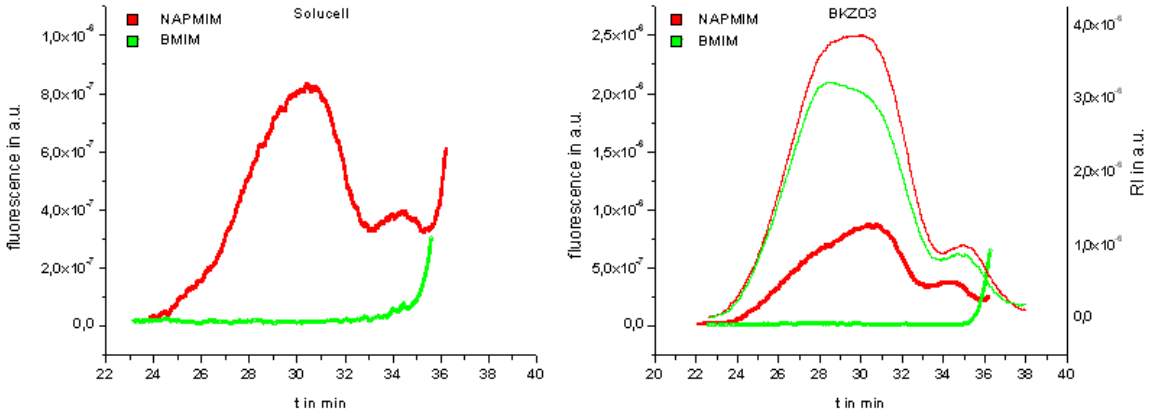
Das ^{13}C-NMR-Spektrum von **XXI** in BMIM-OAc zeigt bei δ = 98,0 ppm das Signal des C-1 der *α*- und bei 92,6 ppm jenes der *β*-Glucose. Im Vergleich dazu erkennt man beim Spektrum von **XXI** in BMIM nach 12 Tagen und noch deutlicher bei **XXI** mit BMIM und Triethylamin nach 14 Tagen zwei zusätzliche Signale bei δ = 66,3 ppm und 65,4 ppm (rot markiert). Dabei fällt auf, dass die Signale vom C-1 der *α*- und *β*-Glucose schwächer sind als jene im Spektrum, das sofort nach dem Lösen angefertigt wurde. Die neu aufgetretenen Signale stammen von den Reaktionsprodukten **18** und **19** von *α*-, bzw. *β*-Glucose in acyclischer Form mit dem Imidazoliumion der ionischen Flüssigkeit. Dies ist ein deutlicher Hinweis dafür, dass folgende Reaktion zwischen dem C-1 der Glucose und dem C-2 des Imidazols stattfindet.



Um zu überprüfen, ob dieselbe Reaktion auch an Cellulose erfolgt, wurde eine Celluloseprobe in BMIM-OAc gelöst. Da das reduzierende Ende der Glucose mit BMIM reagiert, kann im Fall von Cellulose nur die Glucoseeinheit am Ende jeder Kette mit BMIM in Reaktion treten. Um trotz des zu erwartenden niedrigen Anteils von gebundenem BMIM ein signifikantes Signal im ^{13}C-Spektrum zu sehen, wurde eine Mischung aus BMIM mit 2-^{13}C-BMIM-OAc (Verhältnis 2:1) als Lösungsmittel verwendet. Die erhaltene Lösung wurde 28 Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Cellulose in MeOH ausgefällt und dreimal mit MeOH gewaschen, um nicht gebundenes BMIM zu entfernen. Schließlich wurde der Zellstoff in DMAc mit 9% LiCl gelöst und ein ^{13}C-NMR Spektrum dieser Lösung gemessen. Das Spektrum enthielt alle Signale von BMIM-OAc und ein zusätzliches Signal bei δ = 138 ppm, das vom Reaktionsprodukt **20** aus Cellulose mit 2-^{13}C-BMIM-OAc stammt. Die NMR-Spektren bestätigen, dass auch Cellulose mit Imidazoliumionen reagiert. Dabei wird das reduzierende Ende der Celluloseketten von einem Imidazoliumkation derivatisiert. Die Reaktion entspricht der folgenden Darstellung:

20

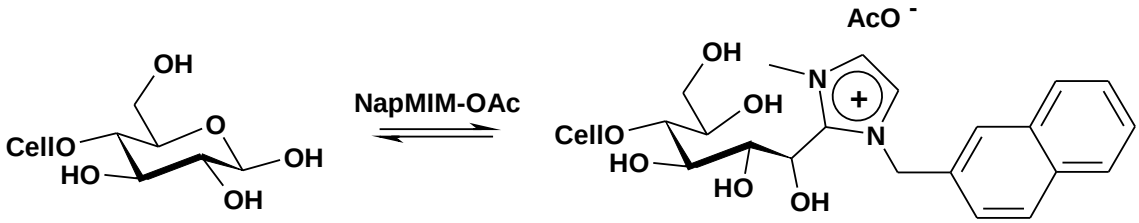
Um einen weiteren Nachweis erbringen zu können, dass Imidazoliumionen mit Cellulose reagieren, wurden zwei verschiedene Zellstoffe jeweils in 2 ml BMIM-OAc bzw. 1 ml einer Mischung aus BMIM-OAc und NapMIM-OAc (Verhältnis 5:1) gelöst. Dann wurden die Proben vier Wochen lang bei Raumtemperatur gerührt, in MeOH ausgefällt und dreimal mit MeOH gewaschen. Die Präzipitate wurden in DMAc mit 0,9% LiCl (GPC-Laufmittel) gelöst und filtriert. Die Analyse der so erhaltenen klaren Lösungen erfolgte mittels GPC. Detektiert wurden Brechungsindex, Lichtstreuung und Fluoreszenz (bei λ_{ex} = 305 nm und λ_{em} = 360 nm). Die resultierenden Chromatogramme sind in der folgenden Grafik dargestellt:



Sie zeigen das Fluoreszenzsignal des Zellstoffes Solucell (linkes Chromatogramm) und des Buchenzellstoffes BKZO3 (rechtes Chromatogramm) jeweils mit BMIM (dicke grüne Linie) und NapMIM (dicke rote Linie). Zusätzlich weist das rechte Chromatogramm auch das Brechungsindexsignal für BKZO3 mit BMIM (dünne grüne Linie) und NapMIM (dünne rote Linie) auf.

Daraus lässt sich folgendes ablesen: Der Naphthylrest des NapMIM zeigt im Gegensatz zu BMIM bei einer Anregungswellenlänge von 305 nm eine Fluoreszenz bei 360 nm. Nachdem bei der GPC diese Fluoreszenz im Molmassenbereich der Cellulosen beobachtet werden kann, muss NapMIM chemisch an die Cellulose gebunden sein (**21**). Nicht gebundene niedermolekulare Verbindungen werden bei der GPC erst nach sehr langen Retentionszeiten eluiert. Der Vergleich des RI-Signals mit der Fluoreszenz über den gesamten Molmassenbereich der Cellulose

zeigt, dass die Celluloseketten unabhängig von ihrer Molmasse mit NapMIM umgesetzt wurden. Setzt man voraus, dass NapMIM analog zu BMIM reagiert, was eine vernünftige Annahme darstellt, so ist der Beweis erbracht, dass ionische Flüssigkeiten mit Cellulose unabhängig von deren Kettenlänge am reduzierenden Ende reagieren. Dies ist ein für die Cellulosechemie sehr wichtiges und interessantes Resultat. Bei hohen Molmassen ist der Anstieg des Brechungsindex stärker als jener der Fluoreszenz. Mit zunehmender Retentionszeit, also sinkender Molmasse steigt die Fluoreszenz deutlicher an als der Brechungsindex. Das kann damit erklärt werden, dass unabhängig von der Molmasse der Celluloseketten immer nur ein NapMIM gebunden ist. Die Intensität der Fluoreszenz hängt daher nur von der Zahl der Celluloseketten mit NapMIM (**21**) ab. Das Fehlen von Fluoreszenz bei den mit BMIM umgesetzten Proben zeigt, dass bei diesen Versuchen ausschließlich die Naphthylreste zur beobachteten Fluoreszenz führen. Das folgende Schema zeigt die erfolgte Reaktion:



21

Die Chromatogramme bestätigen die Ergebnisse der zuvor beschriebenen NMR-Experimente. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl Glucose als auch Cellulose, die in einer imidazolium-basierenden ionischen Flüssigkeit gelöst wird, in einer langsam ablaufenden Reaktion mit einem Imidazoliumkation der IL reagieren. Dabei erfolgt der Angriff eines Imidazoliumkations an die Aldehydfunktion der offenkettigen Form der Glucose. Im Fall von Cellulose ist das nur an jener Anhydroglucoseeinheit möglich, die am reduzierenden Ende der Cellulose positioniert ist. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Gegenwart einer Base die Reaktion beschleunigt. Da nur die Glucoseeinheit mit freiem OH am anomeren C am Ende jeder Cellulose-kette an einen Imidazolring addieren kann, verändern sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Polymers praktisch nicht. Die Menge an gebundener IL im Vergleich zur Menge an Cellulose ist also sehr gering. Sollte es sich jedoch um eine Gleichgewichtsreaktion handeln und die ionische Flüssigkeit wieder langsam freigesetzt werden, darf die Adduktbildung nicht unberücksichtigt bleiben. Derartige Gleichgewichtsreaktionen wurden zum Beispiel bei der durch IL katalysierten Baylis-

Hillman-Reaktion beschrieben. In Anbetracht der Tatsache, dass die physiologischen und toxikologischen Eigenschaften von IL zurzeit noch nicht geklärt sind, muss der Anwendungsbereich von regenerierter Cellulose aus ionischen Flüssigkeiten entsprechend kritisch betrachtet werden. So kommt der Einsatz solcher Materialien zum Beispiel für medizinische oder physiologische Anwendungen nicht ohne weiteres in Frage. Der Vorteil des geringen Dampfdruckes der IL stellt im vorliegenden Fall einen eindeutigen Nachteil dar. Die in einer möglichen Gleichgewichtsreaktion aus derivatisierter Cellulose wieder freigesetzte IL kann das Material somit nicht verlassen und stellt eine hinsichtlich ihrer Toxizität unbekannte, bleibende Verunreinigung dar.

Experimenteller Teil

Verwendete Analysengeräte und Reagenzien

Reagenzien und Lösungsmittel

Kommerzielle Reagenzien wurden in p.a. Qualität ohne vorhergehende Reinigung verwendet. Lösungsmittel wurden in p.a. Qualität für Reaktionen, Extraktionen und als DC-Laufmittel eingesetzt. Für die LC wurden redestillierte Lösungsmittel verwendet. Für alle wässrigen Lösungen kam destilliertes Wasser zum Einsatz. Alle Reaktionen unter wasserfreien Bedingungen wurden in flammgetrockneten Glasapparaturen unter Argon-Atmosphäre durchgeführt.

Dünnschichtchromatographie

Für die Kontrolle von Reaktionsverläufen und zur Ermittlung des optimalen Laufmittels für die LC wurde die DC eingesetzt. Dazu wurden Merck Silikagel 60 F254 precoated DC-Platten verwendet. Die Detektion erfolgte unter UV-Licht oder mit Hilfe von Anisaldehyd / Schwefelsäure-Tauchreagenz nach Erhitzen auf 160°C.

Flüssigkeitschromatographie

Zur präparativen Trennung von Stoffgemischen wurde die LC verwendet. Als stationäre Phase diente Baker Silikagel (40 µm Partikeldurchmesser), das in Glassäulen mit 15 bis 40 mm Innendurchmesser gepackt wurde. Das entsprechende Laufmittel richtete sich nach der Trennaufgabe und ist bei den entsprechenden Versuchsbeschreibungen angeführt.

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Zur analytischen Trennung von Probenlösungen wurde HPLC herangezogen. Als Laufmittel diente ein Gradient aus Acetonitril und saurem Phosphatpuffer (0,05 M; pH = 2,5) mit einem Fluss von 1 ml/min. Die Anlage bestand aus: Entgaser (Dionex DG-2410), HPLC-Pumpe (Dionex P580), Pulsdämpfer, Autosampler (Dionex Gina 50), Fluoreszenzdetektor (Agilent FLD G1321A), Brechungsindexdetektor (Shodex RI-71) und UV-Detektor (Dionex UVD340S; λ = 280 nm). Bei der verwendeten Trennsäule handelte es sich um eine Nucleosil 120-7 C18, 250 x 4 mm.

Gelpermeationschromatographie

Zellstoffproben wurden mittels GPC entsprechend ihrer Molmassen getrennt und im Anschluss mit Hilfe von verschiedenen Detektoren analysiert. Verwendet wurde ein Lichtstreudetektor, der gemeinsam mit einem Brechungsindexdetektor zur Molmassenbestimmung eingesetzt wurde. Weiters kamen ein UV- und ein Fluoreszenzdetektor zum Einsatz. Die mobile Phase war DMAc mit 0,9% LiCl bei einem Fluss von 1 ml/Min. Die GPC-Anlage setzte sich aus folgenden Geräten zusammen: Entgaser (Gynkotek DG-1310), Pumpen (Kontron 420), Pulsdämpfer, Autosampler (HP Serie 1100), Säulenofen (Gynkotek STH 585), Fluoreszenzdetektor (TSP FL2000), Mehrwinkel-Lichtstreudetektor (Wyatt Dawn DSP mit Argonionen-Laser {λ_0 = 488 nm}), Brechungsindexdetektor (Shodex RI-71) und UV-Detektor (Dionex UVD340S). Die molmassenabhängige Trennung erfolgte mittels vier in Serie geschalteten PL gel mixed A ALS Chromatographiesäulen mit einem Partikeldurchmesser von 20µm und einer Abmessung von 7,5 x 300 mm.

Gaschromatographie

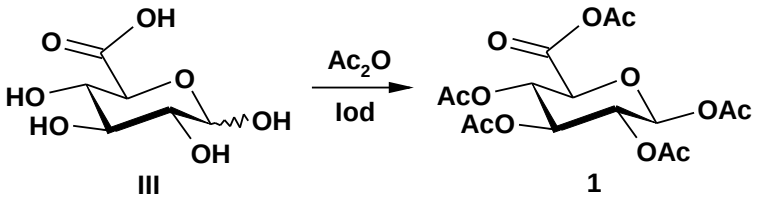
Die analytische Trennung und Identifizierung von flüchtigen Stoffgemischen erfolgte mittels GC-MS. Dazu wurde ein Agilent Technologies 6890N Gaschromatograph mit Massendetektor eingesetzt. Die mobile Phase war He, die Trennsäule war eine Agilent Technologies HP-5 HS mit 30 m Länge und 0,25 mm Durchmesser. Verbindungen mit freien OH-Gruppen wurden vor der Trennung mit BSTFA derivatisiert.

Kernresonanzspektroskopie

Für die Identifizierung von Substanzen wurden NMR-Spektren gemessen. ^{1}H-NMR-Spektren wurden bei 300 MHz bzw. 400 MHz, ^{13}C-Spektren bei 75,43 MHz oder 100,58 MHz aufgenommen. Es wurden deuteriert Lösungsmittel verwendet. Die Angabe von chemischen Verschiebungen als δ-Werte relativ zu TMS als interner Standard, erfolgte in ppm, jene von Kopplungskonstanten in Hz. Die Multiplizitäten der Signale wurden wie folgt abgekürzt: Singlett (s), Dublett (d), Triplett (t), Quartett (q), Multiplett (m), Dublett von Dublett (dd) und doppelte Intensität (d.i.).

Synthese von Modellsubstanzen

Synthese von 1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-*β*-D-glucuronsäureanhydrid mit Essigsäure



Ansatz:

D-Glucuronsäure (**III**) (194,1 g/mol)	5,0 g	25,75 mmol
Essigsäureanhydrid (102,1 g/mol)	75 ml	793,4 mmol (31 eq)
Iod (126,9 g/mol)	350 mg	2,76 mmol (0,1 eq)

Durchführung:

Glucuronsäure wurde in Essigsäureanhydrid suspendiert und mit Hilfe eines Eisbades gekühlt. Nach 15 Minuten Rühren wurde langsam Iod zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden bei 0°C und danach 3 Stunden bei Raumtemperatur weiter gerührt. Die Entfernung des Essigsäureanhydridüberschusses erfolgte unter Vakuum am Rotavapor. Nun wurde der Rückstand in 70 ml DCM aufgenommen, die organische Phase dreimal mit je 30 ml kalter $Na_2S_2O_3$-Lösung (1 M) gewaschen und schließlich über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotavapor entfernt. Für die Folgereaktion kam das nicht weiter gereinigte Rohprodukt zum Einsatz.

Ausbeute: 10,2 g (25,32 mmol) = 98% **1** M = 404,3 g/mol

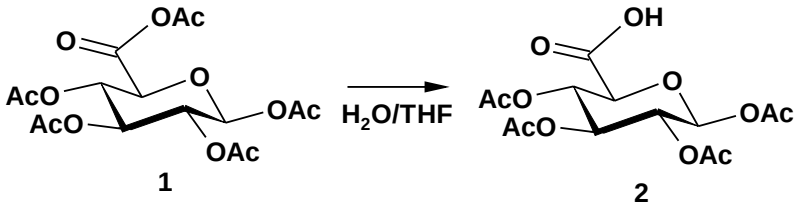
Analytik:

DC: DCM / MeOH = 9:1; R_f = 0,24

NMR: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

δ(ppm) = 5,82 (d, 1H, *J* = 6,9, H-1); 5,39 (t, 1H, *J* = 9,0, H-4); 5,30 (t, 1H, *J* = 8,3, H-3); 5,13 (dd, 1H, H-2); 4,33 (d, 1H, H-5); 2,29 (s, 3H, CH_3 Anhydrid); 2,15; 2,06; 2,05; 2,04 (4 s, jeweils 3H, Acetoxy)

Synthese von 1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-*β*-D-glucopyranosiduronsäure



Ansatz:

D-Glucuronsäureperacetat (**1**) (404,3 g/mol)	10,2 g	25,32 mmol
Wasser / THF-Mischung = 1:2	195 ml	

Durchführung:

D-Glucuronsäureperacetat (**1**) wurde in einer Mischung aus Wasser und THF gelöst und über Nacht gerührt. Nach dem Einengen des Reaktionsgemisches unter Vakuum erfolgte die dreimalige Extraktion des Produktes mit DCM. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotavapor abgezogen. Das Rohprodukt wurde ohne weiteren Reinigungsschritt für die nächste Reaktion eingesetzt.

Ausbeute: 6,7 g (18,4 mmol) = 73% **2** M = 362,3 g/mol

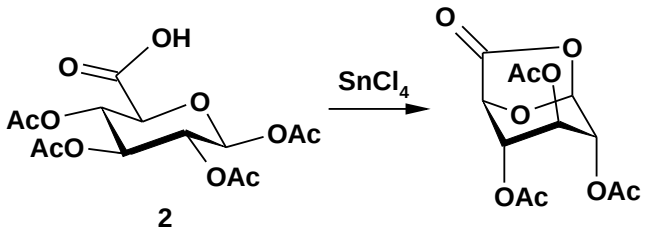
Analytik:

DC: DCM / MeOH = 3:1; R_f = 0,55

NMR: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

. δ(ppm) = 5,80 (d, 1H, *J* = 7,5, H-1); 5,31 (m, 2H, H-3 u. H-4); 5,15 (m, 1H, *J* = 9,0, H-2); 4,26 (m, 1H, *J* = 9,3, H-5); 2,13; 2,06; 2,05; 2,04 (4 s, jeweils 3H, Acetoxy)

Synthese von Glucuronsäure-1,6-lacton-2,3,4-triacetat



2 3

Ansatz:

1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-*β*-D-gluco-pyranosiduronsäure (**2**) (362,3 g/mol)	6,7 g	18,4 mmol
Zinn(IV)chlorid (260,5 g/mol)	2,49 g	9,6 mmol (0,5 eq)
DCM	235 ml	

Durchführung:

Tetra-*O*-acetylglucoronsäure (**2**) wurde in trockenem DCM gelöst. Unter Argon-Atmosphäre erfolgte der Zusatz von $SnCl_4$. Dann wurde bei Raumtemperatur 20 Stunden gerührt. Nachdem mittels DC vollständiger Umsatz festgestellt worden war, wurde die Lösung mit 50 ml DCM verdünnt und ein Äquivalent gesättigte wässrige $NaHCO_3$-Lösung zugesetzt. Nach Rühren des Gemisches während 30 Minuten, erfolgte die Filtration der entstandenen Emulsion. Nach der Phasentrennung wurde die organische Phase mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotavapor fiel das Produkt aus. Nun erfolgte die Auskristallisation des Reaktionsproduktes aus einer Mischung von DCM und Hexan. Dabei wurden weiße Kristalle erhalten.

Ausbeute: 3,59 g (12,0 mmol) = 64% **3** M = 302,2 g/mol

Analytik:

DC: Hexan / Ethylacetat = 1:3; R_f = 0,80

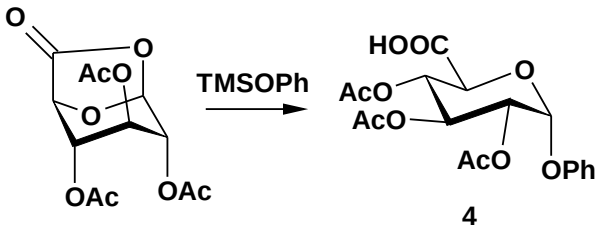
NMR: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

. δ(ppm) = 5,92 (s, 1H, H-1); 4,96 (s, 1H, H-3); 4,82 (s, 1H, H-4); 4,78 (s, 1H, H-2); 4,60 (t, 1H, H-5); 2,19 (s, 6H, 2 Acetoxy); 2,10 (s, 3H, Acetoxy)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$):

δ(ppm) = 169,3; 169,2; 168,5 (CO in Acetoxy); 167,7 (COO); 100,4 (C-1); 71,1; 68,9; 66,03; 65,8 (jeweils C-2 – C-5); 20,7 (d.i); 20,6 (Acetyl)

Synthese von 2,3,4-Tri-*O*-acetyl-1-*O*-phenyl-*α*-D-glucopyranosiduronsäure



3 **4**

Ansatz:

Glucuronsäure-1,6-lacton-2,3,4-triacetat (**3**) (302,2 g/mol)	3,50 g	11,6 mmol
Zinn(IV)chlorid (260,5 g/mol)	1,51 g	5,8 mmol (0,5 eq)
Trimethoxyphenylsilan (166,3 g/mmol)	4,82 g	29,0 mmol (2,5 eq)
DCM	100 ml	

Durchführung:

Das Lacton (**3**) wurde in trockenem DCM gelöst und unter Argon-Atmosphäre mit $SnCl_4$ versetzt. Dann wurde unter ständigem Rühren das TMSOPh zugetropft und das Reaktionsgemisch 20 Stunden bei Raumtemperatur homogenisiert. Nun wurde die Lösung mit 50 ml DCM verdünnt, mit 100 ml gesättigter wässriger $NaHCO_3$-Lösung versetzt und 30 Minuten lang gerührt. Das Gemisch wurde durch Celite filtriert und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Essigsäure angesäuert, bevor das Produkt mit EE extrahiert wurde. Die Lösung wurde über $MgSO_4$ getrocknet und einrotiert. Das Rohprodukt wurde durch LC gereinigt. Als Laufmittel wurde eine Mischung aus Chloroform, Ethanol und Wasser im Verhältnis 5:2:0,1 verwendet.

Ausbeute: 1,50 g (3,78 mmol) = 33% **4** M = 396,4 g/mol

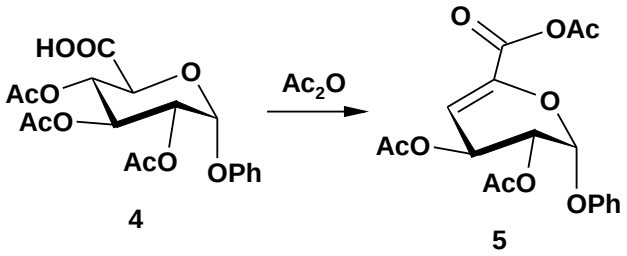
Analytik:

DC: Chloroform / Ethanol / Wasser = 5:2:0,1;. R_f = 0,35

NMR: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

δ(ppm) = 7,23 (dd, 2H, *J* = 9,6, *J* = 7,6, Ph); 7,01 (m, 3H, Ph); 5,82 (d, 1H, *J* = 3,5, H-1); 5,77 (t, 1H, *J* = 9,7, H-3); 5,31 (t, 1H, *J* = 9,8, H-4); 5,06 (dd, 1H, H-2); 4,48 (d, 1H, H-5); 2,06; 2,05; 2,04 (3 s, jeweils 3H, Acetoxy)

Synthese von 2,3-Di-*O*-acetyl-1-*O*-phenyl-4-deoxy-*β*-L-threo-hex-4-enopyranosiduronsäureanhydrid mit Essigsäure



4 **5**

Ansatz:

2,3,4-Tri-*O*-acetyl-1-*O*-phenyl-*α*-D-gluco-pyranosiduronsäure (**4**) (396,4 g/mol)	1,45 g	3,66 mmol
Essigsäureanhydrid (102,1 g/mol)	11,2 g	110 mmol (30 eq)
Dimethylpropylamin (87,2 g/mol)	16 mg	0,18 mmol (0,05 eq)
Pyridin	10 ml	

Durchführung:

Tri-*O*-acetyl-*O*-phenyl-glucopyranosiduronsäure (**4**) wurde in Pyridin gelöst und mit Essigsäureanhydrid versetzt. Dann wurde DMPA als Katalysator zugesetzt und drei Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das restliche Essigsäureanhydrid unter Vakuum weitgehend abgezogen und der Rückstand mit EE aufgenommen. Die Lösung wurde dann dreimal mit Wasser gewaschen und schließlich über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotavapor abgezogen und das Rohprodukt mittels LC gereinigt. Als mobile Phase wurde $CHCl_3$ / EtOH im Verhältnis 2:1 verwendet.

Ausbeute: 282 mg (0,75 mmol) = 20% **5** M = 378,3 g/mol

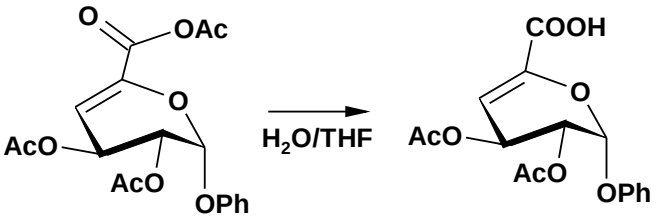
Analytik:

DC: $CHCl_3$ / EtOH = 2:1; R_f = 0,40

NMR: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

δ(ppm) = 7,30 (m, 2H, *J* = 8,9, Ph); 7,09 (m, 3H, Ph); 6,23 (d, 1H, *J* = 3,0, H-4); 5,87 (m, 2H, H-1 u. H-3); 5,31 (dd, 1H, H-2); 2,16 (s, 3H, anhydride); 2,13; 2,11 (2 s, jeweils 3H, Acetoxy)

Synthese von 2,3-Di-*O*-acetyl-1-*O*-phenyl-4-deoxy-*β*-L-threo-hex-4-enopyranosiduronsäure



5 **6**

Ansatz:

2,3-Di-*O*-acetyl-1-*O*-phenyl-4-deoxy-*β*-L-threo-hex-4-enopyranosiduronsäure-anhydrid mit Essigsäure (**5**) (378,3 g/mol)	275 mg	0,73 mmol
Wasser / THF-Mischung = 1:2	15 ml	

Durchführung:

Di-*O*-acetylhexenuronsäure-Phenylglucosid-Anhydrid mit Essigsäure (**5**) wurde in 15 ml einer Mischung aus Wasser und THF (im Verhältnis =1:2) 3 Stunden lang gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel am Rotavapor abgezogen und das Rohprodukt mit Hilfe einer LC mit Hexan / EE = 1:4 mit einem Tropfen AcOH als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 111 mg (0,33 mmol) = 45% **6** M = 336,3 g/mol

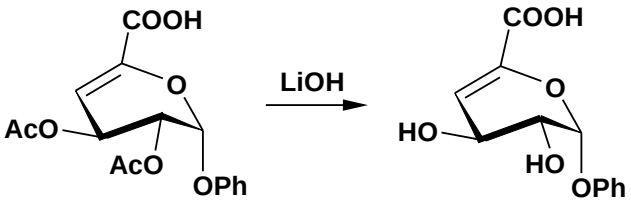
Analytik:

DC: EE / MeOH = 3:1; R_f = 0,47

NMR: ^{1}H-NMR (MeOD):

δ(ppm) = 7,31 (m, 2H, Ph); 7,10 (m, 3H, Ph); 6,11 (d, 1H, *J* = 3,2, H-4); 5,87 (d, 1H, *J* = 2,4, H-1); 5,78 (dd, 1H, *J* = 8,0, H-3); 5,31 (dd, 1H, H-2); 2,10; 2,11 (2 s, jeweils 3H, Acetoxy)

Synthese von 1-*O*-Phenyl-4-deoxy-*β*-L-threo-hex-4-enopyranosiduronsäure



6 **7**

Ansatz:

2,3-Di-*O*-acetyl-1-*O*-phenyl-4-deoxy-*β*-L-threo-hex-4-enopyranosiduronsäure (**6**) (336,3 g/mol)	110 mg	0,33 mmol
Lithiumhydroxid (24,0 g/mol) 0,1 M gelöst in MeOH / H_2O / THF = 2,5:1,0:0,5	18 ml	1,8 mmol (5,5 eq)
Dowex 50 (H^+)		

Durchführung:

Di-*O*-acetylhexenuronsäure-Phenylglucosid (**6**) wurde in einem Eisbad bei 0°C in LiOH-Lösung suspendiert. Dann wurde 2 1/2 Stunden lang gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch mit 10 ml Wasser verdünnt und mit saurem Ionentauscher auf pH 2 gebracht. Nun wurde der Ionentauscher abfiltriert und die Lösung aufkonzentriert, wobei weiße Kristalle ausfielen. Die Kristalle wurden gefriergetrocknet.

Ausbeute: 81,8 mg (0,32 mmol) = 99% **7** M = 252,2 g/mol

Analytik:

DC: MeOH / CH_2Cl_2 / H_2O = 5:10:1; R_f = 0,49

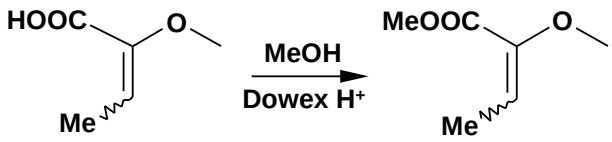
NMR: ^{1}H-NMR (D_2O):

δ(ppm) = 7,24 (dd, 2H, *J* = 8,0, *J* = 8,4, Ph); 7,01 (m, 3H, Ph); 6,03 (d, 1H, *J* = 2,8, H-4); 5,66 (d, 1H, *J* = 2,6, H-1); 4,43 (dd, 1H, H-3); 3,84 (dd, 1H, H-2)

^{13}C NMR (D_2O):

δ(ppm) = 166,8 (COOH); 157,4 (Ph, C-O); 142,1 (C-5); 131,3; 125,2; 118,8 (Ph, CH); 113,8 (C-4); 99,7 (C-1); 71,1 (C-2); 67,2 (C-3)

Synthese von 2-Methoxycrotonsäuremethylester



I **8**

Ansatz:

2-Methoxycrotonsäure (**I**) (116,1 g/mol)	55,0 mg	0,5 mmol
Methanol (32,0 g/mol)	4,0 ml	98,2 mmol (209 eq)
Kationentauscher (Dowex 50 H^+)	0,5 g	
Molsieb 5 Angström		

Durchführung:

2-Methoxycrotonsäure wurde gemeinsam mit dem Kationentauscher und Molsieb unter Argon-Atmosphäre vorgelegt. Dann wurde absolutes Methanol zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur gerührt. Nach 2, 3 und 6 Tagen wurde jeweils eine Probe gezogen, filtriert und mittels GC-MS analysiert. Nach 6 Tagen wurde die Reaktion abgebrochen.

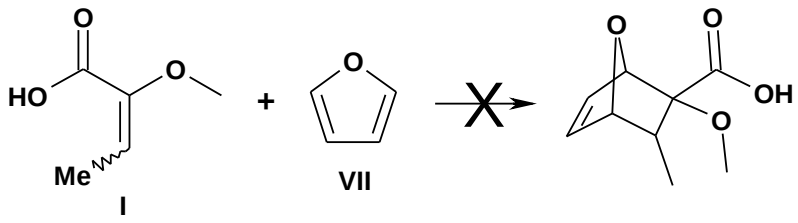
Ausbeute: ~ 50% Methylester **8** M = 130,1 g/mol

Analytik:

GC-MS: 130 (M); 115 (M – Me); 98 (M – OMe); 71 (M – 2Me, – OMe); 55 (M – O, – 2OMe); 41 (M – 2OMe, – CO)

Diels-Alder-Cycloaddition

Cycloaddition von 2-Methoxycrotonsäure mit Furan



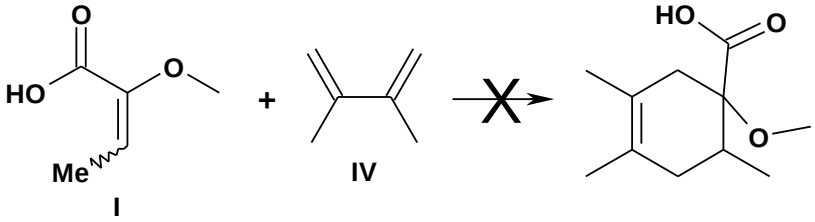
Ansatz:

2-Methoxycrotonsäure (**I**) (116,1 g/mol)	58,1 mg	0,5 mmol
Furan (**VII**) (68,1 g/mol)	530 mg	7,4 mmol (15 eq)
Aluminiumchlorid (133,3 g/mol)	eine Spatelspitze	

Durchführung:

2-Methoxycrotonsäure wurde eingewogen und mit Furan versetzt. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur 3 Stunden lang gerührt und danach mittels DC der Reaktionsfortschritt überprüft. Da sich kein Produkt gebildet hatte, wurde für weitere 3 Stunden auf Rückfluss erhitzt und das Reaktionsgemisch erneut analysiert. Es konnte jedoch keine Reaktion festgestellt werden.

Cycloaddition von 2-Methoxycrotonsäure mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien



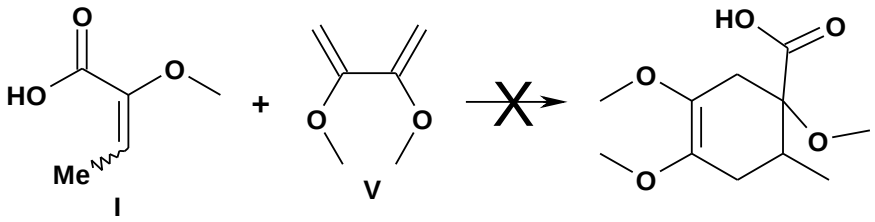
Ansatz:

2-Methoxycrotonsäure (**I**) (116,1 g/mol)	58,1 mg	0,5 mmol
2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**IV**) (82,2 g/mol)	113 µl	1,0 mmol (2 eq)
Tetrahydrofuran	1,0 ml	

Durchführung:

2-Methoxycrotonsäure wurde in THF gelöst und mit dem Dien versetzt. Dann wurde das Gemisch 24 Stunden lang auf Rückfluss erhitzt und danach mittels DC, HPLC und GC-MS analysiert. Es konnte keine Reaktion nachgewiesen werden.

Cycloaddition von 2-Methoxycrotonsäure mit 2,3-Dimethoxy-1,3-butadien



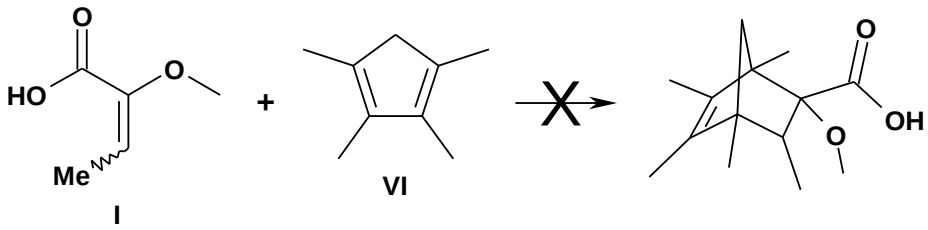
Ansatz:

2-Methoxycrotonsäure (**I**) (116,1 g/mol)	58,1 mg	0,5 mmol
2,3-Dimethoxy-1,3-butadien (**V**) (114,1 g/mol)	121 µl	1,0 mmol (2 eq)
Tetrahydrofuran	1,0 ml	

Durchführung:

2-Methoxycrotonsäure wurde in THF gelöst und dann das Dien zugesetzt. Nun wurde das Gemisch 24 Stunden lang auf Rückfluss erhitzt. Schließlich wurde der Reaktionsfortschritt durch DC, HPLC und GC-MS überprüft. Dabei konnte keine Reaktion nachgewiesen werden.

Cycloaddition von 2-Methoxycrotonsäure mit 1,2,3,4-Tetramethyl-1,3-cyclopentadien



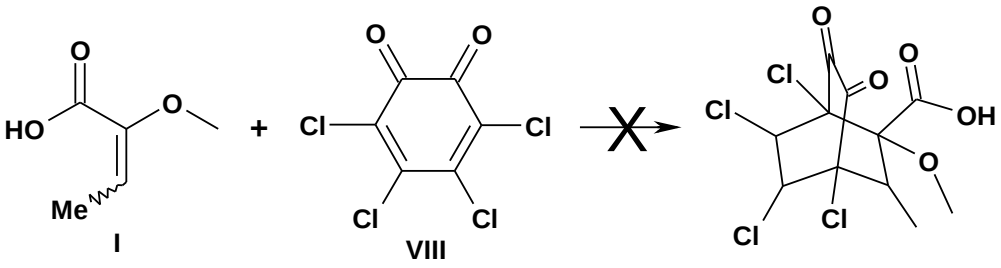
Ansatz:

2-Methoxycrotonsäure (**I**) (116,1 g/mol)	58,1 mg	0,5 mmol
1,2,3,4-Tetramethyl-1,3-cyclopentadien (**VI**) (122,2 g/mol)	151 µl	1,0 mmol (2 eq)
Tetrahydrofuran	1,0 ml	

Durchführung:

2-Methoxycrotonsäure wurde gemeinsam mit dem Dien vorgelegt und in THF gelöst. Dann wurde das Gemisch 24 Stunden lang auf Rückfluss erhitzt. Danach wurde die Lösung mittels DC, HPLC und GC-MS analysiert. Es konnte keine Reaktion nachgewiesen werden.

Cycloaddition von 2-Methoxycrotonsäure mit 3,4,5,6-Tetrachloro-1,2-benzochinon



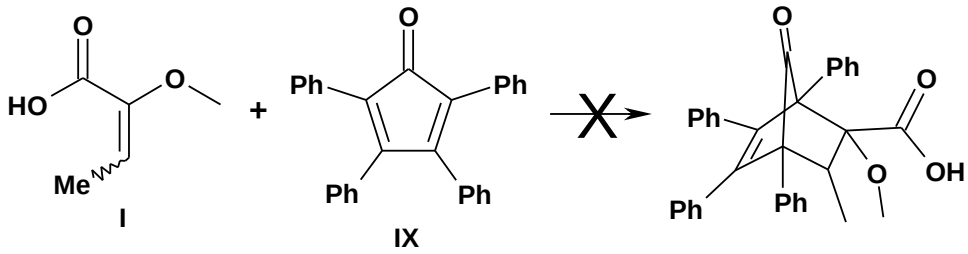
Ansatz:

2-Methoxycrotonsäure (**I**) (116,1 g/mol)	58,1 mg	0,5 mmol
3,4,5,6-Tetrachloro-1,2-benzochinon		
(**VIII**) (245,9 g/mol)	248 mg	1,0 mmol (2 eq)
Tetrahydrofuran	1,5 ml	

Durchführung:

2-Methoxycrotonsäure und das Dien wurden in THF gelöst. Dann wurde die Lösung 24 Stunden lang auf Rückfluss erhitzt und schließlich mittels DC, HPLC und GC-MS analysiert. Es konnte keine Reaktion nachgewiesen werden.

Cycloaddition von 2-Methoxycrotonsäure mit Tetraphenylcyclopentadienon



Ansatz:

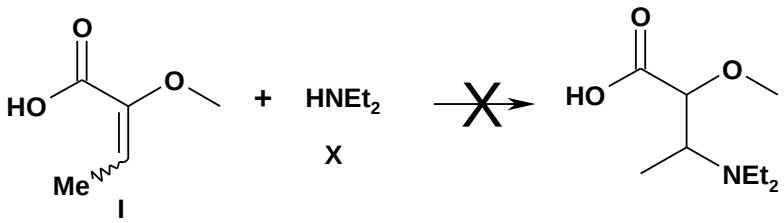
2-Methoxycrotonsäure (**I**) (116,1 g/mol)	58,1 mg	0,5 mmol
Tetraphenylcyclopentadienon (**IX**) (384,5 g/mol)	384,5 mg	1,0 mmol (2 eq)
Tetrahydrofuran	5,0 ml	

Durchführung:

2-Methoxycrotonsäure und das Dien wurden in THF gelöst. Dann wurde die Lösung 19 Stunden lang auf Rückfluss erhitzt und danach mittels DC, HPLC und GC-MS analysiert. Es konnte keine Reaktion nachgewiesen werden.

Michael-Addition von Aminen

Addition von Diethylamin an 2-Methoxycrotonsäure



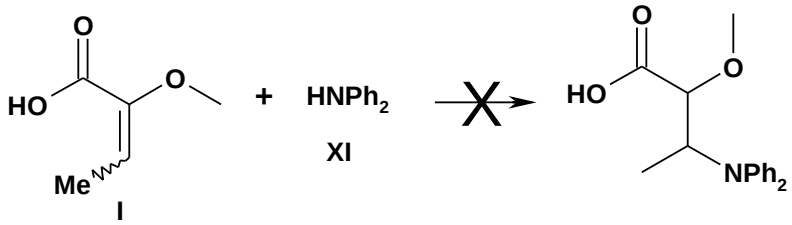
Ansatz:

2-Methoxycrotonsäure (**I**) (116,1 g/mol)	120,0 mg	1,0 mmol
Diethylamin (**X**) (73,1 g/mol)	500 µl	4,8 mmol (5 eq)
Zinkchlorid (136,3 g/mol)	Spatelspitze	
Ethanol	5 ml	

Durchführung:

2-Methoxycrotonsäure wurde in Ethanol gelöst, mit einer Spatelspitze $ZnCl_2$ versetzt und unter Argon-Atmosphäre mit dem Amin versetzt. Dann wurde rund 66 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Lösung mittels GC-MS, HPLC und ^{1}H-NMR analysiert. Es konnten nur die Edukte nachgewiesen werden.

Addition von Diphenylamin an 2-Methoxycrotonsäure



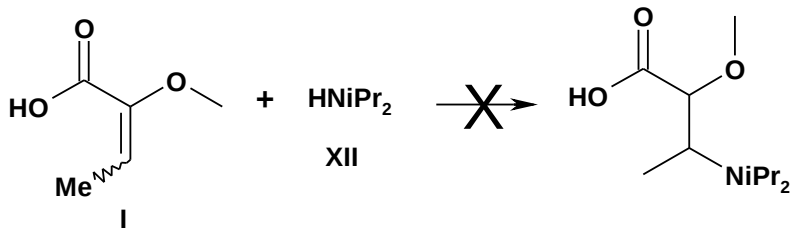
Ansatz:

2-Methoxycrotonsäure (**I**) (116,1 g/mol)	120,0 mg	1,0 mmol
Diphenylamin (**XI**) (169,2 g/mol)	525,0 mg	3,1 mmol (3 eq)
Ethanol	5 ml	

Durchführung:

Die beiden Edukte wurden eingewogen und in Ethanol gelöst. Dann wurde mit Argon gespült und 19 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde der Reaktionsfortschritt durch DC in DCM / MeOH im Verhältnis 10:1 überprüft. Es konnten jedoch nur die Edukte nachgewiesen werden.

Addition von Diisopropylamin an 2-Methoxycrotonsäure



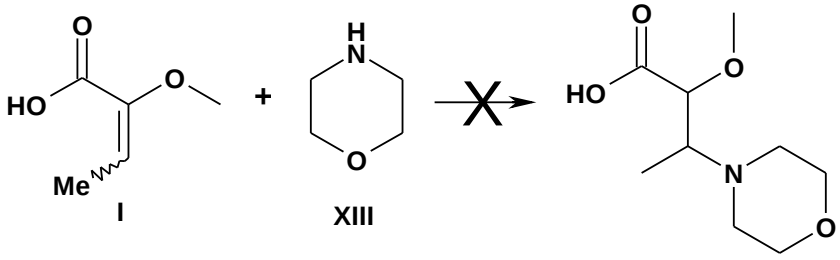
Ansatz:

2-Methoxycrotonsäure (**I**) (116,1 g/mol)	120,0 mg	1,0 mmol
Diisopropylamin (**XII**) (101,2 g/mol)	313,8 mg	3,1 mmol (3 eq)
Ethanol	5 ml	

Durchführung:

2-Methoxycrotonsäure wurde in Ethanol gelöst. Dann wurde unter Argon-Atmosphäre das Amin zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde rund 68 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Die Zusammensetzung der Lösung wurde mittels DC (DCM / MeOH = 10:1) und ^{1}H-NMR überprüft. Dabei zeigte sich, dass sich das Salz der Carbonsäure mit dem Amin gebildet hatte. Es fand jedoch keine Reaktion an der Doppelbindung statt.

Addition von Morpholin an 2-Methoxycrotonsäure



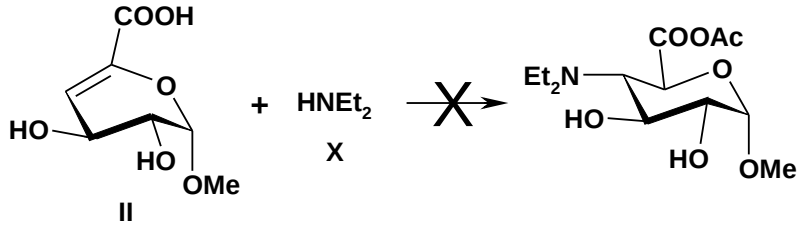
Ansatz:

2-Methoxycrotonsäure (**I**) (116,1 g/mol)	240,0 mg	2,1 mmol
Morpholin (**XIII**) (87,1 g/mol)	540,8 mg	6,2 mmol (3 eq)
Toluol	9 ml	

Durchführung:

2-Methoxycrotonsäure und Morpholin wurden in Toluol gelöst. Dann wurde die Lösung zum Sieden gebracht und 22 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Mittels DC (EE / Tol = 1:1) und ^{1}H-NMR wurde überprüft, ob sich bei dem Versuch das gewünschte Produkt gebildet hatte. Es bildete sich jedoch nur das Salz der Carbonsäure mit dem Amin.

Addition von Diethylamin an 1-*O*-Methyl-4-deoxy-*β*-L-threo-hex-4-enopyranosiduronsäure



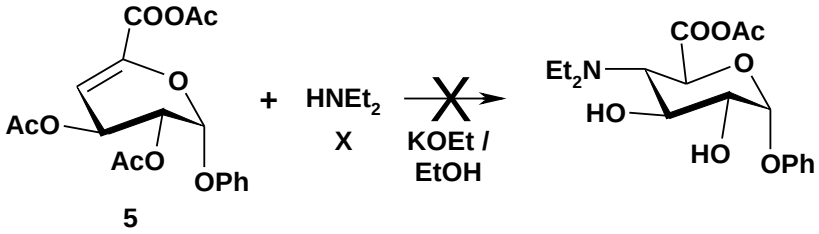
Ansatz:

1-*O*-Methyl-4-deoxy-*β*-L-threo-hex-4-enopyranosid-uronsäure (**II**) (190,2 g/mol)	63,0 mg	0,3 mmol
Diethylamin (**X**) (73,1 g/mol)	72,7 mg	1,0 mmol (3 eq)
Ethanol	10 ml	

Durchführung:

Hexenuronsäure-*O*-methylglycosid wurde in Ethanol gelöst und mit dem Amin versetzt. Dann wurde die Lösung 22 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag wurde der Reaktionsfortschritt durch DC in DCM / MeOH = 1:1 kontrolliert. Es waren drei Banden zu erkennen. Daher wurde das Gemisch durch LC getrennt. Das Laufmittel war DCM / MeOH im Verhältnis 2:1. Die erhaltenen Fraktionen wurden mit NMR analysiert, wobei festgestellt wurde, dass sich nur das Salz des Amins gebildet hatte.

Addition von Diethylamin an 2,3-Di-*O*-acetyl-1-*O*-phenyl-4-deoxy-*β*-L-threohex-4-enopyranosiduronsäureanhydrid mit Essigsäure



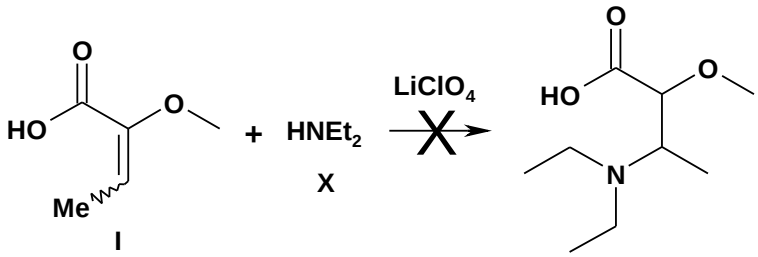
Ansatz:

2,3-Di-*O*-acetyl-1-*O*-phenyl-4-deoxy-*β*-L-threo-hex-4-enopyranosiduronsäure-anhydrid mit Essigsäure (**5**) (378,3 g/mol)	20,0 mg	0,05 mmol
Diethylamin (**X**) (73,1 g/mol)	8,4 mg	0,12 mmol (2 eq)
Kaliumethanolat (84,2 g/mol) 0,76 M in EtOH	300 µl	0,23 mmol (4 eq)

Durchführung:

1-*O*-Phenyl-2,3-di-*O*-acetyl-hexenuronsäureanhydrid mit Essigsäure wurde mit Diethylamin und Kaliumethanolat 0,76 M in EtOH versetzt und dann bei Raumtemperatur circa 66 Stunden lang homogenisiert. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC in DCM / MeOH = 1:1 überprüft. Danach war nur noch eine Bande zu erkennen. Nun wurde die Lösung mit Dowex H^+ neutralisiert, der Ionentauscher abfiltriert und die klare Lösung einrotiert. Es wurden 16 mg Feststoff erhalten, der durch ^{1}H- und ^{13}C-NMR analysiert wurden. Dabei stellte sich heraus, dass die Ausgangsverbindung deacetyliert wurde. Es fand jedoch keine Michaeladdition statt.

Addition von Diethylamin an 2-Methoxycrotonsäure mit Lithiumperchlorat



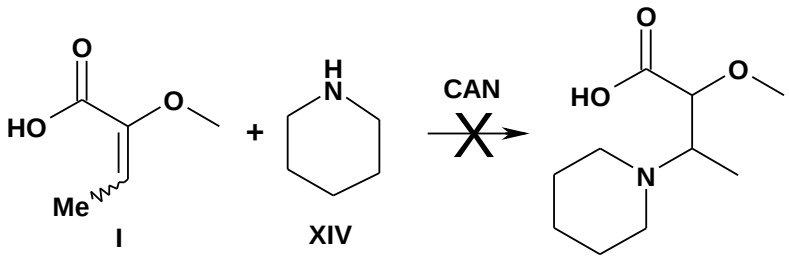
Ansatz:

2-Methoxycrotonsäure (**I**) (116,1 g/mol)	116,0 mg	1,0 mmol
Diethylamin (**X**) (73,1 g/mol)	439,0 mg	6,0 mmol (6 eq)
Lithiumperchlorat (106,4 g/mol)	159,0 mg	1,5 mmol (1,5 eq)
Ethanol	2,0 ml	

Durchführung:

2-Methoxycrotonsäure wurde in Ethanol gelöst und mit Diethylamin versetzt. Dann wurde Lithiumperchlorat zugesetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mit DC in DCM / EtOH = 10:1 überprüft. Nach 4 Tagen wurde die Lösung einrotiert und durch Säulenchromatographie getrennt. Die mobile Phase entspricht dem Laufmittel bei der DC. Mittels NMR konnten jedoch nur die Edukte und das Salz des Amins nachgewiesen werden.

Addition von Piperidin an 2-Methoxycrotonsäure mit CAN



Ansatz:

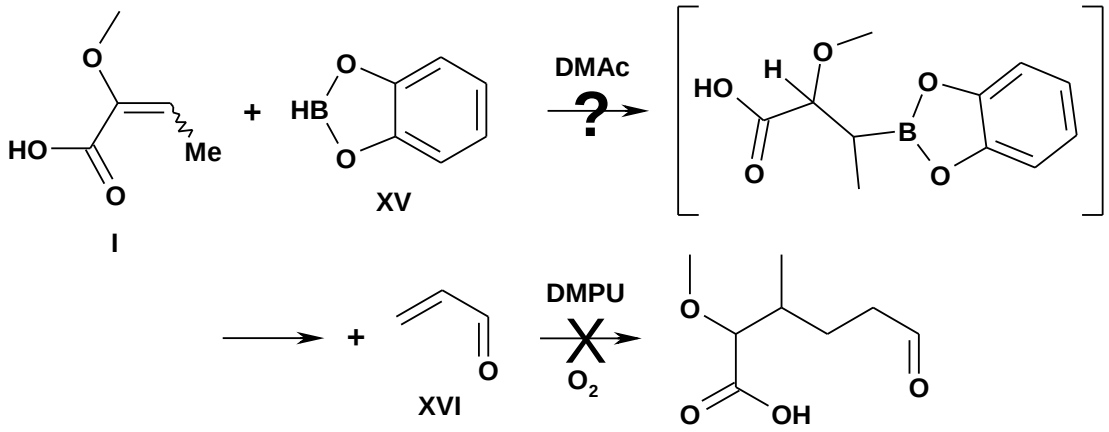
2-Methoxycrotonsäure (**I**) (116,1 g/mol)	116,0 mg	1,0 mmol
Piperidin (**XIV**) (85,2 g/mol) als 20% vv Lösung in THF (1,482 ml)	255,0 mg	3,0 mmol (3 eq)
Ammoniumcer(IV)nitrat (548,2 g/mol)	16,5 mg	0,03 mmol (0,03 eq)
Wasser	2,0 ml	

Durchführung:

2-Methoxycrotonsäure wurde mit Ammoniumcernitrat versetzt und in Wasser gelöst. Dann wurde Piperidin, gelöst in THF, zugetropft und die erhaltene Lösung bei Raumtemperatur homogenisiert. Das Reaktionsgemisch wurde 66 Stunden lang gerührt und danach mittels DC in DCM / EtOH = 10:1 überprüft. Anschließend wurde die Lösung einrotiert und die Reaktionsprodukte durch LC getrennt. Die mobile Phase war DCM / EtOH = 10:1. Von den erhaltenen Fraktionen wurden NMR-Spektren aufgenommen. Es wurden aber nur die Edukte nachgewiesen.

Radikalische Addition von Alkanen an *α*,*β*-ungesättigte Carbonyle

Addition von Acrolein an 2-Methoxycrotonsäure



Ansatz:

2-Methoxycrotonsäure (**I**) (116,1 g/mol)	348,3 mg	3,0 mmol
Dimethylacetamid (87,1 g/mol)	26,1 mg	0,3 mmol (0,1 eq)
Catecholboran (**XV**) (119,9 g/mol)	719,5 mg	6,0 mmol (2 eq)
Wasser (18,0 g/mol)	162 µl	9,0 mmol (3 eq)
Acrolein (**XVI**) (56,1 g/mol)	84,1 mg	15,0 mmol (5 eq)
DMPU (128,2 g/mol)	384,5 mg	3,0 mmol (1 eq)
DCM	10 ml	

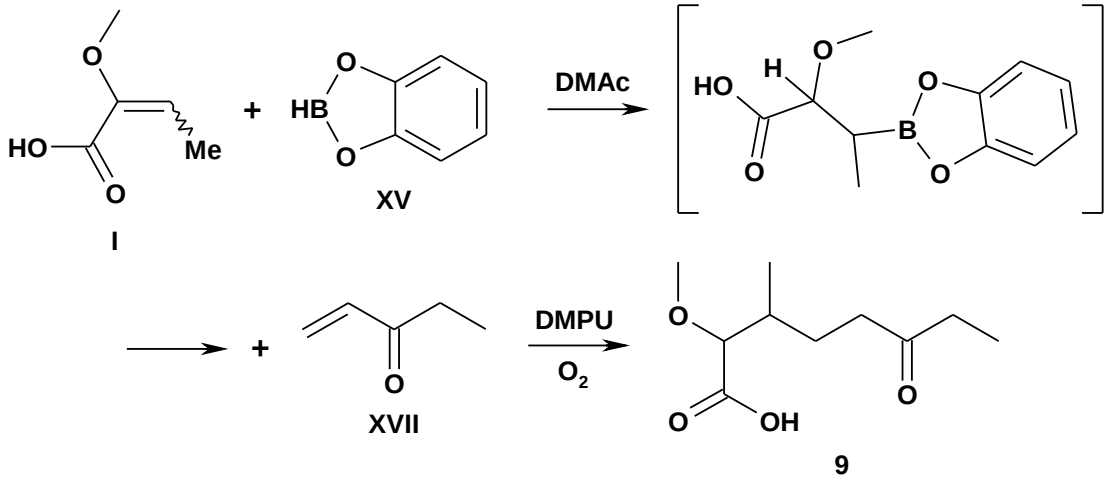
Durchführung:

2-Methoxycrotonsäure wurde gemeinsam mit DMAc in 2 ml DCM gelöst. Die Lösung wurde mittels Eisbad auf 0°C gekühlt und langsam mit Catecholboran versetzt. Nach der Zugabe wurde das Gemisch zum Sieden gebracht und 3 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Im Anschluss wurde wieder auf 0°C gekühlt und der Überschuss an Catecholboran mit 1,5 Äquivalenten (bezogen auf Catecholboran) Wasser zerstört. Dann wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gebracht und 15 Minuten lang homogenisiert. Nun wurden weitere 8 ml DCM, sowie DMPU und Acrolein zugesetzt und das Gemisch gerührt. Anschließend wurde unter ständigem Rühren für 2 Stunden Luft auf die Suspension geblasen. Die Reaktionsmischung wurde mit 10 ml gesättigter NH_4Cl-Lösung versetzt, kurz homogenisiert und dreimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über $MgSO_4$ getrocknet und einrotiert.

Dabei wurden 1,08 g Rückstand erhalten, der durch DC in EE /Tol = 1:1 untersucht wurde. Es waren vier Banden zu erkennen.

Die Substanzen wurden durch SC getrennt. Die mobile Phase war ein EE / Tol-Gemisch im Verhältnis 1:2. Es wurden vier Fraktionen von einander getrennt, die mittels NMR-Spektroskopie analysiert wurden. Keine der gereinigten Fraktionen enthielt das gewünschte Produkt.

Addition von 1-Penten-3-on an 2-Methoxycrotonsäure



Ansatz:

2-Methoxycrotonsäure (**I**) (116,1 g/mol)	232,2 mg	2,0 mmol
Dimethylacetamid (87,1 g/mol)	17,4 mg	0,2 mmol (0,1 eq)
Catecholboran (**XV**) (119,9 g/mol)	479,6 mg	4,0 mmol (2 eq)
Wasser (18,0 g/mol)	108 µl	6,0 mmol (3 eq)
1-Penten-3-on (**XVII**) (84,1 g/mol)	841,0 mg	10,0 mmol (5 eq)
DMPU (128,2 g/mol)	256,4 mg	2,0 mmol (1 eq)
DCM	5 ml	

Durchführung:

2-Methoxycrotonsäure wurde gemeinsam mit DMAc in 2 ml DCM gelöst und anschließend auf 0°C gekühlt. Dann wurde unter ständigem Rühren tropfenweise Catecholboran zugesetzt und anschließend das Gemisch zum Sieden gebracht. Nach 3 Stunden Kochen unter Rückfluss wurde wieder auf 0°C gekühlt und das überschüssige Catecholboran mit 1,5 Äquivalenten Wasser zerstört. Schließlich wurde das Reaktionsgemisch noch 15 Minuten lang bei Raumtemperatur gerührt, bevor 3 ml DCM sowie DMPU und Pentenon zugesetzt wurden. Durch diese Mischung wurde nun unter ständigem Rühren 2 Stunden lang Luft geblasen und

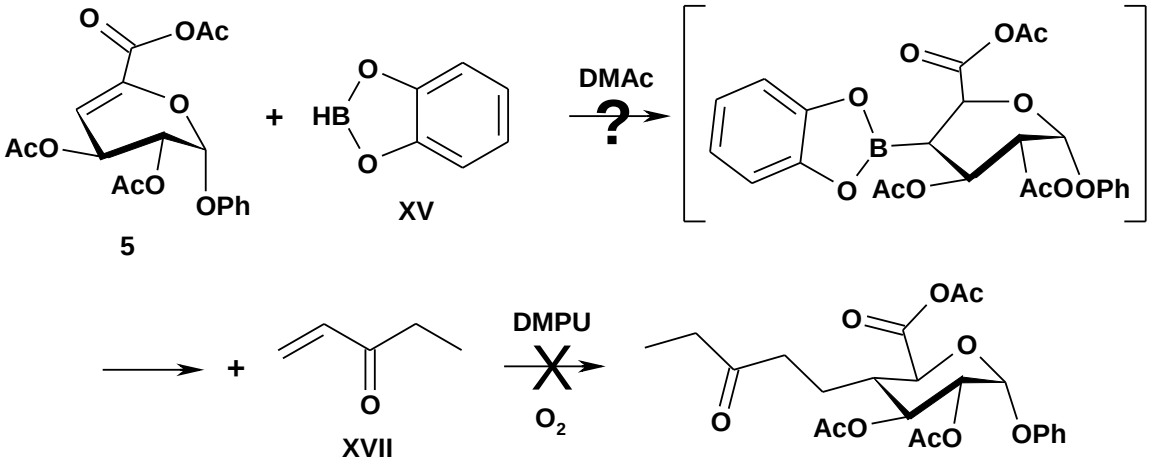
dann noch weitere 16 Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 10 ml gesättigter NH_4Cl-Lösung versetzt, gerührt und viermal mit je 20 ml DCM extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über $MgSO_4$ getrocknet und einrotiert. Dabei wurden 1,5 g fester Rückstand erhalten, der durch DC in EE / Tol = 1:1 untersucht wurde. Es waren vier Banden zu erkennen, die durch SC getrennt wurden. Die mobile Phase war ein EE / Tol-Gemisch im Verhältnis 1:2. Es wurden vier Fraktionen von einander getrennt, die mittels NMR-Spektroskopie analysiert wurden. Eine der Fraktionen enthielt das gewünschte Produkt **9** in Spuren. Aufgrund der geringen Menge wurde die Verbindung nicht weiter gereinigt, und daher auch keine Ausbeute bestimmt. M = 202,3 g/mol

Analytik:

NMR: ^{13}C-NMR ($CDCl_3$):

δ(ppm) = 208,1 (CO); 163,7 (COOH); 146,6 (C-3); 74,5 (OMe); 41,8 (C-7); 24,0 (C-5); 22,8 (C-2); 18,9 (C-4); 11,2 (C-8); 7,7 (C-1)

Addition von 1-Penten-3-on an 2,3-Di-*O*-acetyl-1-*O*-phenyl-4-deoxy-*β*-L-threo-hex-4-enopyranosiduronsäureanhydrid mit Essigsäure



Ansatz:

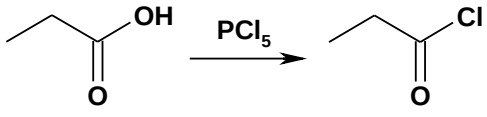
2,3-Di-*O*-acetyl-1-*O*-phenyl-4-deoxy-*β*-L-threo-hex-4-enopyranosiduronsäure-anhydrid mit Essigsäure (**5**) (378,3 g/mol)	91,4 mg	0,24 mmol
Dimethylacetamid (87,1 g/mol)	2,3 mg	0,03 mmol (0,1 eq)
Catecholboran (**XV**) (119,9 g/mol)	62,6 mg	0,52 mmol (2 eq)
Wasser (18,0 g/mol)	14 µl	0,78 mmol (3 eq)
1-Penten-3-on (**XVII**) (84,1 g/mol)	109,7 mg	1,30 mmol (5 eq)
DMPU (128,2 g/mol)	33,5 mg	0,26 mmol (1 eq)
DCM	5 ml	

Durchführung:

Die Durchführung entspricht dem zuvor beschriebenen Versuch. An Stelle der 2-Methoxycrotonsäure wurde jedoch ein Hexenuronsäure-Derivat eingesetzt. Nach dem Einrotieren des Reaktionsgemisches wurden 1,7 g Rückstand erhalten. Dieser wurde mittels DC in EE / Tol = 1:1 untersucht und anschließend durch SC getrennt. Als Laufmittel wurde eine EE / Tol-Mischung im Verhältnis 1:2 eingesetzt. Es wurden drei Fraktionen voneinander getrennt, die mittels NMR-Spektroskopie analysiert wurden. Wie sich herausstellte, hatte die erwartete Reaktion nicht stattgefunden. Es wurden lediglich die Edukte wiedergefunden.

Synthese von Ethylisocyanat

Herstellung von Propionsäurechlorid



XVIII **10**

Ansatz:

Propionsäure (**XVIII**) (74,1 g/mol)	3,98 g	53,8 mmol
Phosphorpentachlorid (208,2 g/mol)	11,20 g	53,8 mmol (1 eq)

Durchführung:

Unter wasserfreien Bedingungen wurde PCl_5 unter Argon vorgelegt und mit einem Aceton / Trockeneisbad gekühlt. Dann wurde unter ständigem Rühren, langsam via Spritze Propionsäure zugetropft. Nach Zusatz der Propionsäure wurde noch 1 Stunde weiter gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung zum Sieden erhitzt und das entstandene Säurechlorid abdestilliert. Der Siedebereich lag bei 77-79°C. Das Produkt wurde mit ^{1}H-NMR analysiert. Es lag Propionsäurechlorid neben Spuren von Propionsäure vor.

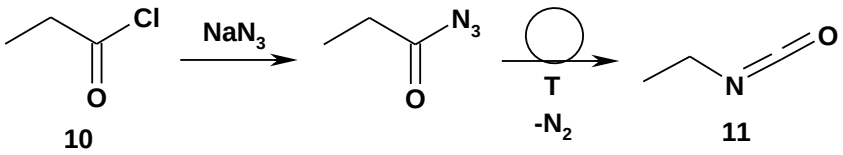
Ausbeute: 3,98 g (43,0 mmol) = 80% **10** M = 92,5 g/mol

Analytik:

NMR: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

δ(ppm) = 2,83 (q, 2H, *J* = 7,4); 1,16 (t, 3H, *J* = 7,4)

Herstellung von Ethylisocyanat



10 **11**

Ansatz:

Propionsäurechlorid (**10**) (92,5 g/mol)	3,18 g	34,4 mmol
Natriumazid (65,0 g/mol)	2,98 g	45,8 mmol (1,33 eq)

Durchführung:

Natriumazid wurde zerrieben und im Hochvakuum 24 Stunden lang getrocknet. Dann wurde die benötigte Menge eingewogen und unter Argon langsam Propionsäurechlorid (**10**) zugetropft. Danach wurde das Gemisch mit Hilfe eines Ölbades auf 70°C erhitzt und 4 Stunden lang gerührt. Dabei wurde das gebildete Ethylisocyanat kontinuierlich abdestilliert und in einem gekühlten Kolben aufgefangen. Das erhaltene Destillat wurde durch NMR analysiert. Das Ethylisocyanat war mit Spuren von Propionsäurechlorid verunreinigt.

Ausbeute: 897 mg (12,6 mmol) = 37% **11** M = 71,1 g/mol

Analytik:

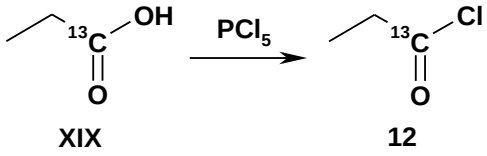
NMR: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

- δ(ppm) = 3,28 (q, 2H, *J* = 7,3); 1,22 (t, 3H, *J* = 7,3)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$):

- δ(ppm) = 122,1 (N=C=O); 38,1 (*α*-Ethyl); 17,0 (*β*-Ethyl)

Herstellung von 1-^{13}C-markiertem Propionsäurechlorid



XIX **12**

Ansatz:

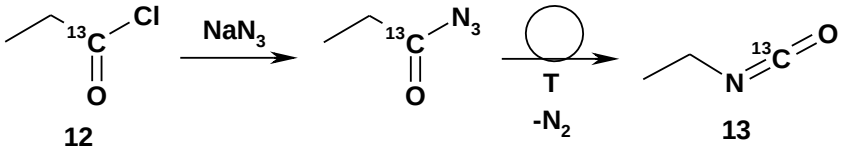
Propionsäure $^{13}C_1$ (**XIX**) (75,1 g/mol)	4,0 g	53,4 mmol
Phosphorpentachlorid (208,2 g/mol)	11,3 g	54,0 mmol (1 eq)

Durchführung:

PCl_5 wurde unter Wasserausschluss eingewogen und unter Argon-Atmosphäre mit einem Aceton / Trockeneisbad gekühlt. Dann wurde unter ständigem Rühren langsam Propionsäure zugegeben. Nach dem Zusetzen der Säure wurde das Kühlbad entfernt und eine Stunde lang bei Raumtemperatur weiter gerührt. Danach wurde das entstandene Propionsäurechlorid unter Argon-Atmosphäre abdestilliert. Das Destillat wurde 16 Stunden bei 4°C unter Argon gelagert und am nächsten Tag ohne Analyse für die Folgereaktion eingesetzt.

Ausbeute: Nicht bestimmt; Gesamtmenge an Produkt **12** wurde direkt für die Folgereaktion eingesetzt.

Herstellung von 1-^{13}C-markiertem Ethylisocyanat



12 **13**

Ansatz:

$^{13}C_1$-Propionsäurechlorid (**12**) (93,5 g/mol)	max 53,4 mmol	
Natriumazid (65,0 g/mol)	4,57 g	70,3 mmol (1,3 eq)

Durchführung:

NaN_3 wurde zu Pulver verrieben, eingewogen und 1 Stunde im Hochvakuum getrocknet. Dann wurde unter Argon das Säurechlorid **(12)** zugesetzt und unter ständigem Rühren auf 70°C erhitzt. Dabei reagierte das Säurechlorid mit dem Azid zu Ethylisocyanat, das kontinuierlich abdestilliert wurde. Das Destillat wurde in einem gekühlten Rundkolben aufgefangen und mittels NMR analysiert. Das ^{13}C-markierte Ethylisocyanat war mit Spuren von Propionsäurechlorid verunreinigt.

Ausbeute: 879 mg (12,4 mmol) = 23% **13** über beide Reaktionsschritte.

M = 72,1 g/mol

Analytik:

NMR: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

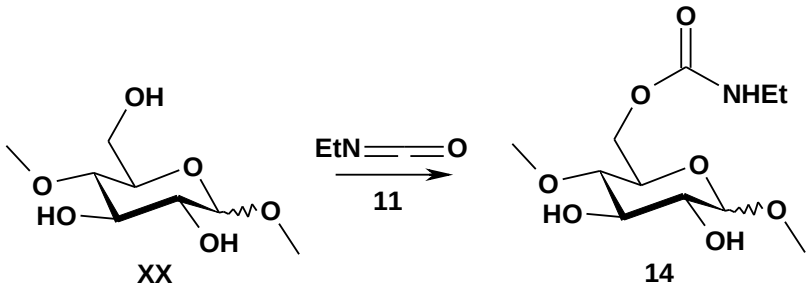
- δ(ppm) = 3,28 (q, 2H, *J* = 7,4); 1,22 (t, 3H, *J* = 7,4)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$):

- δ(ppm) = 122,1 (N=C=O); 38,1 (*α*-Ethyl); 17,1 (*β*-Ethyl)

Derivatisierung von Modellsubstanz / Cellulose

Umsetzung von 4-*O*-Methyl-methyl-*β*-D-glucopyranosid mit Ethylisocyanat



Ansatz:

4-*O*-Methyl-methyl-*β*-D-gluco-pyranosid (**XX**) (208,2 g/mol)	16,0 mg	0,077 mmol
Ethylisocyanat (**11**) (71,1 g/mol)	98,4 mg	1,38 mmol (18 eq)
Pyridin	2 ml	

Durchführung:

4-*O*-Methyl-methyl-*β*-D-glucopyranosid wurde in Pyridin gelöst und der Kolben mit Argon gespült. Dann wurden 6 Äquivalente Ethylisocyanat (**11**) zugesetzt und das Reaktionsgemisch 24 Stunden gerührt. Danach wurde mittels DC in DCM / MeOH = 10:1 der Umsatz kontrolliert und erneut 9 Äquivalente Ethylisocyanat zugesetzt. Nun wurde für weitere 20 Stunden gerührt. Nach erneuter DC-Kontrolle wurde das Gemisch einrotiert. Dabei wurde Toluol als Schleppmittel für Pyridin verwendet. Der feste Rückstand wurde schließlich säulenchromatographisch getrennt. Das Laufmittel war DCM / EtOH im Verhältnis 10:1. Es konnten vier Fraktionen getrennt werden, von denen eine als das an Position C-6 substituierte 4-*O*-Methyl-methyl-*β*-D-glucopyranosid identifiziert wurde.

Ausbeute: 10 mg (0,036 mmol) = 46,6% **14** M = 279,3 g/mol

Analytik:

DC: DCM / MeOH = 10:1; R_f = 0,19

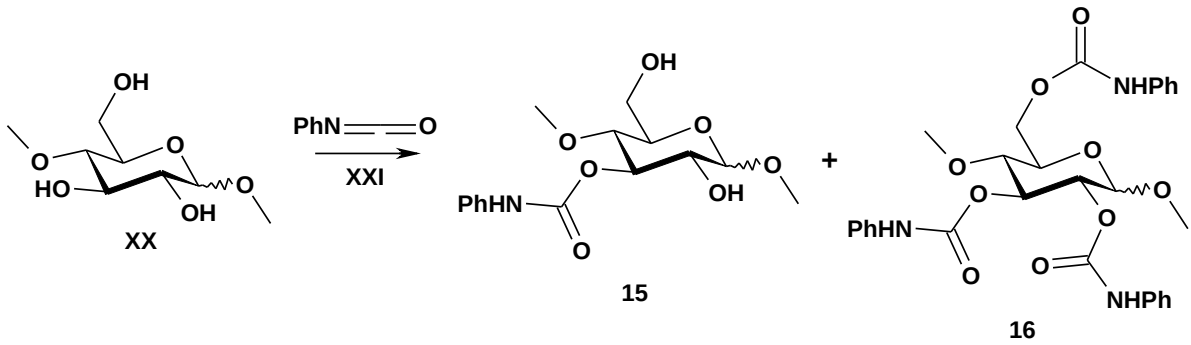
NMR: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

δ(ppm) = 4,80 (m, 1H, NH); 4,31 (d, 2H, *J* = 2,8, C-6); 4,17 (d, 1H, *J* = 7,5, C-1); 3,63 (dd, 1H, *J* = 9,1, *J* = 1,6, C-3); 3,55 (s, 3H, OMe); 3,54 (s, 3H, OMe); 3,42 (m, 1H, C-5); 3,37 (m, 1H, C-2); 3,22 (m, 2H, Ethyl), 3,17 (m, 1H, C-4); 1,13 (t, 3H, *J* = 7,2, Ethyl)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$):

. δ(ppm) = 156,0 (OCONH); 103,4 (C-1); 79,1 (C-4); 76,4 (C-3); 73,8 (C-5); 73,4 (C-2); 63,2 (C-6); 60,8 (OMe); 57,3 (OMe); 35,9 (*α*-Ethyl); 15,2 (*β*-Etyl)

Umsetzung von 4-*O*-Methyl-methyl-*β*-D-glucopyranosid mit Phenylisocyanat



Ansatz:

4-*O*-Methyl-methyl-*β*-D-gluco-pyranosid (**XX**) (208,2 g/mol)	40,2 mg	0,19 mmol
Phenylisocyanat (**XXI**) (119,1 g/mol)	138,0 mg	1,16 mmol (6,1 eq)
Pyridin	3 ml	

Durchführung:

4-*O*-Methyl-methyl-*β*-D-glucopyranosid wurde unter Wasserausschluss in Pyridin gelöst und der Kolben mit Argon gespült. Dann wurde Phenylisocyanat zugesetzt und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur gerührt. Nach 4 Tagen wurde der Ansatz mit einer DC in DCM / MeOH = 10:1 kontrolliert. Da kein Edukt mehr sichtbar war, wurde die Lösung mit Toluol als Schleppmittel einrotiert. Der feste Rückstand wurde durch LC getrennt. Das Laufmittel war eine Mischung aus DCM und EtOH im Verhältnis 10:1. Es wurden drei Fraktionen voneinander getrennt. Die erste Fraktion enthielt das an Position 2, 3 und 6 substituierte 4-*O*-Methyl-methyl-*β*-D-gluco-pyranosid. Die dritte Fraktion konnte als das an Position 3 substituierte Addukt identifiziert werden.

Ausbeute: 25 mg (0,08 mmol) = 40% **15** M = 327,3 g/mol

9 mg (0,016 mmol) = 8% **16** M = 565,6 g/mol

Analytik: 15

DC: DCM / MeOH = 10:1; R_f = 0,32

NMR: ^{13}C-NMR (DMSO-D_6):

. δ(ppm) = 153,9 (OCONH); 140,6, 129,7, 123,0, 119,4 (Phenyl); 102,2 (C-1); 78,9 (C-4); 76,0 (C-3); 73,7 (C-5); 73,0 (C-2); 63,7 (C-6); 60,4 (OMe); 57,0 (OMe)

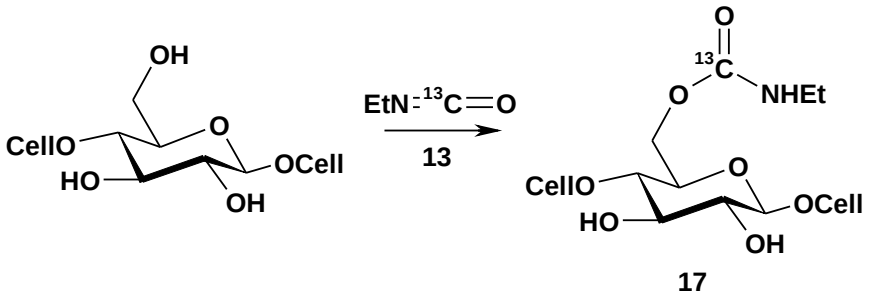
Analytik: 16

DC: DCM / MeOH = 10:1; R_f = 0,82

NMR: ^{13}C-NMR (DMSO-D_6):

. δ(ppm) = 153,9 (OCONH); 141,0, 130,0, 123,0, 119,4 (Phenyl); 102,0 (C-1); 79,1 (C-4); 75,8 (C-3); 73,5 (C-5); 72,8 (C-2); 63,9 (C-6); 60,7 (OMe); 57,4 (OMe)

Umsetzung von Cellulose mit 1-^{13}C-Ethylisocyanat



17

Ansatz:

Cellulose (BKZO3)	10 mg	
Ethylisocyanat $^{13}C_1$ (**13**) (72,1 g/mol)	94 mg	1,3 mmol
DMAc mit 9% LiCl	1 ml	

Durchführung:

Die Cellulose wurde über Nacht in 2 ml DMAc geschüttelt und danach das Lösungsmittel dekantiert. Dann wurden DMAc mit 9% LiCl und das markierte Ethylisocyanat (**13**) unter Argon zugesetzt. Nach 16 Tagen Schütteln bei Raumtemperatur wurde ein ^{13}C-NMR-Spektrum der Lösung aufgenommen. Das Spektrum zeigte neben den Signalen von DMAc und den schwachen Signalen der Cellulose ein deutliches Signal, das dem $^{13}C_1$-Carbanilat an Position C-6 der Cellulose (**17**) entspricht.

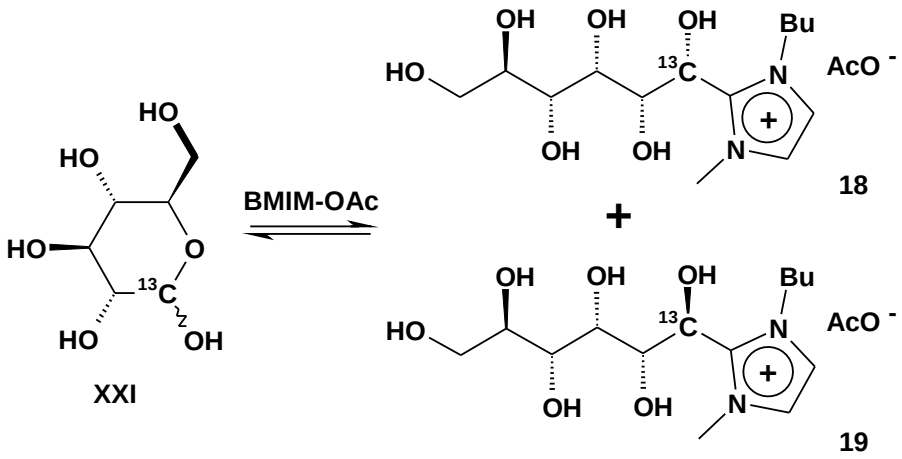
Analytik:

NMR: ^{13}C-NMR (DMAc):

. δ(ppm) = 158,5 (O^{13}CONH)

Reaktion von BMIM mit Glucose / Cellulose

Reaktion von BMIM-OAc mit 1-^{13}C-Glucose



Ansatz:

Glucose-$^{13}C_1$ (**XXI**) (181,2 g/mol)	12,1 mg	0,068 mmol
1-Buthyl-3-methylimidazolium-acetat (198,3 g/mol)	132,4 mg	0,677 mmol (10 eq)
Triethylamin (101,1 g/mol)	6,8 mg	0,068 mmol (1 eq)
DMSO-D_6		

Durchführung:

In einem NMR-Röhrchen wurde $^{13}C_1$-Glucose eingewogen, mit BMIM-OAc und Triethylamin versetzt und in DMSO-D_6 gelöst. Dann wurde ein ^{13}C-NMR-Spektrum des Gemisches gemessen. Danach wurde die Probe 14 Tage lang bei Raumtemperatur aufbewahrt und immer wieder geschüttelt. Nun wurde erneut ein ^{13}C-NMR-Spektrum aufgenommen, um den Reaktionsfortschritt zu überprüfen. Als Vergleichsprobe wurde $^{13}C_1$-Glucose mit BMIM-OAc, jedoch ohne Triethylamin eingewogen und in DMSO-d_6 gelöst. Diese Probe wurde ebenfalls sofort und nochmals nach 12 Tagen gemessen, um den Einfluss des Triethylamins zu bestimmen.

Analytik: BMIM-OAc

NMR: ^{1}H-NMR (DMSO-D_6):

δ(ppm) = 10,3 (s, 1H, Imidazol); 8,0 (s, 1H, Imidazol); 7,9 (s, 1H, Imidazol); 4,2 (t, 2H, *α*-Butyl); 3,9 (s, 3H, Me); 1,7 (m, 2H, *β*-Butyl); 1,6 (s, 3H, Acetat); 1,2 (m, 2H, *γ*-Butyl); 0,9 (t, 2H, *δ*-Butyl)

^{13}C-NMR (DMSO-D_6):

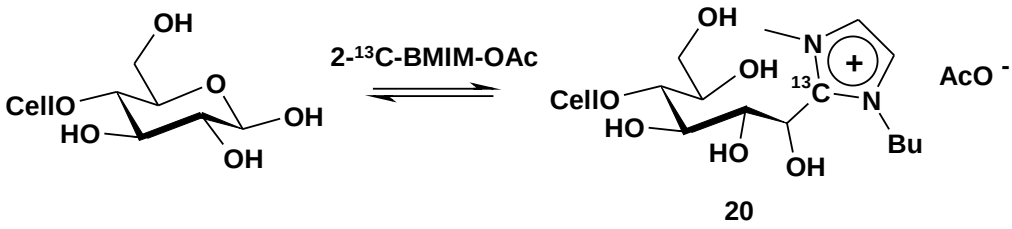
. δ(ppm) = 173,4 (COO, Acetat); 138,1 (C-2, Imidazol); 123,6 (C-5, Imidazol); 122,3 (C-4, Imidazol); 48,2 (*α*-Butyl); 35,4 (Me); 31,5 (*β*-Butyl); 26,2 (Me, Acetat); 18,8 (*δ*-Butyl); 13,2 (*δ*-Butyl)

Analytik: BMIM-OAc mit 1-^{13}C-Glucose

^{13}C-NMR (DMSO-D_6): zusätzlich zu den Signalen von BMIM-OAc waren folgende Signale zu finden:

. δ(ppm) = 98,0 (*α*-C-1, Gluc); 92,6 (*β*-C-1, Gluc) / 66,3 (*α*-C-1, Reaktionsprodukt (**18**)); 65,4 (*β*-C-1, Reaktionsprodukt(**19**))

Reaktion von 2-^{13}C-BMIM-OAc mit Cellulose



20

Ansatz:

Cellulose (Cotton Linters)	21,2 mg
1-Butyl-3-methylimidazolium-acetat (198,3 g/mol)	1,0 ml
2-^{13}C-1-Butyl-3-methylimidazolium-acetat (199,2 g/mol)	0,5 ml

Durchführung:

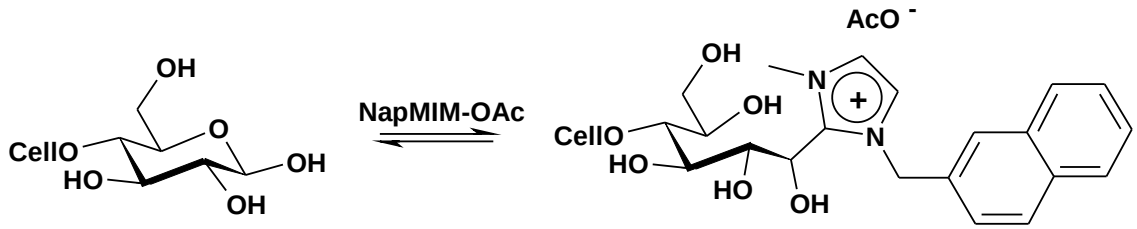
Der Zellstoff wurde eingewogen und in einer Mischung aus BMIM-OAc und 2-^{13}C-BMIM-OAc im Verhältnis 2:1 gelöst. Dann wurde die Lösung 28 Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Cellulose in MeOH ausgefällt und dreimal mit MeOH gewaschen. Schließlich wurde der Zellstoff in DMAc mit 9% LiCl gelöst und ein ^{13}C-NMR Spektrum der Lösung gemessen.

Analytik:

NMR: ^{13}C-NMR (DMAc)

. δ(ppm) = 177,2 (COO, Acetat); 136,7 (C-2, Imidazol-Reaktionsprodukt); 122,9 (C-5, Imidazol); 121,8 (C-4, Imidazol); 47,6 (*α*-Butyl); 34,8 (Me); 31,3 (*β*-Butyl); 23,3 (Me, Acetat); 18,1 (*γ*-Butyl); 12,3 (*δ*-Butyl)

Reaktion von BMIM- / NapMIM-OAc mit Cellulose



21

Ansatz:

a) Cellulose (BKZO3)	10,9 mg	10,3 mg
b) Cellulose (Solucell)	10,6 mg	10,1 mg
Butylmethylimidazolium acetat (198,3 g/mol)	2 ml	833 µl
Naphtylmethylimidazolium acetat (282,3 g/mol)	0 ml	167 µl

Durchführung:

Zwei unterschiedliche Zellstoffe wurden jeweils mit 2 ml BMIM-OAc oder 1 ml einer Mischung aus BMIM-OAc und NapMIM-OAc im Verhältnis 5:1 versetzt. Dann wurden die Proben vier Wochen lang bei Raumtemperatur gerührt, wobei es bis zu einer Woche dauerte, bis sich die Zellstoffe vollständig gelöst hatten. Danach wurden die Proben in MeOH gefällt und je dreimal mit MeOH gewaschen. Die gewaschenen Präzipitate wurden im GPC-Laufmittel gelöst und durch Spritzenfilter mit 45 µm Porendurchmesser filtriert. Die so erhaltenen, klaren Lösungen wurden mittels GPC analysiert. Es wurden jeweils 100 µl der Probelösung injiziert. Die mobile Phase war DMAc mit 0,9% LiCl bei 1,0 ml/Min Flussgeschwindigkeit. Bei der Analyse wurden Brechungsindex, Lichtstreuung und Fluoreszenz (bei λ_{ex} = 305 nm und λ_{em} = 360 nm) detektiert. Die erhaltenen Chromatogramme beweisen, dass sich das Addukt der Cellulose mit NapMIM (**21)** gebildet hat.

Literaturverzeichnis

01) Potthast A., Rosenau T., Kosma P., Analysis of oxidized functionalities in cellulose. (2006) Adv. Polym. Sci., 205, pp. 1-48

02) Röhrling J., Dissertation (2002) Universität für Bodenkultur, Wien

03) Röhrling J., Potthast A., Rosenau T., Lange T., Ebner G., Sixta H., Kosma P., A novel method for the determination of carbonyl groups in cellulosics by fluorescence labeling. 1. Method development. (2002) Biomacromolecules, 3, pp. 959-968

04) Röhrling J., Potthast A., Rosenau T., Lange T., Borgards A., Sixta H., Kosma P., A novel method for the determination of carbonyl groups in cellulosics by fluorescence labeling. 2. Validation and applications. (2002) Biomacromolecules, 3, pp. 969-975

05) Potthast A., Röhrling J., Rosenau T., Borgards A., Sixta H., Kosma P., A novel method for the determination of carbonyl groups in cellulosics by fluorescence labeling. 3. Monitoring oxidative processes. (2003) Biomacromolecules, 4 (3), pp. 743-749

06) Bohrn R., Potthast A., Schiehser S., Rosenau T., Sixta H., Kosma P., A novel method for the determination of carboxyl profiles in cellulosics by fluorescence labeling. Part I: Method development. (2006) Biomacromol., 7, pp. 1743-1750

07) Potthast A., Rosenau T., Buchner R., Röder T., Ebner G., Bruglachner H., Sixta H., Kosma P., The cellulose solvent system *N*,*N*-dimethylacetamide / lithium chloride revisited: the effect of water on physicochemical properties and chemical stability. (2002) Cellulose, 9, pp. 41-53

08) Potthast A., Rosenau T., Sartori J., Sixta H., Kosma P., Hydrolytic processes and condensation reactions in the cellulose solvent system *N*,*N*-dimethylacetamide / lithium chloride. Part 2: Degradation of cellulose. (2002) Polymer, 44 (1), pp. 7-17

09) Rosenau T., Potthast A., Hofinger A., Kosma P., Hydrolytic Processes and Condensation Reactions in the Cellulose Solvent System *N*,*N*-Dimethylacetamide / Lithium Chloride. Part I. (2001) Holzforschung, 55 (6), pp. 661-666

10) Chrapava S., Touraud D., Rosenau T., Potthast A., Kunz W., The investigation of the influence of water and temperature on the LiCl/DMAc/cellulose system. (2003) Phys. Chem. Chem. Phys., 5, pp. 1842-1847

11) Köhler S., Heinze T., New solvents for cellulose: Dimethylsulfoxide / ammonium fluorides. (2007) Macromolecule Biosci., 7, pp. 307-314

12) Okamoto Y., Yashima E., Manufacture of cellulose alkoxyarylcarbamate derivatives useful for separation of optical isomers. (1994) Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.

13) Henniges U., Kloser E., Patel A., Potthast A., Kosma P., Fischer M., Fischer K., Rosenau T., Studies on cellulose integrity in DMSO-containing carbanilation mixtures. (2007) Cellulose, 14, pp. 497-511

14) Personal communication STFI

15) Personal communication Antje Potthast

16) Zhu S., Wu Y., Chen Q., Yu Z., Wang C., Jin S., Dinga Y., Wuc G., Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review. (2006) Green Chem., 8, pp. 325–327

17) Swatloski R. P., Spear S. K., John D., Holbrey J. D., Rogers R. D. Dissolution of cellulose with ionic liquids. (2002) J. Am. Chem. Soc., 124, pp.4974–4975

18) Hermanutz F., Meister F., Uerdingen E., New developments in the manufacture of cellulose fibers with ionic liquids. (2006) Chem. Fiber Intl., 06, pp 342-343

19) Barthel S., Heinze T., Acylation and carbanilation of cellulose in ionic liquids. (2006) Green Chem., 8, pp 301-306

20) Aggarwal V. K., Emme I., Mereu A., Unexpected side reactions of imidazolium-based ionic liquids in the base-catalysed Baylis-Hillman reaction. (2002) Chem. Commun., pp. 1612-1612

21) Hsu J.-C., Yen Y.-H., Chu Y.-H., Baylis-Hillman reaction in [bdmim][PF_6] ionic liquid. (2004) Tetrahedron Lett., (45), pp. 4673-4676

22) Beyer H., Walter W., Lehrbuch der organischen Chemie, 24. Auflage (2004) S. Hirzle Verlag

23) Klemm D., Philipp B., Heinze T., Heinze U., Wagenknecht W., Comprehensive Cellulose Chemistry, Vol. 1 (1998) Wiley-VCH Verlag

24) Vittadini E., Dickinson L. C., Chinachoti P., ^{1}H and ^{2}H NMR mobility in cellulose. (2000) Carbohydr. Polymers, 46, pp. 49–57

25) Fengel D., Wegener G., Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions (1989) Walter de Gruyter Verlag

26) Langan P., Nishiyama Y., Chanzy H., A revised structure and hydrogen-bonding system in cellulose II from a neutron fiber diffraction analysis. (1999) J. Am. Chem. Soc., 121 (43), pp. 9940-9946

27) Fengel D., New findings on the fine structure of cellulose. (1993) Papier (Bingen, Germany), 47 (12), pp. 695-702

28) Atalla R. H., Vanderhart D. L., The role of solid state ^{13}C NMR spectroscopy in studies of the nature of native celluloses. (1999) Solid state nuclear magnetic resonance, 15 (1), pp. 1-19

29) Atalla R. H., VanderHart D. L., Native cellulose: a composite of two distinct crystalline forms. (1984) Science (Washington, DC, United States), 223 (4633), pp. 283-285

30) Sugiyama J., Vuong R., Chanzy H., Electron diffraction study on the two crystalline phases occurring in native cellulose from an algal cell wall. (1991) Macromolecules, 24 (14), pp. 4168-4175

31) Cuculo J. A., Aminuddin N., Hudson S. M., Wilson A. V., Cellulose (Direct Dissolution). (1996) Salamone J. C., (Ed.), Polymeric Materials Encyclopedia, Vol. 2/C, CRC Press, pp. 1029-1035

32) Dawsey T. R., McCormick C. L., The lithium chloride/dimethylacetamide solvent for cellulose: a literature review. (1990) J. of Macromol. Science, Reviews in Macromol. Chem. and Phys., C30 (3-4), pp. 405-440

33) Römpp Chemie Lexikon (1995) Georg Thieme Verlag

34) Johansson M. H., Samuelson O., Epimerization and degradation of 2-*O*-(4-*O*-methyl-*α*-D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylitol in alkaline medium. (1977) Carbohyd. Res., 54 (2), pp. 295-299

35) Thompson N. S., Kaustinen O. A., Ross R. J., Behavior of 4-*O*-methylglucurono-xylan at 170°C and different alkalinities. (1963) Tappi J., 46 (8), pp. 490-492

36) Buchert J., Teleman A., Harjunpaa V., Tenkanen M., Viikari L., Vuorinen T., Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine kraft pulp. (1995) Tappi Journal, 78 (11), pp. 125-30

37) Vuorinen T., Fagerstrom P., Buchert J., Tenkanen M., Teleman A., Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. (1999) J. of Pulp and Paper Science, 25 (5), pp. 155-162

38) Sixta H., Zellstoffherstellung unter Berücksichtigung umweltfreundlicher Aufschluss- und Bleichverfahren am Beispiel von Chemiezellstoffen, Habilitationsschrift (1995) technische Universität, Graz

39) Sjöström E., Wood Chemistry (1981) Academic Press

40) Solomon K. R., Chlorine in the bleaching of pulp and paper. (1996) Pure and Appl. Chem., 68 (9), pp. 1721-1730

41) Tappi Test Methods 1989-1999, (1998), Tappi Press

42) Nord S., Samuelson O., Simonson R., (1962) Svensk Papperstidn, 65, pp. 767

43) Lemeune S., Jameel H., Chang H.-M., Kadla J. F., Effects of ozone and chlorine dioxide on the chemical properties of cellulose fibers. (2004) J. of Appl. Polymer Science, 93 (3), pp. 1219-1223

44) Adorjan I., Jääskeläinen A., Vuorinen T., Synthesis and characterization of the hexenuronic acid model methyl 4-deoxy-*β*-L-threo-hex-4-enopyranosiduronic acid. (2006) Carb. Res., 341, pp. 2439-2443

45) Tot I., Krainz K., Potthast A., Suess U., Rosenau T., Comparative synthesis studies towards methyl and phenyl 4-deoxy-*β*-L-threo-hex-4-enopyranosiduronic acid as model compounds of hexenuronic acid moieties in hardwood pulps. (2008) Macromol. Symp., 262, pp. 182-189

46) Organikum, 22. Auflage (2004) Wiley-VCH-Verlag

47) Ollivier C., Renaud P., B-alkylcatecholboranes as a source of radicals for efficient conjugate additions to unsaturated ketons and aldehydes. (1999) Chem. Eur. J., 5, pp. 1468-1473

48) Azizi N., Saidi M. R., $LiClO_4$ Accelerated michael addition of amines to *α*,*β*-unsaturated olefins under solvent-free conditions. (2004) Tetrahedron, 60, pp. 383-387

49) Varala R., Sreelatha N., Adapa S. R., Ceric ammonium nitrate catalyzed Aza-Michael addition of aliphatic amines to *α*,*β*-unsaturated carbonyl compounds and nitriles in water. (2006) Synlett, pp. 1549-1553

50) Witiak D. T., Cazer F. D., A convenient synthesis of ethyl-^{14}C-isocyanate. (1975) J. of labelled compounds, 11, pp. 605-607

Lebenslauf

Gerald Ebner

Geburtsdatum:	16 September 1974
Geburtsort:	St. Pölten, Österreich
Staatsbürgerschaft:	Österreich
Familienstand:	ledig
Adress:	Friesstraße 384/1/15, A - 3040 Neulengbach
E-mail:	e0125861@student.tuwien.ac.at / gerald.ebner@boku.ac.at

Ausbildung

Schulbildung

1981 - 1985	Volksschule, Maria Anzbach
1985 - 1989	Hauptschule, Neulengbach
1989 - 1990	Bundes-Oberstufenrealgymnasium, St. Pölten

Berufsausbildung

1990 – 1994	Lehrausbildung zum Chemielaboranten, Universität für Bodenkultur, Wien
1995 – 1997	Werkmeisterschule für Berufstätige für technische Chemie
1997 – 2000	Höhere Lehranstalt für Berufstätige für Chemie (Ausbildungsschwerpunkt: Biochemie und biochemische Technologie) Matura am 15. 06. 2000

Präsenzdienst 04 - 12 1994

Berufstätigkeit

1995 – 1998	Österreichisches Institut für Hämoderivate
1998 – 2001	Christian-Doppler-Labor für Zellstoffreaktivität, Universität für Bodenkultur, Wien

Studium

seit 2001	Technische Chemie, Technische Universität, Wien

Publikationen

Ebner G., Schiehser S., Potthast A., Rosenau T., Side reaction of cellulose with common 1-alkyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids. Tetrahedron Lett., in press

Ebner G., Hofinger A., Brecker L., Rosenau T., On the alleged „irregularities“ in APT spectra of imidazolium-based ionic liquids. Cellulose, DOI 10.1007/s10570-008-9236-2

Rosenau T., Netscher T., Ebner G., Kosma P., Facile synthesis of *α*,*ω*-bis(5-*γ*-tocopheryl)alkanes. (2005) Synlett, 2, pp. 243-246

Rosenau T., Ebner G., Stanger A., Perl S., Nuri L., From a theoretical concept to biochemical reactions: Strain-induced bond localization (SIBL) in oxidation of vitamin E. (2004) Chemistry - A European Journal, 11 (1), 280-287

Röhrling J., Potthast A., Rosenau T., Lange T., Ebner G., Sixta H., Kosma P., A novel method for the determination of carbonyl groups in cellulosics by fluorescence labelling. 1. Method development. (2002) Biomacromolecules, 3 (5), 959-968

Rosenau T., Potthast A., Ebner G., Hofinger A., Kosma P., On a Novel Chromanone-Naphthalenetrione Rearrangement Related to Vitamin E. (2002) Organic Letters, 4 (8), 1257-1258

Potthast A., Rosenau T., Buchner R., Röder T., Ebner G., Bruglachner H., Sixta H., Kosma P., The cellulose solvent system *N*,*N*-dimethylacetamide/lithium chloride revisited: The effect of water on physicochemical properties and chemical stability. (2002) Cellulose, 9 (1), 41-53

Rosenau T., Potthast A., Ebner G., Kosma P., Deoxygenation of amine oxides by in situ-generated formic pivalic anhydride. (1999) Synlett, 5, 623-625