

Institut für Chemie  
Arbeitskreis für Angewandte Polymerforschung

---

Gewinnung phenolischer Komponenten aus dem  
Birkenstamm als Rohstoffquelle für die Synthese eines  
neuen substituierten Phenylmethacrylats und dessen  
Polymerisation

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

„doctor rerum naturalium“

(Dr. rer. nat.)

in der Wissenschaftsdisziplin Polymerchemie

eingereicht an der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Potsdam

von

**David Strunk**

Gutachter:

1. Prof. Dr. Veronika Strehmel
2. Prof. Dr. André Laschewsky
3. Prof. Dr. Dr. h. c. Rolf Hempelmann

**Tag der mündlichen Prüfung: 19.03.2018**

Online veröffentlicht auf dem  
Publikationsserver der Universität Potsdam:  
URN urn:nbn:de:kobv:517-opus4-409227  
<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-409227>

## Eigenständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Die Arbeit wurde bisher an keiner anderen Hochschule zur Begutachtung eingereicht.

Potsdam, den 04.09.2017

---

David Strunk

*“You’re never wrong to do the right thing.”*

*Mark Twain*

*Für Gabriele und Nora Philine*



# Inhaltsverzeichnis

<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b> .....	<b>IV</b>
<b>1 EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN</b> .....	<b>2</b>
2.1 Lignocellulose .....	2
2.2 Aufschluss von Lignocellulose.....	4
2.3 Ionische Flüssigkeiten .....	8
2.4 Lösen von Lignocellulose in ionischen Flüssigkeiten.....	10
<b>3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b> .....	<b>12</b>
3.1 Vorbereitung von Innenholz und Rinde der Hängebirke .....	12
3.2 Ausgewählte ionische Flüssigkeiten.....	13
3.3 Die in Methanol unlösliche Fraktion von Innenholz und Rinde.....	14
3.3.1 Lösen von Innenholz in 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid .....	14
3.3.2 Extraktion von Holz und Rinde mit weiteren ionischen Flüssigkeiten .....	18
3.3.2.1 Löslicher Anteil .....	18
3.3.2.2 Extraktion mit Ethylacetat .....	20
3.3.2.3 Abtrennen der Cellulose.....	22
3.3.2.4 Alkalilösliche Bestandteile .....	22
3.3.2.5 Strategien zur Abtrennung der Hemicellulose .....	23
3.3.2.6 Separierung in Hemicellulose und Lignin.....	25
3.3.2.7 Analyse des Lignins .....	26
3.4 Die in Methanol lösliche Fraktion der Birkenrinde.....	33
3.4.1 Abtrennen aliphatischer Bestandteile.....	34
3.4.2 Isolierung von Diarylheptanoiden Weg 1 .....	38
3.4.3 Isolierung von Diarylheptanoiden Weg 2 .....	44
3.4.4 Isolierung von Diarylheptanoiden Weg 3 .....	50
3.4.5 Gewinnung von 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on .....	57
3.4.5.1 Spaltung des in Diethylether unlöslichen Teils des methanolischen Extraktes der Rinde .....	57
3.4.5.2 Retroaldolreaktion von 5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanon in Natronlauge .....	59
3.4.5.3 Gewinnung von 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on .....	60
3.5 Synthese und radikalische Polymerisation von 4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat .....	62
3.5.1 Synthese und Reinigung von 4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat.....	62
3.5.2 Polymerisation von 4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat mit AIBN .....	63
3.5.3 Polymerisation von 4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat mit enzymatischem Initiatorsystem.....	65

<b>4</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>69</b>
<b>5</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b> .....	<b>73</b>
5.1	Methoden.....	73
5.2	Chemikalien.....	75
5.3	Synthesevorschriften.....	76
5.3.1	Allgemeine Anmerkung zur Umkristallisation verwendeter ionischen Flüssigkeiten.....	76
5.3.2	Synthese von 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (BMImCl).....	76
5.3.3	Synthese von 1-Butyl-3-methylimidazoliumacetat (BMImAcO).....	77
5.3.4	Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtosylat (EMImTsO).....	78
5.3.5	Synthese von Ethylmesytal (EtOMs).....	78
5.3.6	Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliummesylat (EMImMsO).....	79
5.4	Vorbereitung eines Birkenbaumstammes für Extraktionsversuche.....	80
5.4.1	Zerkleinern und Trocknen von Innenholz und Rinde.....	80
5.4.2	Extraktion von Innenholz und Rinde mit Methanol.....	80
5.4.3	Probenteilung.....	81
5.4.4	Siebanalyse des Holzes und der Rinde.....	81
5.5	Untersuchungen des in Methanol unlöslichen Rückstandes des Innenholzes und der Rinde.....	81
5.5.1	Einfluss von Wasser auf die Löslichkeit von Innenholz in BMImCl.....	81
5.5.2	Einfluss der Zeit auf die Löslichkeit von Innenholz in BMImCl.....	81
5.5.3	Katalytisches Lösen von Innenholz in BMImCl / AlCl <sub>3</sub> bei Normaldruck.....	82
5.5.4	Katalytisches Lösen von Innenholz in BMImCl / AlCl <sub>3</sub> mit Destillation.....	82
5.5.5	Extraktionen mit ionischen Flüssigkeiten und Trennen der gelösten Bestandteile.....	83
5.5.6	Acetylierung von extrahiertem Lignin.....	85
5.6	Untersuchung der in Methanol löslichen Fraktion der Rinde.....	86
5.6.1	Löslichkeit des methanolischen Extraktes der Rinde R-Me(L) in organischen Lösungsmitteln.....	86
5.6.2	Soxhlet-Extraktion von methanolischem Extrakt der Rinde R-Me(L) mit Diethylether.....	86
5.6.3	Acetylierung des Diethylether unlöslichen Rückstandes R-Me(L)-DEE(U).....	86
5.6.4	Untersuchung des in Diethylether löslichen Extrakts R-Me(L)-DEE(L) – Weg 1.....	86
5.6.4.1	Säulenchromatographische Trennung des Extrakts R-Me(L)-DEE(L).....	86
5.6.4.2	Säulenchromatographische Trennung von Fraktion R-Me(L)-DEE(L)-S4 mit Diethylether.....	87
5.6.5	Untersuchung des in Diethylether löslichen Extrakts R-Me(L)-DEE(L) – Weg 2.....	88
5.6.5.1	Soxhlet-Extraktion des Diethylether-Extraktes R-Me(L)-DEE(L) mit Wasser.....	88
5.6.5.2	Lösen des Wasser-Extraktes aus 5.6.5.1 in Wasser, Extraktion mit Diethylether.....	88
5.6.5.3	Säulenchromatographische Trennung des Extraktes aus 5.6.5.2.....	89
5.6.6	Untersuchung des in Diethylether unlöslichen Rückstandes R-Me(L)-DEE(U) – Weg 3.....	90
5.6.6.1	Extraktion des in Diethylether unlöslichen Rückstandes R-Me(L)-DEE(U) mit Wasser.....	90
5.6.6.2	Säulenchromatographische Auftrennung der Diarylheptanoide aus 5.6.6.1.....	90
5.6.7	Gewinnung von 4-(4-Hydroxyphenyl)-butan-3-on aus R-Me(L)-DEE(U).....	91
5.6.7.1	Spaltung des in Diethylether unlöslichen Rückstandes R-Me(L)-DEE(U) mit NaOH.....	91
5.6.7.2	Gewinnung von 4-(4-Hydroxyphenyl)-butan-3-on.....	93
5.6.7.3	Retroaldolreaktion von 5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanon.....	94
5.7	Synthese und Polymerisation von 4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat (ObpMA).....	95
5.7.1	Synthese von 4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat.....	95
5.7.2	Typische Prozedur zur radikalischen Polymerisation eines Monomers in Masse.....	96
5.7.3	Typische Prozedur zur radikalischen Polymerisation eines Monomers in Lösung.....	96
5.7.4	Typische Prozedur zur enzymatisch initiierten radikalischen Polymerisation eines Monomers.....	98
<b>6</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>99</b>

<b>7</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>110</b>
7.1	Weitere NMR-Spektren .....	110
7.1.1	Ionische Flüssigkeiten .....	110
7.1.2	Versuche mit dem in Methanol unlöslichen Extrakt der Rinde R-Me(U) .....	111
7.1.3	Versuche mit dem in Methanol löslichen Extrakt der Rinde R-Me(L) .....	120
7.1.3.1	Lösungsmittelscreening .....	120
7.1.3.2	Die in Diethylether unlösliche Fraktion R-Me(L)-DEE(U) .....	122
7.1.3.3	Die in Diethylether lösliche Fraktion R-Me(L)-DEE(L) .....	123
7.1.3.4	Weg 1: Säulenchromatographische Trennung von R-Me(L)-DEE(L) .....	124
7.1.3.5	Weg 2: Extraktion von R-Me(L)-DEE(L) mit Wasser .....	129
7.1.3.6	Weg 3: Extraktion von R-Me(L)-DEE(U) mit Wasser .....	133
7.1.3.7	Spaltung von R-Me(L)-DEE(U) mit NaOH .....	137
7.1.3.8	Gewinnung von 4-(4-Hydroxyphenyl)-butan-3-on .....	140
7.1.4	Versuche mit 4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat .....	141
7.1.4.1	4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat (ObpMA) .....	141
7.1.4.2	Poly(4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat) (PObpMA) .....	142
7.2	Weitere FTIR-Spektren .....	144
7.2.1	Gefällte Holzbestandteile .....	144
7.2.2	Extrahiertes Lignin des Innenholzes und der Rinde .....	144
7.2.3	Acetyliertes Lignin des Innenholzes und der Rinde .....	145
7.2.4	Fraktion R-Me(L)-DEE(L)-S4-S3 (5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanon) .....	147
7.2.5	4-(4-Hydroxyphenyl)-butan-3-on .....	148
7.2.6	4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat .....	148
7.2.7	Methacrylsäureanhydrid .....	148
7.2.8	Poly(4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat) .....	149
7.3	Weitere GC-MS-Spektren .....	150
7.4	Weitere Diagramme .....	151
7.5	Lichtbilder .....	155

# Abkürzungsverzeichnis

## Nomenklatur der Produkte

(L)	lösliche Fraktion
(U)	unlöslicher Rückstand oder unlöslicher Niederschlag
Ac	Extraktion mit Aceton / Wasser (9 : 1, v/v)
AcO	Acetyliert mit Essigsäureanhydrid / Pyridin
DEE	Extraktion mit Diethylether
EE	Extraktion mit Essigsäureethylester
H	Innenholz (Holz)
HCl	Neutralisation mit Salzsäure
IL120	Extraktion mit einer ionischen Flüssigkeit bei 120 °C
Me	Soxhlet-Extraktion mit Methanol
NaOH	Lösen / Extraktion mit Natronlauge
R	Rinde
S	Säulenchromatographische Auftrennung, die folgende Zahl gibt die Fraktion an
THF	Extraktion mit THF
W	Fällung / Extraktion mit Wasser
W100	Soxhlet-Extraktion mit Wasser
W30	Extraktion mit Wasser bei 30 °C

**Beispiel:** R-Me(U)-IL120(L)-W(L)-EE(L)

Rinde, mit Methanol extrahiert, unlöslicher Rückstand, mit einer ionischen Flüssigkeit bei 120°C extrahiert, löslicher Anteil in Wasser gegeben, wasserlöslicher Anteil mit Ethylacetat extrahiert, Ethylacetat verdampft und das Extrakt getrocknet

## Probenliste Kapitel 3.3 (einzelne Schritte)

**H/R** Holz bzw. Rinde

H/R-**Me(U)** unlöslicher Rückstand nach Soxhlet-Extraktion mit Methanol

H/R-Me(U)-**IL(L)** Extrakt aus Extraktion mit ionischer Flüssigkeit, in ionischer Flüssigkeit gelöst

H/R-Me(U)-IL(L)-**W(L)** in Wasser löslicher Teil (nach Fällung mit Wasser)

H/R-Me(U)-IL(L)-W(L)-**EE(L)** Extrakt nach Extraktion mit Ethylacetat

H/R-Me(U)-IL(L)-**W(U)** gefällter Teil nach Zugabe von Wasser

H/R-Me(U)-IL(L)-W(U)-**NaOH(L)** in Natronlauge 0,1 M gelöster Extrakt

H/R-Me(U)-IL(L)-W(U)-NaOH(L)-**HCl(U)** mit Salzsäure 0,2 M gefälltes Produkt

H/R-Me(U)-IL(L)-W(U)-NaOH(L)-HCl(U)-**Ac(L)** in Aceton / Wasser (9:1, v/v) löslicher Extrakt

H/R-Me(U)-IL(L)-W(U)-NaOH(L)-HCl(U)-Ac(L)-**AcO** acetyliertes Produkt  
H/R-Me(U)-IL(L)-W(U)-NaOH(L)-HCl(U)-Ac(L)-AcO-**THF(L)** Extrakt nach Extraktion mit THF  
H/R-Me(U)-IL(L)-W(U)-NaOH(L)-HCl(U)-**Ac(U)** in Aceton / Wasser (9:1, v/v) unlöslicher  
Rückstand  
H/R-Me(U)-**IL(U)** unlöslicher Rückstand nach Extraktion mit ionischer Flüssigkeit

### **Probenliste Kapitel 3.4 (einzelne Schritte)**

**H/R** Holz bzw. Rinde

H/R-**Me(L)** Extrakt nach Soxhlet-Extraktion mit Methnaol

H/R-Me(L)-**DEE(L)** Extrakt nach Soxhlet-Extraktion mit Diethylether

H/R-Me(L)-DEE(L)-**S4** vierte Säulenfraktion (CHCl<sub>3</sub> / Methanol (9:1, v/v))

H/R-Me(L)-DEE(L)-S4-**S2** zweite Säulenfraktion (Diethylether)

H/R-Me(L)-DEE(L)-S4-**S3** dritte Säulenfraktion (Diethylether)

H/R-Me(L)-DEE(L)-**W100(L)** Extrakt nach Soxhlet-Extraktion mit Wasser

H/R-Me(L)-DEE(L)-W100(L)-**W(L)-DEE(L)** Diethylether-Extrakt aus wässriger Lösung

H/R-Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)-**S2** zweite Säulenfraktion (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, 9:1, v/v)

H/R-Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)-**S3** dritte Säulenfraktion (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, 9:1, v/v)

H/R-Me(L)-**DEE(U)** unlöslicher Rückstand nach Soxhlet-Extraktion mit Diethylether

H/R-Me(L)-DEE(U)-**W(L)-DEE(L)** lösen in Wasser; Diethylether-Extrakt aus wässriger Lösung

H/R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-**S5** fünfte Säulenfraktion (CH<sub>3</sub>Cl/MeOH, 9:1, v/v)

H/R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-**S9** neunte Säulenfraktion (CH<sub>3</sub>Cl/MeOH, 9:1, v/v)

H/R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-**S11** elfte Säulenfraktion (CH<sub>3</sub>Cl/MeOH, 9:1, v/v)

H/R-Me(L)-DEE(U)-**W30(L)-DEE(L)** lösen in Wasser (30 °C); Diethylether-Extrakt

H/R-Me(L)-DEE(U)-**NaOH-HCl-DEE(L)** lösen in NaOH; Neutralisation; Diethylether-Extrakt

### **Allgemein**

\$	US-Dollar
°C	Grad Celsius
µg	Mikrogramm
bzw.	Beziehungsweise
cm	Zentimeter
d.h.	das heißt
DP	Polymerisationsgrad
engl.	englisch
et al.	und andere
g	Gramm

Gew.-%	Gewichtsprozent
ggf.	gegebenfalls
h	Stunden
HSAB-Konzept	Konzept der „harten und weichen Säuren und Basen“ (hard and soft acids and bases)
IL	ionische Flüssigkeit (ionic liquid)
K	Kelvin
kg	Kilogramm
Lit.	Literatur
M	molare Masse
mbar	Millibar
mg	Milligramm
MJ	Megajoule
$M_n$	Zahlenmittel der molaren Masse
$M_w$	Massenmittel der molaren Masse
PDI	Polydispersitätsindex
ppm	Gewichtsanteil als parts per million
s.	siehe
s.o.	siehe oben
Sek.	Sekunden
sog.	sogenannt
$T_b$	Siedepunkt
Temp.	Temperatur
$T_g$	Glasübergangstemperatur
$T_m$	Schmelzpunkt
u.v.a.m.	uns viele[s] andere mehr
v/v	Volumenverhältnis
VZ	Verhältniszahl
z.B.	zum Beispiel

### **Chemikalien und Substanzen**

$Ac_2O$	Essigsäureanhydrid
$Ag_2SO_4$	Silbersulfat
$AgBF_4$	Silbertetrafluorborat
$AgNO_2$	Silbernitrit
$AgNO_3$	Silbernitrat

AgOAc	Silberacetat
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
AlCl <sub>3</sub>	Aluminiumtrichlorid
BMImAcO	1-Butyl-3-methylimidazoliumacetat
BMImCl	1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid
BzMA	Benzylmethacrylat
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
CoCl <sub>2</sub>	Cobalt(II)Chlorid
CrCl <sub>2</sub>	Chrom(II)chlorid
CrCl <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Chrom(III)chlorid
CuCl <sub>2</sub>	Kupfer(II)chlorid
CuSO <sub>4</sub>	Kupfer(II)sulfat
dest. Wasser	destilliertes Wasser
DMAc	Dimethylacetamid
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMI	1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon
DMSO	Dimethylsulfoxid
EMImI	1-Ethyl-3-methylimidazoliumiodid
EMImMsO	1-Ethyl-3-methylimidazoliummethansulfonat
EMImTsO	1-Ethyl-3-methylimidazoliumtoluolsulfonat
EtOMs	Methansulfonsäureethylester (bzw. Ethylmesylat)
FeCl <sub>3</sub>	Eisen(III)chlorid
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Wasserstoffperoxid
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Phosphorsäure
HCl	Salzsäure
Hk	Himbeerketon
HMF	Hydroxymethylfurfural
HRP	Meerrettichperoxidase (engl. horseradish peroxidase)
IL	ionische Flüssigkeit (engl. ionic liquid)
KCl	Kaliumchlorid
LiCl	Lithiumchlorid
LiClO <sub>4</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	Lithiumperchlorat Trihydrat
LiSCN · 2 H <sub>2</sub> O	Lithiumthiocyanat Dihydrat
Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Mangan(II)nitrat
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Distickstofftetroxid

NaOH	Natriumhydroxid
NMMO	N-Methylmorpholin-N-oxid
Obp	4-(3-Oxobutyl)-phenol
ObpMA	4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat
PBzMA	Poly(benzylmethacrylat)
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PObpMA	Poly(4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat)
PS	Polystyrol
Py	Pyridin
RTIL	ionische Flüssigkeiten, welche bei Raumtemperatur flüssig sind (room-temperature ionic liquids)
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
THF	Tetrahydrofuran
VE-Wasser	vollentsalztes Wasser aus Umkehrosiose

### **Spektroskopie und Substanzcharakterisierung**

d	Dublett (NMR-Spektroskopie)
ESI-MS	Ionenspray-Ionisation gekoppelt mit einem Massenspektrometer
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie gekoppelt mit einem Massenspektrometer
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl. high performance liquid chromatography)
m	Multipllett (NMR-Spektroskopie)
$n_D^{25}$	Brechungsindex bei 25 °C
NMR	Kernspinresonanz(spektroskopie)
q	Quartett (NMR-Spektroskopie)
qui	Quintett (NMR-Spektroskopie)
s	Singulett (NMR-Spektroskopie)
sx	Sextett (NMR-Spektroskopie)
t	Triplett (NMR-Spektroskopie)

# 1 Einleitung

## Motivation

In unserer modernen Gesellschaft sind chemische Erzeugnisse wie Kraftstoffe (zur Energiegewinnung und Fortbewegung) und synthetische Produkte (Werkstoffe aus Polymeren, Detergenzien, Lacke, Klebstoffe und pharmazeutische Erzeugnisse u.v.a.m) nicht mehr wegzudenken.<sup>[1-4]</sup> Als Basis hierfür dienen derzeit hauptsächlich fossile Rohstoffe wie Naphtha, Erdgas und Kohle.<sup>[5-8]</sup> Es ist unumstritten, dass die fossilen Rohstoffe zu einem gewissen Zeitpunkt aufgebraucht sein werden.<sup>[9]</sup> Um der Verknappung entgegenzuwirken, werden heute viele Bemühungen unternommen, Rohstoffe aus erneuerbaren Quellen zu erschließen.<sup>[10-12]</sup> Die teilweise Substitution von Dieselkraftstoff durch Rapsölmethylester und Benzin durch Ethanol, welcher aus Fermentation gewonnen wurde, sind Beispiele für Alternativen zu herkömmlichen Brennstoffen.<sup>[1,13]</sup> Im Gegensatz zu den fossilen Rohstoffen sind pflanzliche Bestandteile hochfunktionalisiert und enthalten große Mengen des Elements Sauerstoff, was wiederum bei thermischer Belastung schnell zu unerwünschten Reaktionen führt und z.B. direktes Cracking wenig effizient macht.<sup>[14,15]</sup> Viele Substanzen aus pflanzlicher Herkunft sind zugleich für den Menschen ungiftig. Es scheint somit sinnvoll, Wege zu suchen, diese natürlichen Substanzen zu isolieren und direkt zur Herstellung neuer Produkte wie beispielsweise neuer Kunststoffe einzusetzen.

Abgesehen von den zur chemischen Rohstoffgewinnung gezielt angebauten Nutzpflanzen fallen jährlich zusätzlich große Mengen an ungenutzten pflanzlichen Biomassen aus Land- und Forstwirtschaft an. Beispielsweise produziert eine Papiermühle, welche boreale Birke nutzt, durchschnittlich 40 Tonnen Birkenrinde pro Tag.<sup>[16,17]</sup> Holz und Baumrinde enthalten einen vergleichsweise hohen Anteil an aromatischen Bestandteilen, dienen derzeit jedoch hauptsächlich als billiger Brennstoff (Rinde: 5 bis 7 \$ · Tonne<sup>-1</sup> bei 7 bis 11 MJ · kg<sup>-1</sup>).<sup>[17]</sup> Im Vergleich zur stofflichen Nutzung des Lignins aus dem Innenholz gibt es wenig Bemühungen, Rohstoffe aus der Baumrinde zu gewinnen.

## Zielsetzung

Bei der vorliegenden Arbeit geht es insbesondere um die Fragestellung, wie aromatische Bestandteile aus Holzabfällen wie Innenholz und Rinde gewonnen werden können und ob darunter Bestandteile sind, aus welchen ggf. nach Modifikation ein neues Polymer hergestellt werden kann. Als Ausgangsmaterial diene hierbei ein Teil eines Baumstamms der Hängebirke (*Betula Pendula*) (Foto im Anhang: Abbildung 120).

Es ist bekannt, dass einige ionische Flüssigkeiten zum Lösen von Holz genutzt werden können.<sup>[18-27]</sup> Über die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten zur Extraktion von aromatischen Bestandteilen aus der Rinde ist hingegen bislang wenig bekannt.<sup>[28]</sup> Ebenso ist bislang kein direkter Vergleich zur Extraktion von Innenholz und Rinde mit ionischen Flüssigkeiten in der Literatur zu finden.

Ein erster Aspekt der vorliegenden Arbeit besteht daher darin, die Nutzung von ausgewählten ionischen Flüssigkeiten für die Extraktion von Innenholz und Rinde zu untersuchen. Der Fokus liegt hierbei auf der quantitativen Untersuchung der Löslichkeit von Innenholz und Rinde in ausgewählten ionischen Flüssigkeiten, der Isolierung von Lignin aus Innenholz und Rinde sowie dem Vergleich des isolierbaren Lignins, insbesondere unter dem Aspekt der molaren Massen. Ein zweiter Aspekt dieser Arbeit ist die Isolierung mindestens einer phenolischen Substanz aus dem Baumstamm der Birke für die Monomersynthese.<sup>[29,30]</sup> Der dritte Aspekt dieser Arbeit ist die Synthese eines neuen substituierten Phenylmethacrylats aus einer aus dem Birkenstamm isolierbaren phenolischen Substanz und dessen Polymerisation.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Lignocellulose

Biomassen werden im Allgemeinen als Stoffmassen verstanden, welche von Lebewesen stammen. Es gibt jedoch derzeit keine einheitliche Definition für diese Begrifflichkeit. Ein Bereich der pflanzlichen Biomassen ist die Lignocellulose. Sie ist in verholzten Pflanzen enthalten und besteht aus Cellulose, Hemicellulose, Lignin und geringen Mengen anderer extrahierbarer Bestandteile.<sup>[31]</sup> Cellulose ist ein Hauptbestandteil pflanzlicher Zellwände. Es handelt sich hierbei um ein lineares Polymer, welches aus  $\beta$ -1,4-glycosidisch verknüpften Glucoseeinheiten aufgebaut ist (Abbildung 1).

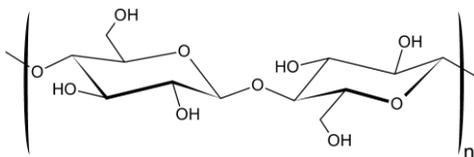


Abbildung 1: Struktur der Cellulose

Als Wiederholungseinheit kann die Cellobioseeinheit angesehen werden, welche wiederum aus zwei  $\beta$ -1,4-glycosidisch verknüpften Glucoseeinheiten besteht. Die Unlöslichkeit in Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln ist unter anderem auf starke Wasserstoffbrückenbindungen der Cellulosekette zurückzuführen.

Bei der Hemicellulose handelt es sich um ein Gemisch aus Polysacchariden.<sup>[32]</sup> In der Natur sind hierbei Xylane am weitesten verbreitet. Die Hauptketten der Xylane sind ebenfalls linear aufgebaut und bestehen aus 1,4-verknüpften Xyloseeinheiten (Abbildung 2).<sup>[33]</sup>

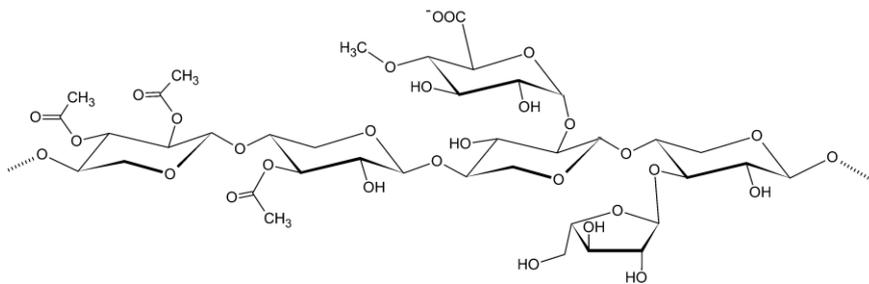


Abbildung 2: Mögliche Struktureinheit der Hemicellulose

An der Hauptkette können lineare Polysaccharide aus verschiedenen Zuckermolekülen sowie Acetyl-, Glucensäure-, Ferulasäure- und p-Cumarsäuregruppen angeknüpft und auch Lignin kovalent verbunden sein.<sup>[34]</sup> Im Gegensatz zur Cellulose ist die Hemicellulose amorph jedoch ebenfalls unlöslich in Wasser.

Lignin ist in den Zellwänden von Pflanzen eingelagert und entsteht mit der Zeit beim Verholzen einer Pflanze. Es ist ein relativ starres Füllmaterial um die sonst biegsamen Cellulosefasern. Lignin ist ein dreidimensional vernetztes amorphes hydrophobes Biopolymer. Der Aufbau ist sehr uneinheitlich. Als Hauptmonomere sind Cumaryl-, Coniferyl- und Sinapylalkohol zu sehen (Abbildung 3).

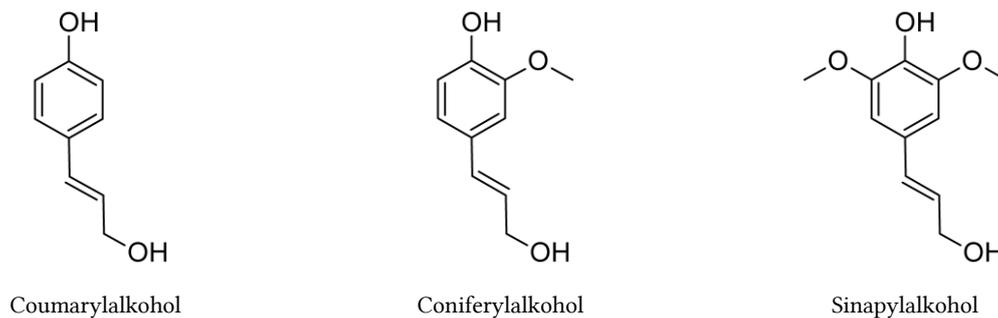


Abbildung 3: Monomere des Lignins

Diese Monomere sind im Lignin durch enzymatisch katalysierte radikalische Addition insbesondere der phenolischen OH-Gruppe z.B. an die Doppelbindungen weiterer Moleküle polymerisiert.

Die Baumrinde enthält neben Cellulose, Hemicellulose und Lignin zusätzlich Suberin.<sup>[35]</sup> Suberin ist ein natürlicher Polyester, der hauptsächlich aus bifunktionalen Fettsäuren, Glycerin und phenolischen Säuren aufgebaut ist.<sup>[36]</sup> In der äußeren Rinde von Bäumen sind 20 bis 50 Gew.-% Suberin enthalten.<sup>[37]</sup> Auch in Wurzeln ist es enthalten. Suberin wird hauptsächlich aus Kork gewonnen, welcher wiederum zu 30-50 Gew.-% aus Suberin besteht.<sup>[38]</sup> Auch die Rinde der Hänge-Birke (*Betula pendula*) besteht zu 40-50% aus Suberin.<sup>[38]</sup> Zudem enthält die äußere Rinde der Hänge-Birken bis zu 40 % extrahierbare Bestandteile, 9 % Lignin, 4 % Hemicellulose, 2 % Cellulose.<sup>[39]</sup>

Die chemische Zusammensetzung von Hölzern und Pflanzen kann sehr unterschiedlich sein. So ist das meiste Lignin in Weichhölzern zu finden, wohingegen Gräser weniger Lignin enthalten (Tabelle 1). Weichhölzer enthalten grundsätzlich mehr Lignin als Harthölzer.<sup>[40]</sup>

Tabelle 1: Cellulose- und Ligninanteil in ausgewählten Biomassen (Gew.-%) <sup>[31]</sup>

Biomasse	Lignin / %	Cellulose / %	Hemicellulose / %
Weichholz	27–30	35–40	25–30
Hartholz	20–25	45–50	20–25
Weizenstroh	15–20	33–40	20–25
Rutenhirse	5–20	30–50	10–40

## 2.2 Aufschluss von Lignocellulose

Um die einzelnen chemischen Bestandteile einer Pflanze verwerten zu können, müssen diese zunächst voneinander getrennt werden. Das wiederum stellt eine Herausforderung dar, da Cellulose, Hemicellulose und Lignin in einem Zellverbund eng miteinander verbunden und somit nicht ohne weiteres für Extraktionen und Modifikationen zugänglich sind. Oft ist das Ziel, Lignin aus dem Pflanzenmaterial zu entfernen, da es bei der weiteren Verarbeitung der Cellulose bzw. Hemicellulose (z.B. durch Fermentation) stört. Ein anderer Ansatz ist es, Lignin gezielt zu gewinnen, um anschließend aromatische Substanzen zu erzeugen oder es für andere Anwendungen direkt oder nach Modifikation einzusetzen.

Grundsätzlich gibt es physikalische, biologische und chemische Wege, um die Pflanzenbestandteile zugänglich zu machen. Beim physikalischen Aufschluss geht es darum, Pflanzenbestandteile voneinander zu trennen, ohne sie chemisch zu verändern. So lässt sich z.B. Lignin mittels Dampfdruckaufschluss (engl. steam explosion) mit einer Ethanol-Wasser-Mischung aus Weizenstroh extrahieren.<sup>[41]</sup> Auch durch Mahlen z.B. mit einer Kugelmühle oder Ultraschallirritation können Zellen zerstört und so chemisch besser zugänglich gemacht werden. Als biologischer Aufschluss ist z.B. die Fermentation von Biomassen zu Ethanol und Biogas zu nennen.<sup>[42,43]</sup> Ein chemischer Aufschluss kommt unter anderem bei der Zellstoffgewinnung zum Tragen. Hierbei geht es darum, Lignin und Hemicellulose von der Cellulose abzutrennen. Das technisch wichtigste Verfahren zur Herstellung von Zellstoffen ist das Sulfatverfahren, das auch Kraft-Prozess genannt wird. Das Holz wird hierbei mit Natronlauge und Natriumsulfid versetzt. Nach etwa 2 Stunden bei 170 °C ist das sogenannte Kraft-Lignin in der Lauge gelöst und kann so abgetrennt werden. Im Sulfitverfahren wird das Holz mit schwefliger Säure oder Calciumhydrogensulfit-Lösung behandelt. Hierdurch wird das Lignin sulfoniert und nach Neutralisation wasserlöslich.

Cellulose wird hauptsächlich zu Zellstoffen wie Papier verarbeitet. Es sind einige Substanzen und Substanzmischungen bekannt, welche Cellulose lösen können (Tabelle 2). Auch einige ionische Flüssigkeiten wie z.B. 1-Butyl-3-methylimidazoliumacetat sind zudem in der Lage, Cellulose zu lösen.

Tabelle 2: Beispiele für Substanzen und Mischungen, welche Cellulose lösen

1	N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO)	[44]
2	NaOH / Harnstoff	[44]
3	LiCl / DMF	[44]
4	N,N-Dimethylacetamid (DMAc) / LiCl	[45], [46]
5	DMSO / Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF)	[45], [46]
6	N,N-Dimethylformamid (DMF) / N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[45], [46]
7	LiClO <sub>4</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	[45]
8	LiSCN · 2 H <sub>2</sub> O	[45]
9	DMSO / Paraformaldehyd	[46]
10	Dimethylimidazolidinon (DMI) / LiCl	[46]
11	N-Methylpyrrolidin / LiCl	[46]
12	Schweizers Reagens (Cuoxam, Cupram, Cuam) [Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](OH) <sub>2</sub>	[47]
13	Cadmiummethyldiaminhydroxid (Cadoxen)	[47]
14	Kupferethyldiaminhydroxid (Cuen, CED, Cuprien)	[47]
15	Eisen-Natriumtartrat Komplex [Fe(C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> Na <sub>6</sub> ]	[47]
16	Cooxene (Co(CH <sub>2</sub> [NH <sub>2</sub> ]-CH <sub>2</sub> [NH <sub>2</sub> ]) <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> )	[47]
17	Nioxene (Ni(CH <sub>2</sub> [NH <sub>2</sub> ]-CH <sub>2</sub> [NH <sub>2</sub> ]) <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> )	[47]
18	Zincoxene Zn(CH <sub>2</sub> [NH <sub>2</sub> ]-CH <sub>2</sub> [NH <sub>2</sub> ]) <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> )	[47]

Aus Cellulose kann im Viskoseverfahren eine Kunstfaser (Viskose) hergestellt werden.<sup>[48]</sup> Hierbei wird die Cellulose durch Xanthogenierungsreaktion mit Schwefelkohlenstoff und Natronlauge modifiziert und bildet in verdünnter Natronlauge eine viskose Lösung. In einem Säurespinnbad findet die Rückspaltung statt und es werden Cellulosefasern erhalten. Eine Alternative zum Viskoseverfahren stellt der Lyocell-Prozess dar.<sup>[49]</sup> Hier wird N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) als Lösungsmittel für Cellulose verwendet und die Faser in NMMO/Wasser ausgefällt. Da NMMO ein Oxidationsmittel ist, führt dies u.a. bei der Kunstfaserherstellung zu Nebenreaktionen.<sup>[50]</sup> Durch saure Zersetzung von Cellulose, Glucose oder Fructose kann Hydroxymethylfurfural (HMF) hergestellt werden.<sup>[42,51,52]</sup> Als Katalysator zur direkten Konvertierung von Cellulose in HMF eignen sich Lewis-Säuren wie CuCl<sub>2</sub>, CrCl<sub>2</sub><sup>[53]</sup> sowie CrCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O und AlCl<sub>3</sub><sup>[54]</sup>.

Hemicellulose kann teilweise mit heißem Wasser aus pflanzlichem Material wie Ahorn oder auch Gerstenstroh extrahiert und durch Zugabe von Ethanol wieder ausgefällt werden.<sup>[55,56]</sup> In Analogie zur HMF-Synthese lässt sich aus dem Xylan der Hemicellulose Furfural herstellen. AlCl<sub>3</sub> und FeCl<sub>3</sub> sind als Katalysatoren zur Synthese von Furfural aus Xylose, Xylan und Lignocellulose gut geeignet.<sup>[57,58]</sup> Kurze Verweilzeiten (z.B. 10 Sek.) bei hoher Temperatur (z.B. 170 °C) wirken sich hierbei vorteilhaft auf die Ausbeute aus.<sup>[59]</sup> HMF und Furfural können auch direkt aus verschiedenen Pflanzenmaterialien hergestellt werden.<sup>[57-60]</sup> Als Katalysator hierfür sind grundsätzlich starke Säuren wie HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> geeignet.

Lignin fällt bei der Papierherstellung in großer Menge an, dient hierbei jedoch hauptsächlich als Brennstoff. Das Kraft-Lignin ist löslich in Lauge und in organischen Lösungsmitteln, Lignosulfonat aus dem Sulfit-Verfahren ist bei neutralem und basischen pH-Wert löslich in

Wasser und unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Beide Lignin-Typen enthalten herstellungsbedingt Schwefel. Es gibt zahlreiche weitere Verfahren zur Extraktion von Lignin aus Holz. Um eine relativ niedermolekulare und schwefelarme Ligninqualität zu erhalten, eignet sich das Organosolv-Verfahren. Hierbei wird Holz in einem organischen Lösungsmittel (z.B. Ethanol) oder einer Mischung aus organischem Lösungsmittel und Wasser im Autoklaven erhitzt. Alternativ kann hierbei auch Ameisensäure als Extraktionsmittel eingesetzt werden.<sup>[61]</sup> Das extrahierte Lignin kann z.B. durch Zugabe von Wasser aus dem organischen Lösungsmittel (z.B. Ethanol) ausgefällt werden.

Die Struktur des Lignins ist stark abhängig von der Pflanzen- bzw. Holzart und unterscheidet sich auch anhand der Herkunft der Pflanze.<sup>[62]</sup> Die  $\beta$ -O-4 nimmt beim Lignin in Pflanzen den größten Anteil ein (Abbildung 4). Im Birkenlignin sind dies 60 %.<sup>[40,63]</sup> Darüber hinaus sind noch zahlreiche weitere Bindungstypen bekannt. Lignin liegt nicht separat vor, sondern ist u.a. über Arabiose oder Galactose-Einheiten mit Hemicellulose kovalent verbunden.

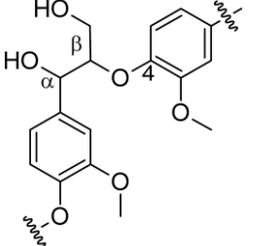
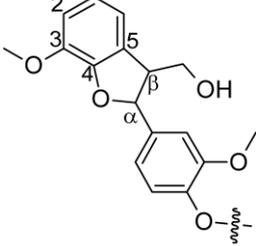
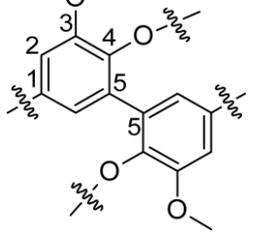
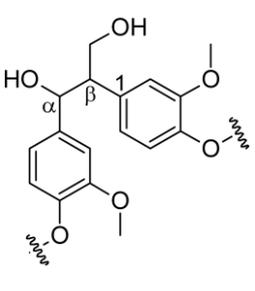
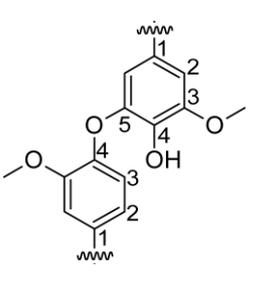
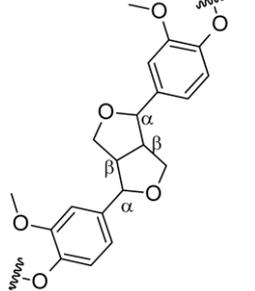
			
Verbindungstyp	$\beta$ -O-4	$\beta$ -5 ( $\alpha$ -O-4)	5-5
Anteil pro 100 C <sub>9</sub> -Einheiten	60 <sup>[40,63]</sup>	6 <sup>[40]</sup> ; 6-8 <sup>[63]</sup>	9 <sup>[40]</sup> ; 4,5 <sup>[63]</sup>
			
Verbindungstyp	$\beta$ -1	4-O-5	$\beta$ - $\beta$
Anteil pro 100 C <sub>9</sub> -Einheiten	7 <sup>[40]</sup>	6,5 <sup>[40,63]</sup>	3 <sup>[40]</sup>

Abbildung 4: Ausgewählte Bindungstypen im Birkenlignin <sup>[40,63]</sup>

Es gibt verschiedene Arten zur Modifikation von Lignin.<sup>[64]</sup> So können durch Oxidation Hydroxygruppen zu Aldehyden und Carbonsäuren umgewandelt werden, durch Dehydratisierung werden Enol-Ether gebildet. Weitere Möglichkeiten stellen die Veresterung der Hydroxygruppen des Lignins mit Carbonsäuren dar. Tragen die zur Modifizierung des Lignins eingesetzten Carbonsäuren weitere funktionelle Gruppen (z.B. Doppelbindungen), so kann das modifizierte Lignin durch Copolymerisation mit anderen Monomeren in die resultierenden Polymere eingebaut werden.<sup>[65]</sup>

## Spaltung des Lignins

Um Chemikalien aus Lignin zu gewinnen, müssen dessen Bindungen gespalten werden. Hierzu gibt es zahlreiche Untersuchungen an Modellsubstanzen.<sup>[43,46,66]</sup> Obwohl mit Modellsubstanzen oft gute Ausbeuten erzielt werden, sind die Wege oft nicht auf Lignin übertragbar. Der Grund hierfür ist dessen komplexe Struktur.

Die Hauptkette des Lignins ist überwiegend über die  $\beta$ -O-4-Bindung verknüpft.<sup>[40]</sup> Sie macht je nach Art und Herkunft des Lignins zwischen 45 und 70 % der Bindungen im Lignin aus. Die Bindungsdissoziationsenthalpie dieser Bindung (Abbildung 4) ist mit  $290 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  relativ klein.<sup>[67]</sup> Isoliert betrachtet ist diese Bindung unter katalytischen Bedingungen relativ leicht spaltbar. Schwerer spaltbar sind die C-C Bindungen des Lignins (Abbildung 4), über welche das Lignin folglich auch vernetzt ist.

Lignin kann bei 700 bis 1000 °C pyrolytisch vergast werden, um so z.B. nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren aus dem so gewonnenen Synthesegas ( $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$ ) Chemikalien herzustellen.<sup>[40,68]</sup> Bei Temperaturen zwischen 450 und 550 °C lassen sich unter anderem aromatische Monomere wie Phenole, Guajacole, Syringole, Kresole, Brenzcatechine sowie komplexe Phenole gewinnen (Abbildung 5). Phenole wurden auch bei 300 °C aus Lignin gewonnen, indem es in THF im Autoclaven auf 300 °C erwärmt wurde.<sup>[69]</sup>

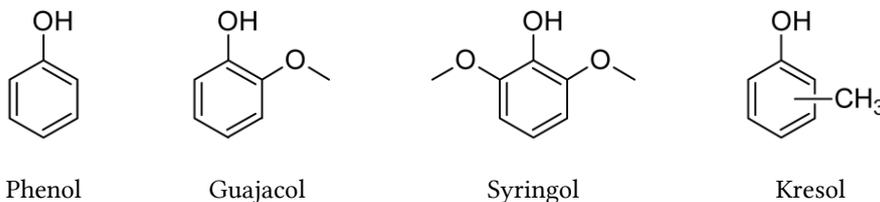


Abbildung 5: Einige der aromatischen Pyrolyseprodukte des Lignins bei Temperaturen zwischen 450 und 550 °C <sup>[68]</sup>

Ein weiterer Ansatz ist es, die Bausteine des Lignins direkt aufzuschließen und zu nutzen. Oxidativ lässt sich Lignin mit Metalloxiden oder Nitrobenzol spalten.<sup>[66,70,71]</sup> Hierbei werden auch aliphatische Verbindungen oxidativ gespalten. Als Hauptprodukte fallen Vanillin, Syringaldehyd und p-Hydroxybenzaldehyd an (Abbildung 6).<sup>[62,72-74]</sup>



Abbildung 6: Typische Hauptprodukte aus oxidativer Spaltung des Lignins <sup>[62,72]</sup>

Mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Oxidationsmittel wurden unter Metallionenkatalyse nur geringe Ausbeuten erzielt.<sup>[75]</sup> Die elektrochemische Spaltung von Lignin läuft unter milden Bedingungen und ohne die Zugabe eines Katalysators ab und ist daher grundsätzlich als eine preiswerte und umweltfreundliche Methode anzusehen.<sup>[76–79]</sup> Aufgrund geringer Raum-Zeit-Ausbeute ist eine technische Anwendung jedoch derzeit nicht sinnvoll. Auch eine Spaltung des Lignins durch Pilze ist möglich.<sup>[80]</sup> Dieser Prozess dauert jedoch mehrere Wochen und ist daher ebenfalls unwirtschaftlich.

Bei allen weiteren Aufschlussmethoden (basisch, sauer oder mit Metallionen katalysiert sowie reduktiv) werden hauptsächlich die Sauerstoffbrücken des Lignins gespalten.<sup>[81,82]</sup> Die basischen und sauren sowie reduktiven Aufschlüsse von Ligninen werden üblicherweise bei 200 bis 380 °C im Autoklaven durchgeführt. Alternativ zu gasförmigem Wasserstoff wird z.B. Ameisensäure mit Platin<sup>[83,84]</sup> oder Nickel in Gegenwart von Alkohol<sup>[85,86]</sup> als Reduktionsmittel eingesetzt. Bei allen Verfahren liegen die Ausbeuten niedermolekularer Bestandteile, wie z.B. Phenolderivate, jedoch unter 10 %.<sup>[82–92]</sup> Die bei saurer Spaltung der  $\beta$ -O-4-Bindung entstehenden p-Hydroxyphenylpropanone werden in der Literatur oft nach ihrem Entdecker als „Hibbert’s Ketone“ bezeichnet.<sup>[93,94]</sup> Der Mechanismus hierzu verläuft nach Dehydratisierung über Enol-Ether, welche nach Ether-Spaltung die Ketone bilden.<sup>[95]</sup> Insbesondere für die Extraktion und das Lösen von Biomassen haben ionische Flüssigkeiten an Bedeutung gewonnen.<sup>[46,96]</sup>

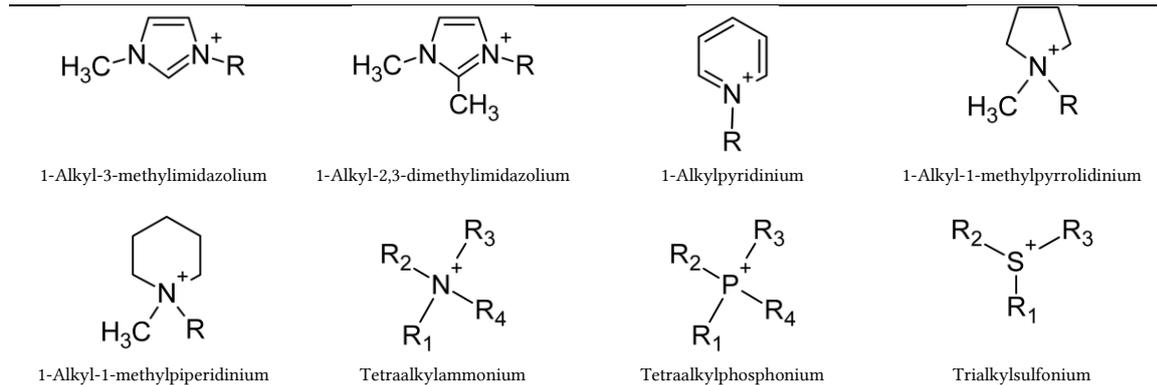
### 2.3 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (IL, engl. ionic liquids) sind Salze, deren Schmelzpunkte unterhalb von 100 °C liegen.<sup>[97]</sup> Aus historischer Sicht war Walden der erste, der im Jahre 1914 verschiedene Ammoniumnitrate hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit untersuchte und das Ethylammoniumnitrat als ein bei Raumtemperatur flüssiges Salz beschrieb.<sup>[98]</sup> Diese erste Generation von ionischen Flüssigkeiten, welche auch protische ionische Flüssigkeiten genannt werden, sind schlicht die Salze aus der Neutralisationsreaktion einer starken Lewis-Base (meist Alkylamine) mit einer starken Brønsted-Säure.

Durch Alkylierung von Aminen, Phosphinen bzw. Sulfiden können quartäre Ammonium- bzw. Tetraalkylphosphonium- und Trialkylsulfonium-Kationen hergestellt werden (Abbildung 7-A). Die quartären Ammoniumverbindungen zählen zu den am meisten verbreiteten Kationen bei ionischen Flüssigkeiten. Generell wird die Alkylierung mit Chloralkanen, Bromalkanen und Iodalkanen durchgeführt, wobei die Alkylierungsgeschwindigkeit in der Reihenfolge Cl < Br < I zunimmt.<sup>[99]</sup> Fluoride können auf diese Weise nicht hergestellt werden.

Im Jahre 1992 beschrieben Wilkens und Zaworotko die Metathesereaktion von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumiodid (EMImI) mit verschiedenen Silbersalzen (AgNO<sub>3</sub>, AgNO<sub>2</sub>, AgBF<sub>4</sub>, AgOAc und Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Sie erhielten auf diese Weise bislang unbekannte Dialkylimidazoliumbasierte ionische Flüssigkeiten.<sup>[100]</sup> Durch die Anionenmetathese können eine Vielzahl weiterer ionischer Flüssigkeiten hergestellt werden (Abbildung 7-B).

A



B

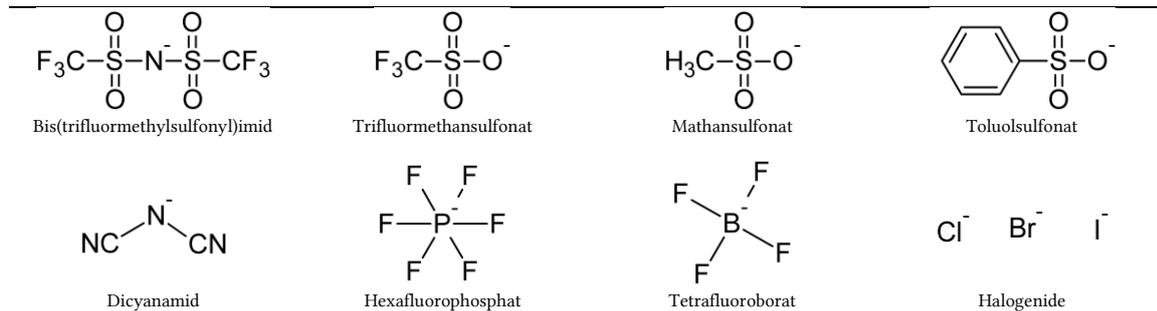


Abbildung 7: Beispiele für Kationen (A) und Anionen (B) von ionischen Flüssigkeiten

Abhängig von den Lösungseigenschaften der resultierenden ionischen Flüssigkeit gibt es unterschiedliche Strategien zu deren Herstellung und Reinigung. Wasserunlösliche ionische Flüssigkeiten können durch die Zugabe der korrespondierenden freien Säure zu einer Mischung aus wasserlöslicher ionischer Flüssigkeit und Wasser hergestellt und ggf. mit Methylenechlorid ausgeschüttelt werden.<sup>[101]</sup> Sind sowohl die Edukte also auch die resultierende ionische Flüssigkeit wasserlöslich, so kann das Halogenid der ionischen Flüssigkeit gegen ein anderes Anion ausgetauscht werden, indem z.B. das Natrium-, Kalium-, oder Silbersalz des einzufügenden Anions eingesetzt wird und das resultierende Alkali- bzw. Silberhalogenid durch Ausfällen aus dem Lösungsmittel abgetrennt wird.<sup>[102,103]</sup> Ein Teil des Alkali- bzw. Silbersalzes lässt sich über diesen Herstellungsweg eventuell nicht abtrennen. Diese Fremdionen können einen Einfluss auf die Eigenschaften der ionischen Flüssigkeit haben.<sup>[104]</sup>

Durch die zahlreichen Kombinationsmöglichkeiten geeigneter Anionen und Kationen, welche auf eine Anzahl von  $10^{18}$  geschätzt wird, kann ein weiter Bereich von physikalischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten gezielt eingestellt werden, wie z.B. Polarität, Hydrophilie, Hydrophobie, Dichte und Viskosität, weshalb ionische Flüssigkeiten in der Literatur auch als Designer-Solvents bezeichnet werden.<sup>[105–107]</sup>

Da ionische Flüssigkeiten einen vernachlässigbar kleinen Dampfdruck aufweisen, können sie selber nicht destillativ gereinigt werden.<sup>[99,108]</sup> Es ist daher ratsam, die Ausgangsmaterialien vor der Synthese zu reinigen. Ferner empfiehlt es sich, die ionischen Flüssigkeiten unter Inertgasatmosphäre in einem dunklen Gefäß zu lagern. Dennoch können im Produkt

Verunreinigungen wie Ausgangsmaterialien und Nebenprodukte enthalten sein. Strategien zur Reinigung sind das Abdestillieren flüchtiger Verbindungen unter vermindertem Druck, die Extraktion von Verunreinigungen und die Umkristallisation (bei kristallisierbaren ionischen Flüssigkeiten).

Bei der Quaternisierung wie auch bei Anwesenheit von Luftsauerstoff ist bei vielen ionischen Flüssigkeiten eine Gelbfärbung zu beobachten. Die Konzentration der färbenden Verunreinigungen ist extrem klein und kann z.B. nicht mit der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie detektiert werden. Cammarata et al. schlagen die Verwendung von Aktivkohle und Säulenchromatographie zur vollständigen Entfärbung der ionischen Flüssigkeit vor.<sup>[109]</sup> In Wasser unlösliche ionische Flüssigkeiten können in Methylenchlorid gelöst und mit Wasser gewaschen werden, um farblose Produkte zu erhalten.<sup>[110]</sup>

Es gibt zahlreiche Anwendungsfelder für ionischen Flüssigkeiten.<sup>[111]</sup> Aufgrund des vernachlässigbar kleinen Dampfdrucks von ionischen Flüssigkeiten werden diese als „grüne“ Alternative für flüchtige organische Lösungsmittel gesehen.<sup>[112–118]</sup> Mit einem Schmelzpunkt unterhalb der Raumtemperatur sind die sog. Room-Temperature Ionic Liquids (RTIL) hierbei von besonderem Interesse.<sup>[118,119]</sup> Weitere Anwendungsfelder sind der Einsatz als Elektrolyt in Batterien und Brennstoffzellen, Lagermedium für toxische Gase, Gasabsorptionsmittel (insbesondere für  $\text{CO}_2$ ), Katalysator, Schmierstoff und Extraktionsmittel.<sup>[107,120–128]</sup>

## 2.4 Lösen von Lignocellulose in ionischen Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten haben für die Verarbeitung von Biomassen großes Interesse errungen. Eine Reihe von ionischen Flüssigkeiten, typischerweise mit 1,3-Dialkylimidazolium-Kation, sind in der Lage, Cellulose<sup>[129–133]</sup>, Lignin<sup>[19,129,134]</sup> und sogar ganze Biomassen wie z.B. Stroh<sup>[135,136]</sup> und Holz<sup>[18–27]</sup> vollständig zu lösen. Hierdurch sind verschiedene Anwendungen möglich. Bei der enzymatischen Hydrolyse von Lignocellulose wirken sich Lignin und die Kristallinität der Cellulose negativ auf die Hydrolysegeschwindigkeit aus. Durch das Lösen von Holz in 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat und anschließendem Ausfällen wird eine Reduzierung der Kristallinität der Cellulose beobachtet<sup>[23]</sup> und sie kann daher anschließend besser enzymatisch gespalten werden.<sup>[19]</sup> Das gleiche Verhalten wird auch beim Aufschluss von Maisstroh beobachtet<sup>[137]</sup>: Schon durch Quellen in 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat wird ein Teil des Lignins extrahiert, die Kristallinität der Cellulose herabgesetzt und hierdurch die Hydrolysegeschwindigkeit bei enzymatischer Hydrolyse gesteigert. Cholin-basierte ionische Flüssigkeiten eignen sich zur selektiven Extraktion von Lignin, da Cellulose in ihnen unlöslich ist.<sup>[25,26,138]</sup> Auch protische ionische Flüssigkeiten eignen sich zur Extraktion von Lignin aus Biomassen.<sup>[21,24]</sup>

Da Cellulose in Wasser und auch in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, verhalten sich diese als Antisolvent, so dass die Cellulose hiermit aus ionischen Flüssigkeiten ausgefällt werden kann. Die Toleranz gegenüber diesen Lösungsmitteln, d.h. wie viel Antisolvent zugegeben werden kann, bis die Cellulose ausfällt, ist sehr unterschiedlich.

Dimethylsulfoxid (DMSO) eignet sich vergleichsweise gut, um die ionische Flüssigkeit zu verdünnen, ohne dass Cellulose ausfällt. Dies kann beispielsweise dazu genutzt werden, um das Gemisch aus ionischer Flüssigkeit (wie 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid oder 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat), DMSO-d<sub>6</sub> und gelöstem Holz (Gewichtsanteil: 20 : 3 : 1) mittels NMR-Spektroskopie zu untersuchen.<sup>[139,140]</sup>

Die Lösung von Lignocellulose in ionischen Flüssigkeiten ist aufgrund des gelösten Lignins oft sehr dunkel gefärbt und erschwert die Beurteilung, ob die Biomasse tatsächlich vollständig gelöst ist oder ob noch ungelöste Partikel neben der Lösung vorliegen. Gleiches gilt bei der Verdünnung mit einem Antisolvent. Zur Klärung dieser Frage hat sich der Einsatz eines Durchlichtmikroskops bewährt.<sup>[134]</sup>

Auch zur Extraktion von Rinde sind ionische Flüssigkeiten grundsätzlich geeignet.<sup>[38]</sup> Ferreira et al. extrahierten mit Cholinhexanoat die Birkenrinde und untersuchten diese mit der GC-MS-Spektroskopie. Sie fanden Suberin (6,3 Gew.-%), aromatische Monomere (0,01 Gew.-%) und aliphatische Substanzen (0,25 Gew.-%).<sup>[28]</sup> Nach Hydrolyse des Suberins wurden in der Summe 0,91 Gew.-% aromatische Bestandteile, darunter trans-Ferulasäure (0,88 Gew.-%), Vanillin, Vanillinsäure und cis-Ferulasäure, sowie 12,6 Gew.-% aliphatische Bestandteile gefunden.

Aufgrund der guten Löslichkeit von Lignin in Dialkylimidazolium basierten ionischen Flüssigkeiten ist auch deren Einsatz als Lösungsmittel für die Spaltung von Lignin von Interesse.<sup>[66,141,142]</sup> Zakzeski et al. fanden eine hohe Löslichkeit von Sauerstoff in 1-Ethyl-3-methylimidazoliumdiethylphosphat und schlugen daher diese ionische Flüssigkeit als Medium zur übergangsmetallkatalysierten Oxidation (insbesondere mit CoCl<sub>2</sub>) des Lignins mit Sauerstoff vor.<sup>[143]</sup>

Liu et al. fanden die typischen Oxidationsprodukte des Lignins (Vanillin, Syringaldehyd und p-Hydroxybenzaldehyd) in guter Ausbeute nach Oxidation des Lignins mit Sauerstoff bei 175 °C in Dimethylphosphat-basierten ionischen Flüssigkeiten und CuSO<sub>4</sub>.<sup>[144]</sup> Zur Gewinnung von niedermolekularen Bestandteilen aus Lignin ist Wasserstoffperoxid auch in ionischen Flüssigkeiten weniger geeignet, es wird lediglich eine Reduzierung der Molmasse des Lignins beobachtet.<sup>[145]</sup> Stärk et al. untersuchten verschiedene Metallsalze in Kombination mit ionischen Flüssigkeiten zur oxidativen Spaltung von Lignin mit Sauerstoff.<sup>[141]</sup> In ihrem Screening fanden sie, dass die Kombination von Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtriflat zur oxidativen Spaltung von Lignin bei 100 °C am besten geeignet war, und fanden eine relativ hohe Ausbeute von 2,6-Dimethoxy-1,4-benzochinon.<sup>[146]</sup>

Die Spaltung der β-O-4-Bindung in ionischen Flüssigkeiten wurde anhand von Modellsubstanzen untersucht. Die Spaltung lässt sich in protischen ionischen Flüssigkeiten<sup>[95,147]</sup>, mit Metallchloriden (insbesondere AlCl<sub>3</sub>)<sup>[148]</sup> und mit Stickstoffbasen<sup>[149]</sup> durchführen.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Vorbereitung von Innenholz und Rinde der Hängebirke

Die chemische Zusammensetzung eines Baumstammes kann sehr unterschiedlich sein.<sup>[150]</sup> Selbst bei gleicher Gattung spielen Alter, Lage und Umwelteinflüsse beim Aufbau und der chemischen Zusammensetzung des Baumes eine Rolle.<sup>[151]</sup> Sogar innerhalb eines Baumstammes kann dessen Zusammensetzung schwanken.<sup>[152]</sup>

Um ein möglichst repräsentatives und homogenes Probenmaterial für die vorliegende Arbeit zu erhalten und somit die Vergleichbarkeit der Ergebnisse für die Extraktionsversuche mit ionischen Flüssigkeiten zu gewährleisten, wurde das gesamte vorliegende Material (1073 g Innenholz und 572 g Rinde) vor Beginn der Untersuchungen gerspelt, gesiebt ( $< 800 \mu\text{m}$ ), mit Methanol extrahiert und geteilt. Methanol eignet sich gut, um eine große Menge extrahierbarer Bestandteile abzutrennen.<sup>[153–158]</sup> Bezogen auf das trockene Ausgangsmaterial wurden 2,2 Gew.-% Extrakt aus dem Innenholz (H-Me(L)) und 13,4 Gew.-% Extrakt aus der Rinde (R-Me(L)) durch Soxhlet-Extraktion mit Methanol gewonnen. Zur besseren Verfolgbarkeit der gewonnenen Fraktionen ist in der Nomenklatur der Proben deren Herstellungsweg enthalten. H-Me(L) bedeutet hierbei: Holz (H), mit Methanol extrahiert (Me), hiervon die lösliche Fraktion (L). Die unlöslichen Rückstände (U) aus der methanolischen Extraktion von Holz und Rinde werden entsprechend als „H-Me(U)“ bzw. „R-Me(U)“ bezeichnet.

Hiltunen et al. extrahierten ebenfalls das Innenholz der Hängebirke (*Betula pendula*) mit Methanol.<sup>[156]</sup> Abhängig von der Region, wo der Baum geschlagen wurde, wurden 1,4 Gew.-% und 2,3 Gew.-% Extrakt erhalten und phenolische Komponenten gefunden. Miranda et al. fanden einen Anteil von 17,6 Gew.-% extrahierbarer Bestandteile der Rinde der Hängebirke (*Betula pendula*).<sup>[157]</sup> Mishra et al. erhielten 10,5 Gew.-% Extrakt aus der methanolischen Extraktion der Rinde der Himalajabirke (*Betula utilis*).<sup>[155]</sup> Der Anteil der in der vorliegenden Arbeit gefundenen Extrakte liegt somit in einem für die Hängebirke typischen Bereich.

Für die weitere Extraktion mit ionischen Flüssigkeiten war es wichtig, eine Vergleichbarkeit der Proben zu gewährleisten. Hierzu wurden das Innenholz und die Rinde nach Siebung, Extraktion mit Methanol und Trocknung durch Vierteln in gleiche Portionsgrößen geteilt. Die Probengröße betrug genau  $2,000 \text{ g} \pm 0,002 \text{ g}$ . Die Partikelgrößenverteilungen der Proben sind in Tabelle 3 dargestellt. Das Rindenpulver ist im Vergleich zum Innenholz etwas gröber.

Tabelle 3: Siebfractionen des Innenholzes und der Rinde

Siebfraction	Siebfractionen Holz / %	Siebfractionen Rinde / %
400 – 800 $\mu\text{m}$	$19,6 \pm 0,2$	$51,0 \pm 2,2$
200 – 400 $\mu\text{m}$	$57,1 \pm 0,6$	$34,4 \pm 0,4$
100 – 200 $\mu\text{m}$	$16,9 \pm 0,7$	$10,5 \pm 0,9$
$< 100 \mu\text{m}$	$6,5 \pm 0,3$	$4,2 \pm 0,8$

### 3.2 Ausgewählte ionische Flüssigkeiten

Um aromatische Substanzen (Lignin) aus dem Innenholz und der Rinde zu extrahieren, wurden drei unterschiedliche Strategien gewählt: Bei der ersten Strategie wurde das Holz bzw. die Rinde katalytisch in einer ionischen Flüssigkeit zersetzt und anschließend die aromatischen Bestandteile abgetrennt. Mit der zweiten Strategie wurden sowohl die aromatischen Bestandteile als auch Cellulose und Hemicellulose aus Holz und Rinde mit ionischen Flüssigkeiten extrahiert und die aromatischen Bestandteile anschließend aus dem Gemisch abgetrennt. Bei der dritten Strategie war das Ziel, aromatische Bestandteile direkt möglichst selektiv aus Holz und Rinde mit einer ionischen Flüssigkeit zu extrahieren.

Imidazolium-basierte ionische Flüssigkeiten besitzen eine gute thermische Stabilität<sup>[159]</sup> und zeichnen sich durch gute Lösungseigenschaften in Bezug auf Holz und andere Biomassen aus.<sup>[18–22,139]</sup> Durch die Variation des Anions kann die Lösungseigenschaft der ionischen Flüssigkeit gegenüber den Bestandteilen der Lignocellulose eingestellt werden. Zur Realisierung der ersten Strategie wurde eine Kombination aus 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (BMImCl) mit Aluminiumtrichlorid verwendet. BMImCl ist eine leicht herzustellende und somit relativ preiswerte ionische Flüssigkeit, welche in der Lage ist, sowohl Cellulose als auch Lignocellulose verschiedener Herkunft zu lösen.<sup>[18,160]</sup> Anhand von Modellsubstanzen wurde gezeigt, dass AlCl<sub>3</sub> im Vergleich zu anderen Metallchloriden in Kombination mit BMImCl am besten für die Spaltung der β-O-4-Bindung geeignet ist.<sup>[95]</sup> Für die zweite Strategie wurden 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid und 1-Butyl-3-methylimidazoliumacetat (BMImAcO) ausgewählt (Abbildung 8). BMImAcO wird ebenfalls in der Literatur als gutes Lösungsmittel für Cellulose und Lignocellulosen beschrieben.<sup>[161]</sup> In Sulfonat-basierten ionischen Flüssigkeiten ist hingegen Cellulose sehr schlecht löslich, jedoch Lignin gut löslich.<sup>[162]</sup> 1-Ethyl-3-methylimidazoliummesylat (EMImMsO) und 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtosylat (EMImTsO) wurden daher als selektive Lösungsmittel für die Extraktion von aromatischen Bestandteilen aus Innenholz und Rinde ausgewählt (Abbildung 8).

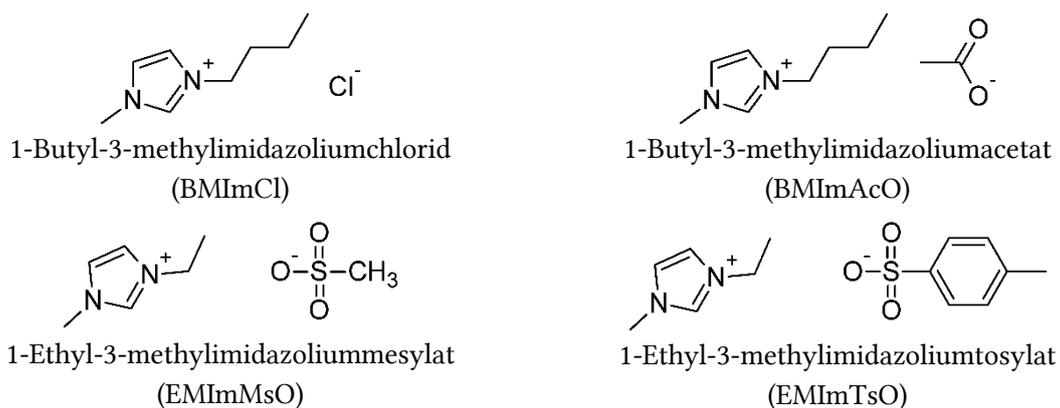


Abbildung 8: Verwendete ionische Flüssigkeiten

BMImCl, EMImMsO und EMImTsO können direkt durch Quarternisierung des 1-Methylimidazols mit 1-Chlorbutan bzw. dem entsprechenden Ethylsulfonat hergestellt werden.<sup>[163–167]</sup> BMImAcO kann durch Metathese des Anions aus BMImCl mit Silberacetat in Wasser hergestellt werden.<sup>[102,103,168]</sup> Silbersalze sind zur Synthese von ionischen Flüssigkeiten

für die vorliegende Arbeit weniger geeignet, da (geringe) Anteile  $\text{Ag}^+$  nach der Metathese in der ionischen Flüssigkeit verbleiben können<sup>[169]</sup> und  $\text{Ag}^+$  z.B. die unerwünschte Oxidation der Glucose bzw. Cellulose bewirken kann.<sup>[170]</sup> Alternativ kann zur Herstellung von BMImAcO aus BMImCl Kalium- bzw. Natriumacetat in Ethanol verwendet werden. Kaliumacetat ist hierbei dem Natriumacetat vorzuziehen, da KCl schlechter als NaCl in Ethanol löslich ist und es somit besser aus ethanolischer Lösung abgetrennt werden kann.<sup>[171]</sup> In der vorliegenden Arbeit sind 0,2 Gew.-% Chloridionen im BMImAcO verblieben, es ist jedoch nicht mit einem störenden Effekt durch enthaltenes KCl zu rechnen.

BMImAcO hat einen Schmelzpunkt von  $-20\text{ °C}$  und ist somit bei Raumtemperatur flüssig.<sup>[172,173]</sup> Obwohl die Schmelzpunkte von BMImCl ( $71,2\text{ °C}$ , Lit.:  $73,0\text{ °C}$ <sup>[174]</sup>), EMImTsO ( $59,9\text{ °C}$ , Lit.:  $53\text{ °C}$ <sup>[175]</sup>) und EMImMsO ( $40,5\text{ °C}$ , Lit.:  $30,6\text{ °C}$ <sup>[167]</sup>) oberhalb der Raumtemperatur liegen, können diese auch bei Raumtemperatur als unterkühlte Schmelzen vorliegen, welche jedoch spontan z.B. nach Animpfen auskristallisieren. Zur Gewährleistung einer hohen Reinheit der ionischen Flüssigkeiten wurde in der vorliegenden Arbeit ein Verfahren zur Umkristallisation von ionischen Flüssigkeiten entwickelt, was hohe Ausbeuten und Reinheit der ionischen Flüssigkeiten gewährleistet und zugleich einfach durchführbar ist (s. Kap. 5.3.1). BMImCl, EMImTsO und EMImMsO wurden nach diesem Verfahren gereinigt.

### 3.3 Die in Methanol unlösliche Fraktion von Innenholz und Rinde

#### 3.3.1 Lösen von Innenholz in 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid

Aus der Literatur ist bekannt, dass sich Holz in einigen ionischen Flüssigkeiten lösen lässt.<sup>[18–27]</sup> Hierbei kann man grundsätzlich zwei Wege unterscheiden: das physikalische Lösen und das katalytische Lösen. Ersteres dauert länger und ist u.a. abhängig von der Partikelgröße der Biomasse.<sup>[146]</sup> Daher wird in der Literatur oft auf kugelmahlene Biomassen zurückgegriffen.<sup>[40,136,176]</sup> Beim katalytischen Lösen wird die Lignocellulose in Gegenwart eines Katalysators (z.B. einer Säure) gespalten.<sup>[177]</sup> Beim Lösen von Holz in ionischen Flüssigkeiten muss das Anion eine starke Protonenaffinität aufweisen, wodurch eine starke Wechselwirkung zu den Hydroxygruppen der Cellulose gewährleistet wird. Nur hierdurch können die starken Wasserstoffbrückenbindungen der kristallinen Cellulose gebrochen werden.<sup>[18]</sup> Der Grund hierfür kann auch anhand des HSAB-Konzept erklärt werden: Nach dem HSAB-Konzept ist ein Proton eine harte Säure und es bedarf einer harten Base, um eine starke Wechselwirkung zu dem Proton aufzubauen. Je härter ein Anion ist, desto stärker sind demnach auch die Wechselwirkung des Anions zu dem Proton der Hydroxygruppen der Cellulose und die Fähigkeit des Anions, die Wasserstoffbrückenbindung der Cellulose aufzubrechen. Somit spielt das Anion der ionischen Flüssigkeit hierbei eine zentrale Rolle. Je härter und je basischer das Anion ist, desto stärker ist die Wechselwirkung zwischen den Anionen der ionischen Flüssigkeit und den Hydroxygruppen der Cellulose. Bei Anwesenheit von Wasser wird das Chlorid-Ion hydratisiert. Hierdurch nimmt die Wechselwirkung des Anions mit der Cellulose ab und somit auch die Löslichkeit der Cellulose und des Holzes in der ionischen Flüssigkeit (Abbildung 9). Um eine hohe Löslichkeit zu gewährleisten müssen daher das Holz und die ionische Flüssigkeit getrocknet werden.

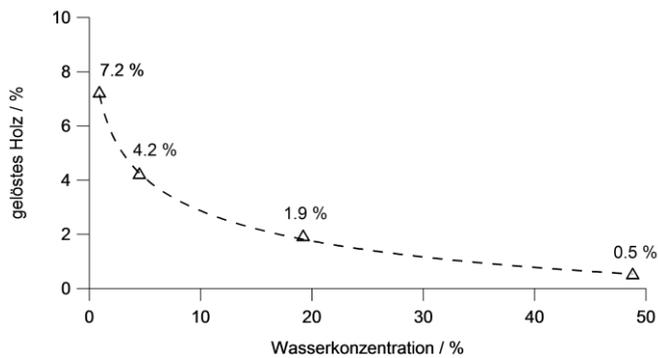


Abbildung 9: Anteil von gelöstem Holz in BMImCl (20 g) und Wasser nach Rühren von Holz (1 g) für 44 h bei 80 °C in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration in der Mischung aus BMImCl, Holz und Wasser

Tatsächlich lösen sich 98,2 Gew.-% des Innenholzes H-Me(U) (welches zuvor mit Methanol extrahiert wurde) nach 9-tägigem Rühren bei 120 °C in BMImCl auf (Tabelle 4, Eintrag 4). Durch Zugabe eines Antisolvents (hier: Methanol) lassen sich Holzbestandteile wieder ausfällen. Innerhalb der ersten 54 Stunden (Tabelle 4, Einträge 1-3) kann so etwa die Hälfte des zuvor gelösten Materials wieder ausgefällt werden. Es handelt sich hierbei in erster Linie um Cellulose und Hemicellulose, da diese Substanzen nicht in Methanol löslich sind. Mittels FTIR-Spektroskopie wurde diese Vermutung bestätigt, da das FTIR-Spektrum (Anhang: Abbildung 98) hauptsächlich die typischen Banden der (Poly)saccharide 1040  $\text{cm}^{-1}$  (C-O) und 3300  $\text{cm}^{-1}$  (OH) enthält, jedoch keine für das Lignin typischen Aromatenbanden z.B. bei 1600  $\text{cm}^{-1}$  (Ringschwingung). Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels aus dem BMImCl lassen sich bei der Zugabe eines 40-fachen Überschusses von Dichlormethan zum trockenen BMImCl weitere in Wasser lösliche Polysaccharide ausfällen (Anhang: Abbildung 56). Das Lösen von Holz in BMImCl ist jedoch nicht von rein physikalischer Natur. Nach neuntägigem Rühren von Innenholz in BMImCl bei 120°C lassen sich nicht mehr die Hälfte, sondern nur noch 22 % der gelösten Bestandteile durch Zugabe von Methanol ausfällen (Tabelle 4, Eintrag 4). Dies resultiert aus der Hydrolyse der gelösten Bestandteile zu kurzkettigen Verbindungen. Ahn et al. beschreiben, dass Cellulose in BMImCl schon bei einer Temperatur von 85 °C langsam hydrolysiert und führen dies auf eine durch BMImCl katalysierte Reaktion zurück.<sup>[178]</sup> Der Mechanismus wurde nicht eindeutig geklärt. Bei ihren Versuchen wurde eine Abnahme der molaren Masse der Cellulose bereits nach 24 Stunden beobachtet. Nach 10 Tagen bei 85 °C sank das Zahlenmittel der Cellulose von 229  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  auf 29  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Gleiche oder ähnliche Hydrolysereaktionen sind auch bei der Hemicellulose und dem Lignin zu erwarten.

Tabelle 4: Löslichkeit von Innenholz H-Me(U) in BMImCl bei 120 °C und fällbare Bestandteile nach Zugabe von Methanol in Abhängigkeit von der Extraktionszeit

Nr.	Extraktionszeit / h	gelöstes Holz / Gew.-%	fällbare Bestandteile / Gew.-%
1 <sup>a</sup>	17	21,3	9,3
2 <sup>a</sup>	19	16,3	7,7
3 <sup>a</sup>	54	62,5	30,2
4 <sup>b</sup>	216	98,2	21,2

<sup>a</sup> 1,0 g Innenholz in 20 g BMImCl, <sup>b</sup> 0,4 g Innenholz in 20 g BMImCl

Eine Erhöhung der Lösungsgeschwindigkeit wird bei der Anwesenheit von Aluminiumtrichlorid in BMImCl erreicht. Das Innenholz kann so innerhalb von 2 Stunden zu 93,8 % aufgelöst werden (Tabelle 5, Eintrag 1). Durch Zugabe von Wasser werden 38,9 Gew.-% des Holzes wieder ausgefällt und insgesamt 6,2 Gew.-% der Holzbestandteile sind anschließend aus wässriger Lösung extrahierbar mit Ethylacetat und THF. Nicht ausgefällt und nicht extrahiert verbleiben 48,7 Gew.-% des Holzes nach zweistündiger Reaktionszeit in der wässrigen Lösung der ionischen Flüssigkeit gelöst.

Tabelle 5: Löslichkeit von Innenholz in BMImCl / AlCl<sub>3</sub> in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Nr.	Zeit / h	ungelöstes Holz / %	gefällt mit Wasser / %	extrahiert mit Ethylacetat / %	extrahiert mit THF / %	Wasserlöslich / %
1	2 <sup>a</sup>	6,2 ± 2,2	38,9 ± 1,2	2,4 ± 0,1	3,8 ± 2,6	48,7 ± 3,7
2	3 <sup>a</sup>	6,0 ± 1,8	44,9 ± 3,8	2,2 ± 0,0	4,1 ± 1,2	42,8 ± 0,8
3	4 <sup>a</sup>	4,6 ± 1,9	46,2 ± 3,7	2,0 ± 0,0	3,8 ± 2,2	43,5 ± 0,4

<sup>a</sup> BmimCl (20 g), AlCl<sub>3</sub> (1,0 g, 7,5 mmol) und Holzmehl H-Me(U) (2,00 g) wurden für 2, 3 und 4 Stunden bei 120°C gerührt, der ungelöste Rückstand abgetrennt, mit HCl 0,02 M (200 ml) gefällt und das Filtrat mit Ethylacetat und anschließend nach Sättigung der wässrigen Lösung mit NaCl mit THF extrahiert.

Die starke Erhöhung der Lösungsgeschwindigkeit resultiert aus der sauer katalysierten Zersetzung der Holzbestandteile. Hierbei kommt es u.a. zur Bildung von 5-Hydroxyfurfural (HMF) aus Cellulose und von Furfural aus Hemicellulose (Abbildung 10, Abbildung 11).<sup>[179–181]</sup> Die Cellulose hydrolysiert hierbei aufgrund ihrer Kristallinität langsamer als die Hemicellulose.<sup>[182]</sup> In den extrahierbaren Bestandteilen wurde HMF gefunden. Auf eine genaue Quantifizierung von HMF, Furfural und Zuckern, die z.B. mittels HPLC oder GC möglich ist, wurde in dieser Arbeit verzichtet.<sup>[183–185]</sup>

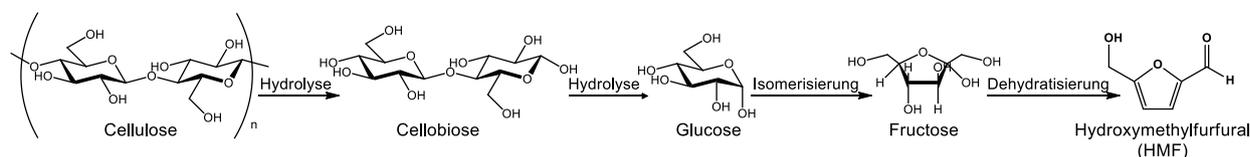


Abbildung 10: Entstehung von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) aus Cellulose<sup>[186]</sup>

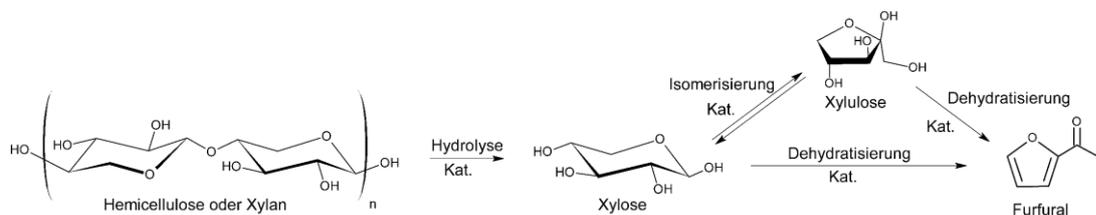


Abbildung 11: Entstehung von Furfural aus Xylan<sup>[57]</sup>

Durch eine Verdopplung der Reaktionszeit von 2 auf 4 Stunden nimmt der gelöste Anteil nicht signifikant zu (Tabelle 5, Eintrag 3). Im Kontrast hierzu nimmt der Anteil der mit Wasser fällbaren Bestandteile mit der Reaktionszeit zu und der Anteil des HMF in den Extrakten ab, was anhand der Signalintensitäten des HMF in Relation zu den übrigen Signalen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zu erkennen ist (Anhang: Abbildung 59, Abbildung 60).

Furfural und HMF sind insbesondere in stark saurem Milieu sehr reaktive Verbindungen und können bei Anwesenheit von Lignin oder Zuckern zu unlöslichen Produkten reagieren.<sup>[187,188]</sup> Brandt et al. führen in diesem Zusammenhang den Begriff des Pseudo-Lignins ein.<sup>[177]</sup> Dieses Pseudo-Lignin entsteht vor allem unter sauren Bedingungen bei Abwesenheit von Wasser. Es besteht aus Verbindungen, welche aus Reaktionen zwischen Lignin und den Furfural-Derivaten resultieren, sowie aus Huminstoffen. Es werden in der Literatur verschiedene Wege diskutiert, um die entstehenden reaktiven Aldehyde wie Furfural und HMF in situ umzuwandeln und somit die Polymerisation des Lignins zu umgehen. Dies kann geschehen durch Kondensation mit Alkoholen und Diolen zu Acetalen, Hydrierung mit Wasserstoff oder Decarboxylierung.<sup>[188-190]</sup>

Es wurde gefunden, dass beim mit  $\text{AlCl}_3$  katalysierten Lösen von Innenholz in BMImCl entstehendes Furfural ( $T_b = 63\text{-}64^\circ\text{C}$ , 26,7 mbar<sup>[191]</sup>) bei reduziertem Druck direkt aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert werden kann. Da das Destillat neben Wasser und Essigsäure auch Salzsäure enthält, muss es neutralisiert werden, um eine Weiterreaktion des HMF zu verhindern. Wasser entsteht aus Dehydratisierungsreaktionen der Polysaccharide (Abbildung 10, Abbildung 11), Essigsäure durch die Hydrolyse der Hemicellulose.<sup>[57]</sup> Die Salzsäure entsteht aus der Reaktion des Wassers mit dem Aluminiumtrichlorid. Nach beendeter Reaktion lässt sich HMF durch Extraktion des Reaktionsgemisches mit Methylenchlorid gewinnen. Das Erzeugen und gleichzeitig destillative Entfernen von Furfural aus ionischen Flüssigkeiten wurde in der Literatur noch nicht beschrieben. Es sind hier Anwendungen denkbar, bei denen Xylose oder Hemicellulose zu Furfural in ionischen Flüssigkeiten umgesetzt wird. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die zur Katalyse notwendige Säure nicht destillativ entfernbar sein darf. Es würde sich somit anbieten, die Säurefunktionalität direkt in die ionische Flüssigkeit einzubauen, z.B. indem das Anion eine zusätzliche Sulfonsäuregruppe trägt.

Durch katalysiertes Lösen von Holz mit  $\text{AlCl}_3$  in BMImCl wird somit der Lösungsvorgang des Holzes zwar stark beschleunigt, aufgrund der Nebenreaktionen sollten die Reaktionsbedingungen jedoch so gewählt werden, dass möglichst kein HMF und Furfural neben Lignin vorliegt. Dies lässt sich durch mildere Bedingungen realisieren, indem Cellulose und Hemicellulose in BMImCl nur hydrolysiert und nicht dehydratisiert werden.<sup>[192]</sup> Mit Säuren, deren pKs-Werte kleiner als 1 sind, wurde Cellulose in BMImCl hydrolysiert und Ausbeuten bis 96 % gewährleistet, wobei maximal 0,6 Gew.-% HMF entstanden.<sup>[193]</sup> Des Weiteren unterdrückt die Anwesenheit von Wasser die Bildung von HMF.<sup>[194]</sup> So lassen sich im 2-Phasen-System aus Methyltetrahydrofuran / Wasser bei saurem Aufschluss mit Oxalsäure Polymerisationsreaktionen des Lignins unterdrücken.<sup>[195]</sup> Ein Ausfallen von Cellulose aus einer Mischung von BMImCl und Wasser kann verhindert werden, indem zu dem sauer katalysierten System sukzessive Wasser zugegeben wird.<sup>[196]</sup> Die Cellulose depolymerisiert hierbei und die kürzeren Polymerketten haben eine höhere Toleranz gegenüber Wasser. Gleichzeitig wird die HMF-Bildung durch die zunehmende Wasserkonzentration unterdrückt. Auch bei der sauer katalysierten Spaltung von Lignin wurde in der Literatur an Modellschubstanzen nachgewiesen, dass sich reaktive Zwischenstufen

bilden, aus denen wiederum größere Moleküle entstehen.<sup>[196]</sup> Eine In-situ-Hydrierung bei der sauer katalysierten Spaltung führte bei diesen Modellsubstanzen zum Erfolg, nicht jedoch bei der Spaltung von Lignin. Um das Entstehen von reaktiven Spezies und die resultierenden Folgereaktionen zu minimieren, wird am besten ohne einen zusätzlichen Katalysator gearbeitet. Hierdurch reduziert sich zwar die Raum-Zeit-Ausbeute, die Extraktionseigenschaften unterschiedlicher ionischen Flüssigkeiten sind jedoch besser zu beurteilen.

### 3.3.2 Extraktion von Holz und Rinde mit weiteren ionischen Flüssigkeiten

Um die Rolle der ionischen Flüssigkeit beim Lösen von Innenholz und Rinde besser zu verstehen und ionische Flüssigkeiten miteinander vergleichen zu können, wird in den nächsten Unterkapiteln ein Schwerpunkt auf das Lösen von Innenholz und Rinde in ionischen Flüssigkeiten ohne den Zusatz eines Katalysators gelegt. Hierbei ist zu erwähnen, dass es zwar zahlreiche Untersuchungen zur Löslichkeit von Innenholz in ionischen Flüssigkeiten gibt,

<sup>[18-27]</sup> jedoch wenig über die Löslichkeit der Rinde in ionischen Flüssigkeiten und die Separierung der gelösten Bestandteile der Rinde bekannt ist.

In den folgenden Kapiteln wird eine Strategie zur Trennung der Lignocellulose unter Berücksichtigung mehrerer Vorarbeiten vorgestellt, die es erlaubt, die in der ionischen Flüssigkeit löslichen Bestandteile genauer zu untersuchen und hierbei das Lösungsverhalten der Rinde und des Innenholzes zu vergleichen.<sup>[43,134,136,139,197-204]</sup> Das Innenholz kann hierbei als Referenzsystem angesehen werden, mit dem die Ergebnisse aus den Versuchen mit der Rinde verglichen werden. Ein Fokus liegt auf der Rolle der ionischen Flüssigkeiten für die Gewinnung aromatischer Bestandteile aus der Rinde. Zur Vereinfachung werden diese aromatischen Bestandteile der Rinde im Folgenden ebenfalls als Lignin bezeichnet, obwohl neben dem Lignin auch weitere aromatische Bestandteile (z.B. aus dem Suberin) vorliegen können.

#### 3.3.2.1 Löslicher Anteil

Nach 3-stündigem Rühren des mit Methanol extrahierten Holzes H-Me(U) und der Rinde R-Me(U) in ionischen Flüssigkeiten lösen sich 2,9 bis 15,9 Gew.-% Innenholz und 4,3 bis 29,4 Gew.-% Rinde bei Abwesenheit eines Katalysators auf (Tabelle 6, Einträge 1-6).

Das Lösungsverhalten des Innenholzes und der Rinde hängt von mehreren Faktoren ab. Ein wichtiger Faktor ist der Anteil der Cellulose im Holz und der Rinde und die Fähigkeit der ionischen Flüssigkeit, diese zu lösen oder zumindest zu quellen. Ein weiterer Faktor ist die Fähigkeit der ionischen Flüssigkeit, die weiteren Bestandteile, wie Hemicellulose, Lignin bzw. Suberin, zu lösen sowie deren Bindungen katalytisch zu spalten.

Insgesamt zeichnet sich die Rinde durch eine bessere Löslichkeit in ionischen Flüssigkeiten aus als das Innenholz. Dies kann insbesondere an dem geringeren Anteil an Cellulose in der Rinde liegen. Im Mittel löst sich rund die doppelte Menge der Rinde im Vergleich zum

Innenholz in den ionischen Flüssigkeiten. Bei den Lösungsversuchen mit Holz und Rinde lässt sich folgende Reihenfolge in Bezug auf die Menge des gelösten Materials bei 120 °C ablesen: BMImAcO > BMImCl > EMImTsO ≈ EMImMsO.

Tabelle 6: Löslicher Anteil von zuvor mit Methanol extrahiertem Innenholz und Rinde (H/R-Me(U)-IL(L))

	Ionische Flüssigkeit	Temp. / °C	Holz / Gew.-%	Rinde / Gew.-%
1	BMImCl <sup>a</sup>	120	4,9 ± 0,3	10,7 ± 1,3
2	BMImAcO <sup>a</sup>	120	15,9 ± 0,1	29,4 ± 1,1
3	EMImTsO <sup>a</sup>	120	3,9 ± 0,9	4,3 ± 0,3
4	EMImMsO <sup>a</sup>	120	2,9 ± 0,6	8,1 ± 0,4
5	EMImTsO <sup>a</sup>	160	7,4 ± 2,2	18,2 ± 0,2
6	EMImMsO <sup>a</sup>	160	7,0 ± 0,1	23,1 ± 0,2
7	BMImCl / AlCl <sub>3</sub> <sup>b</sup>	120	94,0 ± 1,8	72,1 ± 1,3

<sup>a</sup> Holz bzw. Rinde H/R-Me(U) (2,000 g) in IL (20 g) für 3 Stunden gerührt. Der gelöste Anteil resultiert aus der Differenz vom Rückstand zum eingesetzten Material. <sup>b</sup> zusätzlich AlCl<sub>3</sub> (1,0 g, 7,5 mmol) zum Ansatz gegeben

Zur Beschreibung der Basizität der ionischen Flüssigkeit eignet sich z.B. der Kamlet-Taft-Parameter  $\beta$ .<sup>[205,206]</sup> Er ist ein Maß insbesondere für die Protonenaffinität des Anions der ionischen Flüssigkeit. Es wurde ein linearer Zusammenhang zwischen dem Parameter  $\beta$  und der Löslichkeit von mikrokristalliner Cellulose<sup>[45]</sup> und Chitosan<sup>[207]</sup> in 1-Butyl-3-methylimidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten in der Literatur beschrieben. Eine hohe Basizität des Anions bewirkt eine starke Wechselwirkung mit den Hydroxygruppen der Cellulose bzw. der Lignocellulose, wodurch diese besser gequollen und gelöst wird.<sup>[208]</sup>

Die bessere Lösungseigenschaft von BMImAcO im Vergleich zum BMImCl ist jedoch nicht nur in der stärkeren Wechselwirkung des Anions zum Substrat begründet, sondern auch aufgrund der stärkeren Wechselwirkung des Anions zum Imidazolium-Ring und der Reaktion des aus dem Imidazolium resultierenden Carbens mit dem Substrat.<sup>[209]</sup> In der Literatur wird beschrieben, dass Aldehyde wie Benzaldehyd ein Addukt mit dem Kation des BMImAcO bilden. Diese Aduktbildung findet auch mit dem Acetal am Kettenende der Cellulose statt, und zwar schon bei Raumtemperatur.<sup>[210]</sup> Aufgrund der geringen Konzentration dieser Endgruppen in der Cellulose bzw. der resultierenden Addukte sind diese nicht mittels NMR-Spektroskopie nachzuweisen. Sulfonat-basierte ionische Flüssigkeiten haben eine schlechte Löslichkeit gegenüber Cellulose, eine gute Löslichkeit jedoch gegenüber Lignin<sup>[211]</sup>, daher werden mit ihnen bei 120 °C die geringsten Mengen insbesondere an Cellulose und Hemicellulose aus dem Innenholz und der Rinde extrahiert.

Durch Erhöhung der Extraktionstemperatur von 120 °C auf 160 °C lässt sich die Löslichkeit von Innenholz in EMImTsO und EMImMsO um den Faktor 2 und der Rinde um den Faktor 3 erhöhen (Tabelle 6, Einträge 5, 6). Hierfür sind die Herabsetzung der Viskosität und die Erhöhung der Molekularbewegung sowie die durch die ionischen Flüssigkeiten katalysierten Spaltungsreaktionen verantwortlich. Letztere wurde von Ahn et al. beschrieben, welche eine Abnahme des Molekulargewichts mit der Zeit von in BMImCl gelöster Cellulose bei erhöhter

Temperatur beobachteten.<sup>[178]</sup> George et al. fanden den gleichen Effekt beim Rühren von Alkali- und Organosolvlignin bei 120 °C in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten.<sup>[212]</sup>

Bei der Anwesenheit von AlCl<sub>3</sub> werden aufgrund von sauer katalysierter Spaltung der Lignocellulose (s. Kap. 3.3.1) 94,0 Gew.-% des Innenholzes und 72,1 Gew.-% der Rinde gelöst. Es stellt sich nun die Frage, wie die gelösten Substanzen wieder aus der ionischen Flüssigkeit abgetrennt werden können. Hierauf wird in den folgenden Kapiteln eingegangen.

### 3.3.2.2 Extraktion mit Ethylacetat

Durch Zugabe der 10-fachen Menge an Wasser zu den ionischen Flüssigkeiten lassen sich einige gelöste Bestandteile wie Cellulose, Hemicellulose und Lignin wieder ausfällen und durch Zentrifugation abtrennen.<sup>[44]</sup> Ethylacetat ist zur Extraktion von aromatischen Spaltprodukten des Lignins aus einer wässrigen Lösung der ionischen Flüssigkeit gut geeignet.<sup>[66,141,213]</sup> Es können 0,2 bis 0,8 Gew.-% bei den Versuchen mit Holz und 0,2 bis 1,2 Gew.-% bei den Versuchen mit der Rinde extrahiert werden (Tabelle 7). Am wenigsten Extrakt fällt bei den Versuchen mit EMImMsO bei 120 °C an (Tabelle 7, Eintrag 3). Diese liegen sogar nur im Mengenbereich der mit Methanol in einer Soxhlet-Aparatur extrahierbaren Bestandteile (Tabelle 7, Eintrag 8). Es werden somit bei Extraktionen mit EMImMsO bei 120 °C keine signifikanten Mengen weiterer extrahierbarer Substanzen freigesetzt. Im Gegensatz hierzu sind die Extraktmengen bei den Versuchen mit BMImAcO, BMImCl / AlCl<sub>3</sub> und bei den Versuchen mit EMImTsO und EMImMsO bei 160 °C deutlich erhöht (Tabelle 7, Einträge 2, 5-7).

Tabelle 7: Anteil aus Innenholz und Rinde extrahierter Ethylacetat-Extrakte H/R-Me(U)-IL(L)-W(L)-EE(L)

	Ionische Flüssigkeit	Temp. / °C	Extrakt, Holz / Gew.-%	Extrakt, Rinde / Gew.-%
1	BMImCl <sup>a</sup>	120	0,24 % ± 0,01 %	0,35 % ± 0,11 %
2	BMImAcO <sup>a</sup>	120	0,82 % ± 0,07 %	0,93 % ± 0,03 %
3	EMImTsO <sup>a</sup>	120	0,10 % ± 0,03 %	0,16 % ± 0,01 %
4	EMImMsO <sup>a</sup>	120	0,15 % ± 0,01 %	0,38 % ± 0,01 %
5	EMImTsO <sup>a</sup>	160	0,75 % ± 0,12 %	1,14 % ± 0,05 %
6	EMImMsO <sup>a</sup>	160	0,66 % ± 0,01 %	1,15 % ± 0,01 %
7	BMImCl / AlCl <sub>3</sub> <sup>a</sup>	120	2,21 % ± 0,02 %	1,88 % ± 0,23 %
8	Methanol <sup>b</sup>		0,04 %	0,26 %

<sup>a</sup> Innenholz und Rinde mit ionischer Flüssigkeit für 3 Stunden extrahiert, Filtrat mit Wasser gefällt, Filtrat mit Ethylacetat extrahiert. Die Angaben beziehen sich auf das zuvor mit Methanol extrahierte Material.

<sup>b</sup> Das bereits mit Methanol extrahierte Material wurde erneut für 2 Stunden in einer Soxhlet-Apparatur mit Methanol extrahiert.

Da alle mit Ethylacetat gewonnenen Extrakte (Tabelle 7, Einträge 1-7) auch in Methanol löslich sind, sind grundsätzlich folgende Erklärungen für die relativ zur Soxhlet-Extraktion mit Methanol (Tabelle 7, Eintrag 8) erhöhte Extraktmengen anzunehmen:

- a) Die extrahierten Substanzen werden erst durch den Aufschluss mit der ionischen Flüssigkeit zugänglich, weil sie z.B. in einer Zelle eingeschlossen waren, oder

- b) Die extrahierten Substanzen entstehen während der Extraktion mit ionischen Flüssigkeiten, z.B. aufgrund von Spaltungsreaktionen in den Biomassen
- c) Die extrahierten Substanzen werden aus der ionischen Flüssigkeit gebildet

Um den Punkt c) beurteilen zu können, wurden Blindversuche ohne die Zugabe von Holz und Rinde durchgeführt (Tabelle 8).

Tabelle 8: Extrahierte Zersetzungsprodukte der ionischen Flüssigkeiten.

	Temperatur / °C	BMImAcO / ppm	BMImCl / ppm	EMImTsO / ppm	EMImMsO / ppm
1	120 °C <sup>a</sup>	370 ± 260	55 ± 15	< 5	< 5
2	160 °C <sup>a</sup>	16600	195	< 5	< 5

<sup>a</sup> Die ionische Flüssigkeit (20 g) wurde 3 Stunden bei 120 °C bzw. 160 gerührt, danach mit Wasser (200 ml) verdünnt, mit Ethylacetat (dreimal 50 ml) extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit Wasser (dreimal 1 ml) gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Ethylacetats wurden die Rückstände getrocknet.

EMImTsO und EMImMsO sind bei 120 °C und 160 °C stabil. Die ionischen Flüssigkeiten bleiben farblos und es fällt keine quantifizierbare Menge Extrakt an. Bei BMImAcO und BMImCl fallen schon bei 120 °C kleine Mengen Extrakt an. Die NMR-spektroskopische Untersuchung ergab, dass u.a. 1-Alkylimidazol gebildet wird (Anhang, Abbildung 61). Eine weitere Möglichkeit, die thermische Stabilität von Imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten zu vergleichen, besteht darin, entstandenes 1-Alkylimidazol direkt durch Titration mit einer Säure zu quantifizieren.<sup>[214]</sup>

Je höher die Protonenaffinität des Anions ist, desto geringer ist auch die thermische Stabilität der ionischen Flüssigkeit.<sup>[208,215]</sup> Bezogen auf die hier verwendeten ionischen Flüssigkeiten ergibt sich folgende Reihenfolge für die thermische Stabilität: AcO << Cl << TsO < MsO.<sup>[215]</sup> BMImAcO hat die geringste thermische Stabilität. Hierbei hat die Länge der Alkylkette des Anions im Bereich von C2 bis C16 keinen signifikanten Effekt auf die Zersetzungstemperatur ( $T_{\text{onset}}$ : 212 °C – 219 °C) der ionischen Flüssigkeit.<sup>[216]</sup> 1-Ethyl-3-methylimidazoliumthioacetat hat eine noch tiefere Zersetzungstemperatur ( $T_{\text{onset}}$ : 188 °C).

Die geringen Extraktmengen der Versuche mit EMImTsO und EMImMsO (Tabelle 7, Einträge 3, 4) zeigen auch an, dass diese ionischen Flüssigkeiten bei 120 °C in keinem starken Maße an einer katalytischen Zersetzung der Biomassen beteiligt sind. Bei 120 °C liegen die Extrakte der Versuche mit EMImTsO und EMImMsO auf gleichem Niveau wie bei einer zweiten Soxhlet-Extraktion mit Methanol (Tabelle 7, Eintrag 8). BMImAcO liefert die größte Menge Extrakt (Holz: 0,8 Gew.-%, Rinde: 0,9 Gew.-%), BMImCl die zweitgrößte Menge (Holz: 0,2 Gew.-%, Rinde: 0,4 Gew.-%). Aus thermischer Zersetzung entstehendes 1-Methylimidazol ( $pK_B = 2,72$ <sup>[217]</sup>) beim BMImAcO und BMImCl kann katalytisch auf die Zersetzung des Holzes und der Rinde einwirken.<sup>[218]</sup> Es ist denkbar, dass dies zu einer Steigerung der Menge der mit Ethylacetat extrahierbaren Bestandteile beitragen kann.

Bei 160 °C fällt auch bei Versuchen mit EMImTsO und EMImMsO etwas mehr Extrakt an (Holz: 0,7 Gew.-%, Rinde: 1,1 Gew.-%), was auf Spaltungsreaktionen des Lignins zurückzuführen ist.<sup>[212]</sup> Bei Versuchen mit BMImCl bei 160 °C wurde HMF im Extrakt gefunden, jedoch nicht bei Versuchen mit EMImTsO und EMImMsO (Anhang: Abbildung 62).

Ein Grund hierfür ist, dass sich Cellulose sehr schlecht in EMImTsO und EMImMsO löst. Dies wird im nächsten Kapitel diskutiert.

### 3.3.2.3 Abtrennen der Cellulose

Lignin und teilweise auch Hemicellulose sind löslich in Natronlauge und können so aus den mit Wasser gefällten Bestandteilen extrahiert werden.<sup>[199,219–222]</sup> Die in Natronlauge unlösliche weiß-beige Cellulose fällt nur bei Versuchen mit BMImAcO in signifikanter Menge an (Holz: 2,7 %, Rinde: 0,6 %). Bei den Versuchen mit BMImCl fallen nur Spuren (<0,01 Gew.-%) Cellulose aus dem Innenholz an, obwohl in der Literatur beschrieben wird, dass sich Cellulose mit BMImCl aus Biomassen extrahieren und anschließend ausfällen lässt.<sup>[18,136,223]</sup> Der Unterschiedliche Befund im Vergleich zu den genannten Literaturstellen resultiert aus differierenden Reaktionsbedingungen: In den genannten Literaturstellen werden längere Verweilzeiten (8 bis 24 Stunden), feineres Probenmaterial (z.B. kugelmahlenes Holz) und / oder höhere Temperaturen (130 °C) zum Lösen von Holz in BMImCl angegeben. Bei der vorliegenden Arbeit wurden jedoch bewusst mildere Bedingungen zum Lösen von Holz und Rinde in BMImCl gewählt, u.a. um Nebenreaktionen des BMImCl zu minimieren.

In EMImTsO und EMImMsO ist Cellulose nahezu unlöslich<sup>[46]</sup>, daher fällt auch bei den vorliegenden Versuchen mit EMImTsO und EMImMsO keine Cellulose an. Bei den mit AlCl<sub>3</sub> katalysierten Versuchen fällt ebenfalls kein in Natronlauge unlösliches Produkt an, da die Cellulose bei diesen Versuchen primär zur wasserlöslichen Substanzen depolymerisiert ist.

### 3.3.2.4 Alkalilösliche Bestandteile

Nachdem die Cellulose abgetrennt wurde, können durch Ansäuern des Filtrates die in Natronlauge löslichen Bestandteile wieder ausgefällt werden (Tabelle 9). Durch wiederholtes Lösen in Natronlauge und Ausfällen durch Neutralisation wird die restliche ionische Flüssigkeit vollständig abgetrennt.

Tabelle 9: Anteil aus Innenholz und Rinde extrahierter alkalilöslicher Bestandteile<sup>a</sup>  
H/R-Me(U)-IL(L)-W(U)-NaOH(L)

	Ionische Flüssigkeit	Temp. / °C	Holz / Gew.-%	Rinde / Gew.-%
1	BMImCl <sup>a</sup>	120	0,1 ± 0,1	1,6 ± 0,1
2	BMImAcO <sup>a</sup>	120	1,0 ± 0,1	12,3 ± 0,9
3	EMImTsO <sup>a</sup>	120	Spuren	0,2 ± 0,0
4	EMImMsO <sup>a</sup>	120	Spuren	1,7 ± 0,1
5	EMImTsO <sup>a</sup>	160	0,4 ± 0,1	4,6 ± 0,5
6	EMImMsO <sup>a</sup>	160	0,4 ± 0,1	9,3 ± 0,4
7	BMImCl / AlCl <sub>3</sub> <sup>a</sup>	120	44,9 ± 3,8	25,9 ± 0,7

<sup>a</sup> Innenholz und Rinde mit ionischer Flüssigkeit für 3 Stunden extrahiert, Filtrat mit Wasser gefällt, Niederschlag mit Natronlauge extrahiert, löslicher Anteil mit HCl gefällt. Die Angaben beziehen sich auf das zuvor mit Methanol extrahierte Material.

Ohne zusätzlichen Katalysator werden bei den Versuchen mit BMImAcO die größten Mengen an alkalilöslicher Bestandteile erzeugt (Holz: 1,0 Gew.-%, Rinde 12,3 Gew.-%). Bei

Verwendung der Rinde fällt in allen Fällen eine deutlich größere Menge alkalilöslicher Bestandteile an, als bei der Verwendung des Holzes. Bei den Versuchen mit Aluminiumtrichlorid fallen 44,9 Gew.-% Produkt beim Innenholz und 25,9 Gew.-% bei der Rinde an. Aufgrund der gewählten Bedingungen kann hier auch Pseudo-Lignin gebildet werden (s. Kap.3.3.1).<sup>[177]</sup>

Bei allen Versuchen verbleibt ein Teil der Substanzen in der ionischen Flüssigkeit gelöst, d.h. sie wurden weder durch Zugabe von Wasser ausgefällt noch mit Ethylacetat extrahiert. Eine Herausforderung besteht weiterhin darin, diese Substanzen abzutrennen und zu nutzen bzw. die ionischen Flüssigkeiten zu recyceln. Ein Teil der Kohlenhydrate lassen sich z.B. aus BMImCl abtrennen, indem das Wasser abdestilliert wird und BMImCl in einen 40-fachen Überschuss an trockenem Methylenchlorid gegeben wird. Ein weiterer Ansatz ist es, mit Polypropylenglycol die ionische Flüssigkeit zu extrahieren.<sup>[224]</sup> Eine weitere Möglichkeit für den Labormaßstab ist eine Separierung von Substanzen via Kapillarelektrophorese.<sup>[221]</sup> Eine besondere Schwierigkeit ist es, Zucker aus hydrophilen ionischen Flüssigkeiten abzutrennen, da sich diese aufgrund der hohen Anzahl an Hydroxygruppen sehr gut in diesen ionischen Flüssigkeiten lösen, nicht destillativ getrennt und schlecht ausgefällt werden können. Häufig wird auch vorgeschlagen, ionische Flüssigkeiten chromatographisch zu reinigen. Hierbei muss sehr darauf geachtet werden, dass das Säulenmaterial sauber ist. Für eine wirtschaftliche Nutzbarkeit eines Verfahrens, in welchem ionische Flüssigkeiten eingesetzt werden, ist eine hohe Recyclefähigkeit der ionischen Flüssigkeit unerlässlich. Eine elegante Lösung, mit der das Substanzgemisch aufgetrennt und gleichzeitig die ionische Flüssigkeit in hoher Ausbeute und guter Qualität zurückgewonnen wird, könnte mit der Simulated-moving-bed-chromatography (SMBC) gewährleistet werden.<sup>[225]</sup> Es handelt sich hierbei um ein kontinuierliches Chromatographieverfahren, mit dem auch Zucker von der ionischen Flüssigkeit abgetrennt werden können.

Die ausgefällten alkalilöslichen Bestandteile des Innenholzes und der Rinde enthalten neben aromatischen Bestandteilen wie Lignin noch Kohlenhydrate wie Hemicellulose.<sup>[43,226]</sup> Im nächsten Kapitel werden Strategien aufgezeigt, wie Kohlenhydrate aus dem Gemisch aus Hemicellulose und Lignin abgetrennt werden können.

### 3.3.2.5 Strategien zur Abtrennung der Hemicellulose

Die alkalilöslichen Bestandteile des Innenholzes bestehen in erster Linie aus Lignin und Hemicellulose, wobei die Hemicellulose auch kovalent mit dem Lignin verbunden sein kann.<sup>[43,226]</sup> Es werden in der Literatur verschiedene Strategien zum Trennen von Hemicellulose und Lignin vorgeschlagen. Hierbei wird vor allem die schlechtere Löslichkeit der Hemicellulose in organischen Lösungsmitteln im Vergleich zum Lignin genutzt. Die Esterbindungen zwischen Lignin und Hemicellulose lassen sich durch Behandeln mit Natronlauge spalten.<sup>[203]</sup> Andere Untersuchungen zeigen, dass dies auch enzymatisch möglich ist.<sup>[227]</sup> Hemicellulose kann aus wässriger Lösung mit Ethanol ausgefällt werden.<sup>[200]</sup> Eine möglichst ligninfreie Hemicellulose wird erhalten, wenn die Ethanol-Konzentration bei pH 6,8 auf 70 Vol-% eingestellt wird.<sup>[56,197,201-204,221,228]</sup> Alternativ kann die

kohlenhydratreiche Fraktion mit einer Mischung aus Aceton und Wasser im Verhältnis 1 zu 1 (v/v)<sup>[134,228]</sup> oder 9 zu 1 (v/v)<sup>[136,198]</sup> ausgefällt werden. Um zu überprüfen, welche Methode am besten auf das alkalilösliche Material der Rinde übertragbar ist, wurden Löslichkeitsversuche mit der NaOH-löslichen Fraktion der Rinde aus Versuchen mit BMImAcO durchgeführt (Tabelle 10).

Alle Fraktionen enthalten sowohl aromatische als auch aliphatische Verbindungen (Anhang: Abbildung 63). Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigen die aromatischen Signale aller aromatenreicher Fraktionen starke Übereinstimmung. Unterschiede gibt es im aliphatischen Bereich. Zur Beurteilung der Ergebnisse können die Integrale der aliphatischen Signale bei 5,2 bis 3,6 ppm (Signale von Kohlenhydraten und Methoxygruppen des Lignins und des Suberins) in Relation zu den Integralen der aromatischen Signale bei 8,6 bis 6,0 ppm gesetzt werden (Tabelle 10).<sup>[222,229–233]</sup> Der Integrationsbereich sollte hierbei so gewählt werden, dass das Ergebnis nicht durch ggf. enthaltenes Wasser (3,3 ppm in DMSO-d<sub>6</sub>) verfälscht wird.

Die mit Aceton erhaltenen Extrakte (Tabelle 10, Einträge 2, 3, VZ 1 = 2,4) enthalten weniger aliphatische Strukturelemente als das mit Ethanol erhaltene Extrakt (Tabelle 10, Eintrag 1, VZ 1 = 2,7). Dies ist ein Hinweis darauf, dass sich mit Aceton Kohlenhydrate besser abtrennen lassen als mit Ethanol. Zudem ist die Ausbeute bei den Extraktionen mit Aceton größer als bei Versuchen mit Ethanol.

Tabelle 10: Löslichkeit der in Natronlauge löslichen Fraktion in einer Mischung aus Ethanol-Wasser (19 : 1, v/v), Aceton-Wasser (9 : 1, v/v) und Aceton-Wasser (1 : 1, v/v)

Lösungsmittel	löslich <sup>a</sup>	VZ 1 <sup>a</sup>	VZ 2 <sup>a</sup>	unlöslich <sup>b</sup>
	(Lignin) / Gew.-%			(Hemicellulose) / Gew.-%
1 Ethanol 95 Vol.-%	38,5	2,7	7,3	61,5
2 Aceton 90 Vol.-%	79,6	2,4	4,6	20,4
3 Aceton 50 Vol.-%	56,8	2,4	3,9	43,2

<sup>a</sup> Frisch gefälltes Material wurde in 30 ml Lösungsmittelmischung für 10 Minuten suspendiert, zentrifugiert, aus dem Überstand die Lösungsmittel abdestilliert, getrocknet und in DMSO-d<sub>6</sub> aufgenommen.

<sup>b</sup> Die kohlenhydratreiche Fraktion war nur zu einem sehr geringen Anteil in DMSO-d<sub>6</sub> löslich.

VZ 1: Verhältnis des Integrals 5,2 bis 3,6 ppm (Kohlenhydrate) zum Integral 8,6 bis 6,0 ppm (Aromaten)

VZ 2: Verhältnis des Integrals 0,3 bis 2,4 ppm (Aliphaten) zum Integral von 8,6 bis 6,0 ppm (Aromaten)

Bei Verwendung beider Aceton-Wasser-Mischungen zur Extraktion ergibt sich die gleiche Verhältniszahl VZ 1 = 2,4 (Tabelle 10, Einträge 2, 3), wenngleich bei größerer Wassermenge auch mehr aliphatische Bestandteile abgetrennt werden (Tabelle 10, Eintrag 3, VZ 2 = 3,9). Auf die Ausbeute hat der Wasseranteil eine starke Auswirkung: Bei höherem Wasseranteil wird die Ausbeute der löslichen Bestandteile von 79,6 Gew.-% auf 56,8 Gew.-% reduziert (Tabelle 10, Einträge 2, 3). Es ist daher wahrscheinlich, dass mit Zunahme der Wasserkonzentration auch größere Moleküle des Lignins und der Hemicellulose ausgefällt werden, hierdurch findet jedoch nicht im gleichen Maße eine Verbesserung der Auftrennung statt.

Anhand der FTIR-Spektren ist zu sehen, dass keine reine Trennung in Aromaten und Hemicellulose erreicht wird (Abbildung 12). Es wurde jedoch eine Erhöhung der Konzentration der aromatischen Bestandteile bzw. der Hemicellulose in den jeweiligen

Fraktionen erreicht, und zwar sowohl bei Versuchen mit Innenholz als auch bei Versuchen mit der Rinde: Charakteristisch für Xylan ist die Bande bei  $1046\text{ cm}^{-1}$  (C-O)<sup>[136,228]</sup>, charakteristisch für Aromaten ist die Bande bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  (Ringschwingung). Sowohl bei Versuchen mit Innenholz als auch bei Versuchen mit der Rinde sind in den FTIR-Spektren bei den hemicellulosereichen Fraktionen die C-O-Bande, bei den ligninreichen Fraktionen sind die Aromaten-Bande stärker ausgeprägt (Abbildung 12).

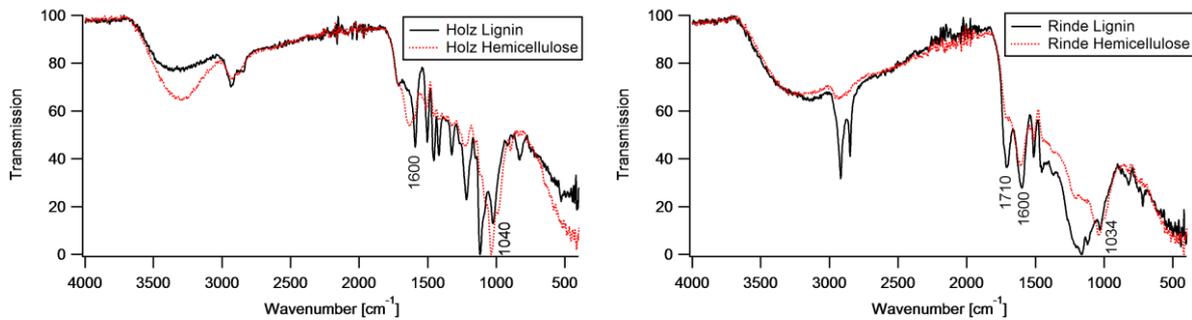


Abbildung 12: FTIR-Spektren der in Aceton-Wasser (9:1, v/v) löslichen ligninreichen (schwarze Linie) und unlöslichen hemicellulosereichen (rote Punkte) Fraktionen des Innenholzes (links) und der Rinde (rechts) aus Extraktionen mit BMImAcO

### 3.3.2.6 Separierung in Hemicellulose und Lignin

Alle in Natronlauge löslichen Produkte enthalten einen größeren Anteil an Lignin (löslich in Aceton 90%ig) als Hemicellulose (unlöslich in Aceton 90%ig) (Tabelle 11). Die größte Menge an Lignin konnte mit BMImAcO gewonnen werden (Holz: 0,8 Gew.-%, Rinde 8,2 Gew.-%). Aus der Rinde konnte mit allen ionischen Flüssigkeiten ein deutlich größerer Anteil an Lignin extrahiert werden als aus dem Innenholz. Qualitativ lässt sich sagen, dass sich mit Sulfonat-basierten ionischen Flüssigkeiten Lignin mit hoher Selektivität extrahieren lässt (Tabelle 12).

Insbesondere für ionische Flüssigkeiten, welche Cellulose nicht lösen, wirkt Cellulose wie eine Barriere. Lignin, welches von vielen Cellulosefasern umgeben wird, kann somit von diesen ionischen Flüssigkeiten schlechter extrahiert werden als Lignin in Biomassen, welche wenig Cellulose enthalten. Aufgrund des viel geringeren Anteils an Cellulose in der Rinde ist das Lignin leichter für Extraktionsmittel zugänglich, welche Cellulose nicht lösen können. Daher ist der Anteil des extrahierten Lignins aus der Rinde bei Extraktionen mit EMImTsO (4,4 Gew.-%) und EMImMsO (7,7 Gew.-%) im Vergleich zum Innenholz erheblich größer. Aufgrund der großen Menge an im Innenholz befindlicher Cellulose wird mit EMImTsO und EMImMsO auch bei  $160^{\circ}\text{C}$  nur eine kleine Menge Lignin aus dem Innenholz extrahiert.

Tabelle 11: Anteile von aus Innenholz und Rinde extrahierter Hemicellulose und extrahiertem Lignin<sup>a</sup> H/R-Me(U)-IL(L)-W(U)-NaOH(L)-HCl(U)-Ac(U) und -Ac(L)

Ionische Flüssigkeit	Temp. / °C	Hemicellulose, Holz / Gew.-%	Lignin, Holz / Gew.-%	Hemicellulose, Rinde / Gew.-%	Lignin, Rinde / Gew.-%
1 BMImCl <sup>a</sup>	120	0,00	0,0	0,14 ± 0,03	1,0 ± 0,4
2 BMImAcO <sup>a</sup>	120	0,14 ± 0,03	0,8 ± 0,1	3,32 ± 0,14	8,2 ± 1,1
3 EMImTsO <sup>a</sup>	120	0,00	0,0	0,00	0,2 ± 0,0
4 EMImMsO <sup>a</sup>	120	0,00	0,0	0,11 ± 0,01	1,0 ± 0,1
5 EMImTsO <sup>a</sup>	160	0,03 ± 0,01	0,4 ± 0,1	0,22 ± 0,04	4,4 ± 0,5
6 EMImMsO <sup>a</sup>	160	0,01 ± 0,01	0,4 ± 0,0	0,40 ± 0,03	7,7 ± 0,4

7	BMImCl / AlCl <sub>3</sub> <sup>a</sup>	120	0,00	19,2 ± 1,4	0,0	14,3 ± 1,5
---	---	-----	------	------------	-----	------------

<sup>a</sup> Innenholz und Rinde mit ionischer Flüssigkeit für 3 Stunden extrahiert, Filtrat mit Wasser gefällt, Niederschlag mit Natronlauge extrahiert, löslicher Anteil mit HCl gefällt, Niederschlag mit Aceton-Wasser (9:1, v/v) extrahiert. Die Angaben beziehen sich auf das zuvor mit Methanol extrahierte Material.

Tabelle 12: Anteil der aromatenreichen Fraktion an allen gefällten Fraktionen

	Ionische Flüssigkeit	Temp. / °C	Holz <sup>a</sup> / %	Rinde <sup>a</sup> / %
1	BMImCl	120	- <sup>b</sup>	87
2	BMImAcO	120	23	67
3	EMImTsO	120	- <sup>b</sup>	85
4	EMImMsO	120	- <sup>b</sup>	90
5	EMImTsO	160	91	95
6	EMImMsO	160	99	95

<sup>a</sup> Berechnungsformel: aromatenreiche Fraktion · (Cellulose + Hemicellulose + aromatenreiche Fraktion)<sup>-1</sup>

<sup>b</sup> Bei Extraktionen mit BMImCl, EMImTsO und EMImMsO fällt nach Extraktion bei 120°C und entsprechender Aufarbeitung beim Innenholz kein Lignin an.

Mit BMImAcO wird die Cellulose teilweise gelöst und gequollen, daher kann Lignin auch aus größeren Holzpartikeln extrahiert werden. Da in der Rinde weniger Cellulose enthalten ist, fällt dieser Vorteil des BMImAcO gegenüber dem EMImMsO nicht mehr stark ins Gewicht, so dass mit EMImTsO und EMImMsO bei 160 °C eine ähnlich große Menge an Lignin aus der Rinde gewonnen wird wie mit BMImAcO bei 120 °C (Tabelle 11, Einträge 2, 6).

### 3.3.2.7 Analyse des Lignins

Unabhängig von den verwendeten Lösungsmitteln zeigen die FTIR- und NMR-Spektren der extrahierten Lignin-Fractionen des Innenholzes starke Übereinstimmungen (Anhang: Abbildung 99-A, Abbildung 64). Gleiches gilt für die Lignin-Fractionen der Rinde (Anhang: Abbildung 99-B, Abbildung 65).

Durch Acetylierung der Hydroxygruppen kann Lignin in eine in Chloroform lösliche Form überführt werden.<sup>[18,230,231,234–239]</sup> Damit sich das Lignin im Acetylierungsreagenz löst, wird es üblicherweise nach dem Fällen gefriergetrocknet.<sup>[236,240]</sup> Es wurde gefunden, dass dieser Schritt umgangen werden kann, indem das Lignin direkt nach dem Fällen in einem großen Überschuss des Acetylierungsreagenz gelöst wird. Nach der Acetylierung ist das Lignin des Innenholzes aus Versuchen ohne Katalysator vollständig löslich in THF. Die aromatenreiche Fraktion der Rinde ist jedoch nur zu 17 bis 29 Gew.-% löslich in THF (Tabelle 13). Die Produkte aus Versuchen mit AlCl<sub>3</sub> sind in beiden Fällen (Holz und Rinde) ebenfalls nur zu 29 Gew.-% löslich in THF.

Tabelle 13: Löslichkeit der acetylierten aromatischen Bestandteile der Rinde in THF  
R-Me(U)-IL(L)-W(U)-NaOH(L)-HCl(U)-Ac(L)-AcO-THF(L)

	Ionische Flüssigkeit	Temp. / °C	Löslicher Anteil / Gew.-%
1	BMImCl	120	19,0 ± 5,7
2	BMImAcO	120	16,7 ± 0,0
3	EMImMsO	120	29,2 ± 6,3
4	EMImTsO	120	26,7 ± 6,7
5	EMImMsO	160	25,0 ± 1,2

6	EMImTsO	160	$27,7 \pm 3,2$
7	BMImCl / AlCl <sub>3</sub>	120	29

Bei allen FTIR-Spektren ist nach der Acetylierung eine deutliche Reduzierung der OH-Valenzschwingung ( $3200\text{ cm}^{-1}$ ) und eine Zunahme der Carbonylbande ( $1733\text{ cm}^{-1}$ ) zu beobachten (Abbildung 13, Anhang: Abbildung 100).

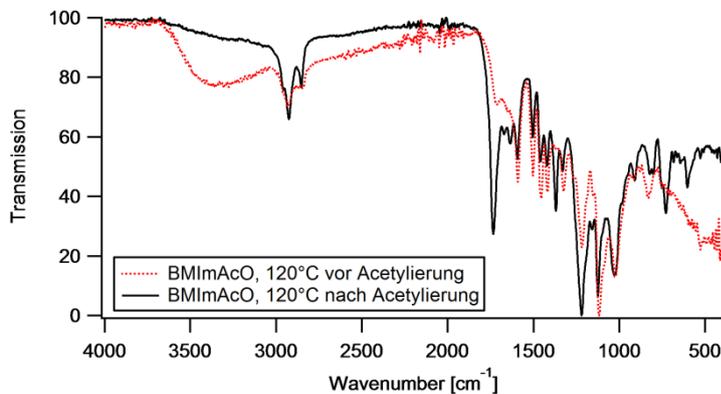


Abbildung 13: FTIR-Spektren des Lignins des Innenholzes vor Acetylierung (rote Punkte) und nach der Acetylierung (schwarze Linie)

Bei der in THF unlöslichen Fraktion der Rinde ist die OH-Valenzschwingung zwar auch reduziert, jedoch ist die Carbonylbande etwas schwächer ausgeprägt als bei der THF-löslichen Fraktion (Abbildung 14, Anhang: Abbildung 101). Hierbei ist zu beachten, dass bei der verwendeten ATR-Methode Intensitätsunterschiede auch aufgrund unterschiedlicher Partikelgrößen zustande kommen können. Es wird dennoch angenommen, dass die unlösliche Fraktion Substanzen enthält, die eine geringere Anzahl an alkoholischen OH-Gruppen aufweisen und folglich auch einen geringeren Acetylierungsgrad haben. Die Unlöslichkeit in THF könnte auf das Vorhandensein von Carboxylgruppen zurückzuführen sein, welche sich nicht acetylieren lassen. Dies ist insbesondere deshalb wahrscheinlich, da in der Birke enthaltenes Suberin einen großen Anteil an Fettsäuren und Phenolsäuren enthält.<sup>[36]</sup> Dies ist auch anhand der Carbonylbanden in den FTIR-Spektren der aromatischen Bestandteile der Rinde vor der Acetylierung zu sehen (Abbildung 14, Anhang: Abbildung 101).

Das Verhältnis von aliphatischen zu aromatischen Hydroxygruppen im Lignin lässt sich nach deren Acetylierung aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum abschätzen. Die chemische Verschiebung der acetylierten aliphatischen Hydroxygruppen liegt im Bereich von 1,7 bis 2,1 ppm und von den acetylierten aromatischen Hydroxygruppen im Bereich von 2,1 bis 2,4. Das Verhältnis bei Versuchen mit Innenholz liegt bei 1,3 bis 1,6 zu 1 und bei Versuchen mit Rinde bei 0,8 bis 1,5 zu 1, gerechnet als aliphatische Hydroxygruppen pro aromatische Hydroxygruppen. Das Holzlignin und das Rindenlignin haben somit ein vergleichbares Verhältnis (Anhang: Abbildung 66, Abbildung 67).

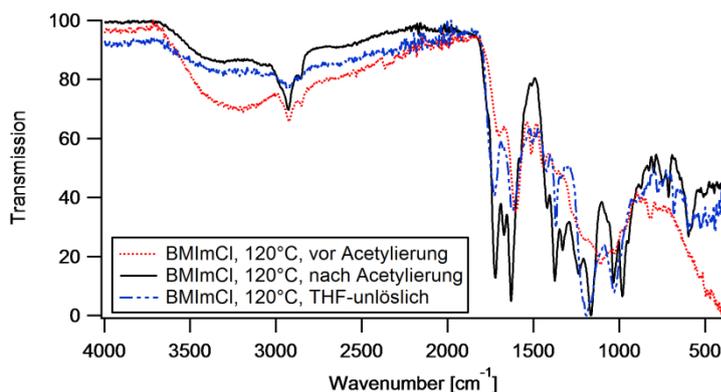


Abbildung 14: FTIR-Spektren des Rindenslignins vor der Acetylierung (rote Punkte), nach der Acetylierung und THF löslich (schwarze Linie) und nach der Acetylierung und THF-unlöslich (blaue Striche)

### GPC-Analyse des Lignins

Alle Lignin-Fractionen des Innenholzes und der Rinde wurden mit der GPC analysiert und Dimethylsulfoxid (DMSO) als Eluent verwendet. Die nach Acetylierung THF-löslichen Proben wurden unter Verwendung von THF als Eluent mit der GPC untersucht.

Die erhaltenen Ligninproben aus Versuchen mit Innenholz (Tabelle 14) sind vollständig löslich in DMSO. Insbesondere die Ligninproben, welche ohne Verwendung eines zusätzlichen Katalysators extrahiert wurden (Tabelle 14, Einträge 1-6), haben ein relativ kleines Molekulargewicht (Vergleichswerte s. Tabelle 15).

Tabelle 14: Molekulargewicht des Innenholzlignins (Eluent: DMSO, Kalibration: Pullulan-Standards) H-Me(U)-IL(L)-W(U)-NaOH(L)-HCl(U)-Ac(L)

	Ionische Flüssigkeit	Temp. / °C	M <sub>n</sub> / kg·mol <sup>-1</sup>	M <sub>w</sub> / kg·mol <sup>-1</sup>	PDI M <sub>w</sub> ·M <sub>n</sub> <sup>-1</sup>
1	BMImAcO	120	1,2 ± 0,1	5,5 ± 0,1	4,5
2	BMImCl	120	- a	- a	- a
3	EMImTsO	120	- a	- a	- a
4	EMImMsO	120	- a	- a	- a
5	EMImTsO	160	1,7 ± 0,1	6,8 ± 0,1	4,2
6	EMImMsO	160	1,4 ± 0,1	4,9 ± 0,1	3,6
7	BMImCl / AlCl <sub>3</sub>	120	2,1 ± 0,1	19,4 ± 0,1	9,2

<sup>a</sup> Bei Extraktionen mit BMImCl, EMImTsO und EMImMsO fällt nach Extraktion bei 120°C und entsprechender Aufarbeitung beim Innenholz kein Lignin an.

Die genaue Zusammensetzung des Lignins ist nicht bekannt. Eine grobe Abschätzung des Polymerisationsgrades mit der Annahme, dass das Lignin aus Coniferyleinheiten ( $M = 180,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) aufgebaut ist, ergibt einen mittleren Polymerisationsgrad des ohne zusätzlichen Katalysator extrahierten Lignins (Tabelle 14, Einträge 1, 5, 6) von  $8,0 \pm 1,5$ .

Die relativ kleinen Molekulargewichte resultieren aus der besseren Löslichkeit von kleinen Molekülen im Vergleich zu größeren und aus Spaltungsreaktionen, welche durch die ionischen Flüssigkeiten katalysiert werden. Auch George et al. fanden nach Rühren von Organosolv-Lignin und Alkali-Lignin (Indulin AT) in ionischen Flüssigkeiten (u.a. BMImAcO und BMImCl) bei 120 °C für 3 Stunden eine Verschiebung des GPC-Elugramms hin zu

kleinerer Molmassen.<sup>[212]</sup> Dieser Effekt ist bei BMImAcO stärker ausgeprägt als bei BMImCl und resultiert aus der Spaltung der  $\beta$ -O-4-Bindung. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in den gefundenen Ergebnissen wieder: Sowohl bei Innenholz (Tabelle 14, Eintrag 1) als auch bei der Rinde (Tabelle 16, Eintrag 1) ist das Molekulargewicht bei Verwendung von BMImAcO am kleinsten.

Das Lignin aus dem Versuch mit BMImCl / AlCl<sub>3</sub> weist ein höheres Molekulargewicht und eine hohe Polydispersität auf (Tabelle 14, Eintrag 7). Es wurde in Kapitel 3.3.1 diskutiert, dass dies insbesondere aus Kondensationsreaktionen des HMF und Furfural resultiert.

Tabelle 15: Molekulargewichte verschiedener Lignintypen

Lignin	M <sub>n</sub> / kg·mol <sup>-1</sup>	M <sub>w</sub> / kg·mol <sup>-1</sup>	PDI M <sub>w</sub> ·M <sub>n</sub> <sup>-1</sup>	
1 Kraft Lignin aus Papiermühle, Schweden	5,7*	16,5	2,9	[218]
2 Kraft Lignin	2,2	19,8	9,0	[240]
3 Kraft Lignin	8,6*	15,4	1,8	[27]
4 Klason Lignin von <i>Eucalyptus globules</i>	3,3*	5,0	1,5	[241]
5 Organosolv Lignin (Methanol) von <i>Eucalyptus globules</i>	5,3*	8,5	1,6	[241]
6 Organosolv Lignin (Ethanol, O-Acetyl)	1,8	4,1	2,3	[240]
7 Organosolv Lignin (Methanol / Alkali)	2,3	10,8	4,7	[240]
8 Steam Explosion Lignin (Tulpenbaum)	2,0	11,3	5,8	[240]
9 Mit Ameisensäure aus Birkenmehl	6,1*	11,0	1,8	[61]

\* M<sub>n</sub> wurde nicht explizit in der Literaturstelle angegeben und wurde daher aus M<sub>w</sub> und dem PDI berechnet

Obwohl die Zahlenmittel der aromatischen Bestandteile der Rinde (Tabelle 16) auf gleichem Niveau liegen wie die des Innenholzes (Tabelle 14), zeichnen sich die in DMSO löslichen aromatischen Bestandteile der Rinde durch große Polydispersitätswerte aus. Ein kleiner Anteil des Rindenlignins verbleibt unlöslich in DMSO. Dies lässt sich damit erklären, dass die Rinde aufgrund des zusätzlich enthaltenen Suberins wesentlich inhomogener aufgebaut ist als das Lignin des Innenholzes und zusätzlich höhermolekulare Bestandteile enthält.

Tabelle 16: Molekulargewicht des Rindenlignins (Eluent: DMSO, Kalibration: Pullulan-Standards)  
R-Me(U)-IL(L)-W(U)-NaOH(L)-HCl(U)-Ac(L)

Ionische Flüssigkeit	Temp. / °C	M <sub>n</sub> / kg·mol <sup>-1</sup>	M <sub>w</sub> / kg·mol <sup>-1</sup>	PDI M <sub>w</sub> ·M <sub>n</sub> <sup>-1</sup>
1 BMImAcO	120	1,2 ± 0,1	8,1 ± 0,6	6,6
2 BMImCl	120	1,4 ± 0,1	16,3 ± 2,8	11,3
3 EMImTsO	120	2,0 ± 0,1	13,2 ± 0,2	6,7
4 EMImMsO	120	1,4 ± 0,1	13,8 ± 0,3	9,7
5 EMImTsO	160	2,4 ± 0,1	43,7 ± 2,4	18,4
6 EMImMsO	160	2,4 ± 0,1	45,5 ± 0,1	18,9
7 BMImCl / AlCl <sub>3</sub>	120	2,0 ± 0,1	18,4 ± 0,1	9,0

Bei den Extraktionen bei 120 °C (Tabelle 16, Einträge 1-4) wird unter Verwendung von BMImAcO das kleinste Molekulargewicht vorgefunden, was wiederum aus Spaltungsreaktionen, insbesondere der  $\beta$ -O-4-Bindung und Esterspaltung des Suberins

resultiert. Bei der Verwendung aller weiteren ionischen Flüssigkeiten werden deutlich höhere Molekulargewichte beobachtet.

Im Kontrast zum Innenholz sind die Molekulargewichte und die Polydispersitätswerte der Ligninproben der Rinde aus Extraktionen bei 160 °C (Tabelle 16, Einträge 5,6) gegenüber den Extraktionen bei 120 °C (Einträge 1 – 4) deutlich erhöht. Grundsätzlich kann dies damit zusammenhängen, dass bei höherer Temperatur zusätzlich größere Moleküle extrahiert werden oder auch die extrahierten Bestandteile Reaktionen eingehen, die zu einem Anstieg des Molekulargewichts führen. Aufgrund der starken Verdünnung wird der zweite Fall als weniger wahrscheinlich angesehen. Die sauer katalysierten Versuche mit BMImCl / AlCl<sub>3</sub> liegen im Falle der Rinde (Tabelle 16, Eintrag 7) und des Innenholzes (Tabelle 14, Eintrag 7) auf gleichem Niveau.

Alle acetylierten Lignin-Fractionen des Innenholzes zeigen bei der GPC-Analyse unter Verwendung von THF als Eluent ein etwas größeres Molekulargewicht (Tabelle 17) als die Proben vor der Acetylierung, welche unter Verwendung von DMSO als Eluent gemessen wurden (Tabelle 14). Das Massenmittel liegt im Mittel um 15 % höher. Das Zahlenmittel der acetylierten Proben (Tabelle 17, Einträge 1 - 3) liegt im Mittel um 930 g·mol<sup>-1</sup> höher (+65 %). Dies entspräche bei einem mittleren Polymerisationsgrad von 8 (s.o.) einer Molmassenzunahme von 116 g·mol<sup>-1</sup> pro Coniferyleinheit und somit rechnerisch 2,8 Acetatgruppen pro Monomereinheit. Bei dieser Betrachtung ist jedoch mit einem relativ großen Fehler zu rechnen: Es ist zu beachten, dass sich das hydrodynamische Volumen durch das Lösungsmittel und durch das Acetylieren ändert und dass auch andere Standards wegen unterschiedlicher Löslichkeit in den Lösungsmitteln verwendet wurden. Präzise können somit nur die Messergebnisse unter Verwendung des gleichen Eluenten miteinander verglichen werden. Dennoch können auch die Messergebnisse unter Verwendung von THF und DMSO qualitativ miteinander verglichen werden, wenn sich diese sehr stark voneinander unterscheiden.

Tabelle 17: Molekulargewicht des Innenholzlignins nach Acetylierung (Eluent: THF, Kalibration: PS-Standards) H-Me(U)-IL(L)-W(U)-NaOH(L)-HCl(U)-Ac(L)-AcO

	Ionische Flüssigkeit	Temp. / °C	M <sub>n</sub> / kg·mol <sup>-1</sup>	M <sub>w</sub> / kg·mol <sup>-1</sup>	PDI M <sub>w</sub> ·M <sub>n</sub> <sup>-1</sup>
1	BMImAcO	120	3,0 ± 0,8	6,5 ± 0,1	2,2
2	BMImCl	120	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>
3	EMImTsO	120	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>
4	EMImMsO	120	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>
5	EMImTsO	160	2,2 ± 0,8	4,2 ± 1,1	1,9
6	EMImMsO	160	1,9 ± 0,8	4,4 ± 1,1	2,3
7	BMImCl / AlCl <sub>3</sub>	120	0,4 ± 0,1	1,0 ± 0,1	2,5

<sup>a</sup> nur 29 Gew.-% löslich in THF

<sup>b</sup> Bei Extraktionen mit BMImCl, EMImTsO und EMImMsO fällt nach Extraktion bei 120°C und entsprechender Aufarbeitung beim Innenholz kein Lignin an.

Das nach der Acetylierung in THF lösliche Rindenlignin (Tabelle 18) hat ein deutlich kleineres Molekulargewicht als das Rindenlignin vor der Acetylierung, welches in DMSO gemessen

wurde (Tabelle 16). Das Zahlenmittel der Molmasse liegt im Durchschnitt bei  $460 \pm 60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Tabelle 19) und bei rund einem Viertel des Zahlenmittels des Lignins vor der Acetylierung. Grund hierfür ist, dass nur ein kleiner Teil des Produktes in THF löslich ist (s. Tabelle 13) und die größeren Moleküle ungelöst bleiben. Alle Werte (Tabelle 18) liegen auf gleichem Niveau, so dass gesagt werden kann, dass mit THF niedermolekulare Bestandteile des acetylierten Rindenlignins selektiv gelöst werden bzw. höhermolekulare Bestandteile selektiv gefällt werden können.

Tabelle 18: Molekulargewicht der nach Acetylierung THF-löslichen Fraktion des Rindenlignins (Eluent: THF, Kalibration: PS-Standards) R-Me(U)-IL(L)-W(U)-NaOH(L)-HCl(U)-Ac(L)-AcO-THF(L)

Ionische Flüssigkeit	Temp. / °C	$M_n$ / $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_w$ / $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	PDI $M_w\cdot M_n^{-1}$
1 BMImAcO	120	$0,51 \pm 0,10$	$2,10 \pm 0,10$	4,1
2 BMImCl	120	$0,49 \pm 0,05$	$2,41 \pm 0,09$	4,9
3 EMImTsO	120	$0,51 \pm 0,05$	$2,60 \pm 0,01$	5,1
4 EMImMsO	120	$0,43 \pm 0,00$	$2,15 \pm 0,01$	5,0
5 EMImTsO	160	$0,40 \pm 0,03$	$1,76 \pm 0,08$	4,4
6 EMImMsO	160	$0,42 \pm 0,05$	$1,94 \pm 0,06$	4,6
7 BMImCl / AlCl <sub>3</sub>	120	$0,46 \pm 0,10$	$1,19 \pm 0,10$	2,6

Die in THF unlöslichen Fraktionen sind ebenfalls nicht vollständig löslich in DMSO. Der Grund hierfür wird in höhermolekularen und somit in DMSO unlöslichen Bestandteilen des Rindenlignins gesehen. Mit THF wurden somit nur niedermolekulare Bestandteile, mit DMSO auch höhermolekulare Bestandteile des Rindenlignins gelöst. Ein ähnliches Verhalten fanden auch Bylin et al., welche Lignin in höher- und niedermolekulare Bestandteile mit Ethanol auftrennten.<sup>[218]</sup>

Tabelle 19: Molekulargewicht der nach Acetylierung THF-unlöslichen Fraktion des Rindenlignins (Eluent: DMSO, Kalibration: Pullulan-Standards) R-Me(U)-IL(L)-W(U)-NaOH(L)-HCl(U)-Ac(L)-AcO-THF(U)

Ionische Flüssigkeit	Temp. / °C	$M_n$ / $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_w$ / $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	PDI $M_w\cdot M_n^{-1}$
1 BMImAcO	120	$1,2 \pm 0,1$	$8,2 \pm 0,1$	6,8
2 BMImCl	120	$2,0 \pm 0,6$	$38,5 \pm 16,8$	19,3
3 EMImMsO	120	$2,5 \pm 0,1$	$37,9 \pm 3,4$	15,2
4 EMImTsO	160	$2,4 \pm 0,2$	$37,0 \pm 4,0$	15,4
5 EMImMsO	160	$2,5 \pm 0,2$	$27,3 \pm 0,7$	10,9

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Innenholz und Rinde ein ähnliches Lösungsverhalten in Bezug auf die ausgewählten ionischen Flüssigkeiten aufweisen. Von der Rinde löst sich in den ausgewählten ionischen Flüssigkeiten ohne Zusatz eines Katalysators ein deutlich größerer Anteil in der gleichen Zeit als vom Innenholz. Ebenso kann aus der Rinde im Vergleich zum Innenholz bei den gewählten Bedingungen eine vielfache Menge Lignin mit ionischen Flüssigkeiten extrahiert werden.

Bei der Wahl einer zur Extraktion geeigneten ionischen Flüssigkeit muss beachtet werden, dass BMImAcO am wenigsten inert ist. BMImAcO zersetzt sich bei 120 °C und reagiert nach

3h bei 120°C mit Lignin und Hemicellulose: Lignin wird teilweise acetyliert und Xylan deacetyliert.<sup>[242]</sup> Es wurde gezeigt, dass sich auch BMImCl bei 120 °C nicht inert verhält. EMImTsO und EMImMsO sind hingegen bis 160 °C thermisch sehr stabil und es können selektiv aromatische Bestandteile aus Holz und Rinde extrahiert werden. Da Cellulose nicht gelöst wird, eignen sich diese ionischen Flüssigkeiten nur bei cellulosearmen Biomassen wie Rinde oder bei sehr fein gemahlene Lignocellulosen, da die Cellulosefasern als Barriere wirken. Insbesondere bei Extraktionsversuchen mit Rinde wurde zudem beobachtet, dass eine Erhöhung der Extraktionstemperatur von 120 °C auf 160 °C einen Anstieg des Molekulargewichts bewirkt (Tabelle 16, Einträge 5, 6). Obwohl die Acetylierung der Hydroxygruppen des Holz-Lignins in einem in THF bzw. Chloroform löslichen Produkt resultiert, verbleibt das Rindenlignin nach Acetylierung zum größten Teil unlöslich in THF bzw. Chloroform. Dennoch ist eine Verwertung des Rindenlignins in Analogie zum Lignin aus dem Innenholz (Lit.<sup>[243–246]</sup>) in einer Copolymerisation mit anderen Monomeren (z.B. zum Polyurethan, Epoxidharz, Phenolharz) oder als Mischung mit anderen Materialien (z.B. zum Polyolefin, Poly(vinylchlorid)) grundsätzlich denkbar.

Mit ionischen Flüssigkeiten lassen sich die höhermolekularen Bestandteile des Innenholzes und der Rinde extrahieren. In den nächsten Kapiteln wird nun gezeigt, wie sich niedermolekulare Bestandteile aus der in Methanol löslichen Fraktion der Birkenrinde gewinnen lassen.

### 3.4 Die in Methanol lösliche Fraktion der Birkenrinde

Durch eine Soxhlet-Extraktion mit Methanol konnten 2,2 Gew.-% Extrakt aus dem Innenholz und 13,4 Gew.-% Extrakt aus der Rinde bezogen auf das trockene Ausgangsmaterial gewonnen werden (s. Kap. 3.1). Die extrahierbaren Bestandteile schwanken in Menge und Zusammensetzung stärker, als es beim Innenholz der Fall ist. Darüber hinaus ist Menge und Zusammensetzung abhängig von der Baumart, der Wachstumsregion, Rindenschicht und der Extraktionsmethode.<sup>[247]</sup>

Beide Extrakte enthalten sowohl aromatische, als auch aliphatische Bestandteile, wobei der Anteil der aromatischen Protonen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sowohl beim Extrakt des Innenholzes (11,7 %, Abbildung 15) als auch beim Extrakt der Rinde (11,1 %, Abbildung 16) relativ gleich ist. Im methanolischen Extrakt des Innenholzes der Hängebirkenrinde sind verschiedene aromatische Bestandteile enthalten, die teilweise mit Sacchariden kovalent verbunden sind.<sup>[156]</sup> Beispiele hierfür sind Betulosidpentoside, (+)-Catechin, Catechinpentosid, Rhododendrin, 5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanon und Platyphylloside (Abbildung 17).<sup>[248]</sup>

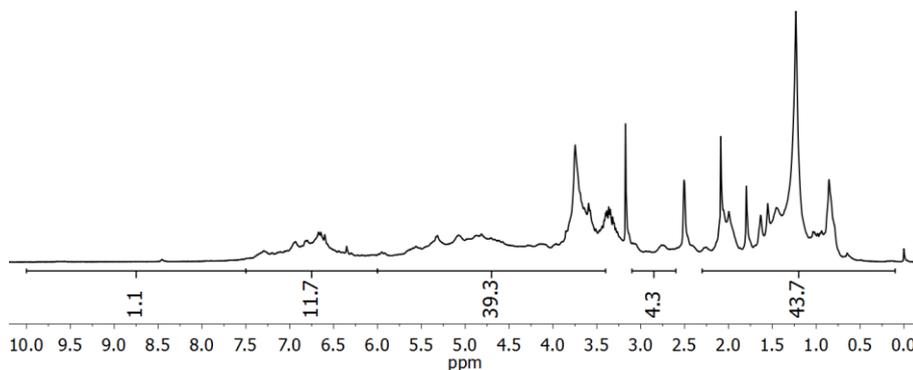


Abbildung 15:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der in Methanol löslichen Bestandteile des Innenholzes in  $\text{DMSO-d}_6$

Beim  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rindenextraktes (Abbildung 16) sind relativ scharfe Aromatensignale zwischen 6,5 und 7,2 ppm und ein breites Signal zwischen 7,8 und 10 ppm zu sehen. Dies deutet auf einen hohen Anteil para-substituierter Phenole im Extrakt der Rinde hin.

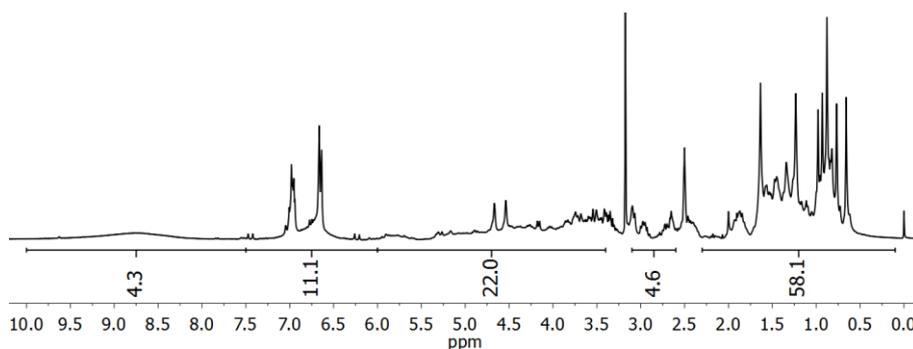


Abbildung 16:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der in Methanol löslichen Bestandteile der Rinde in  $\text{DMSO-d}_6$

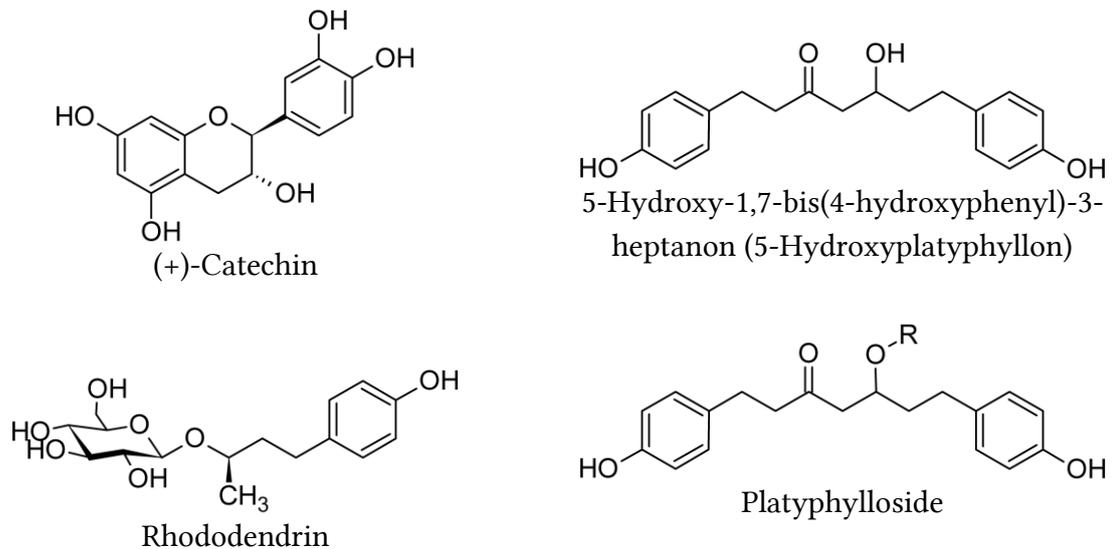


Abbildung 17: Ausgewählte Strukturen von aus Birkenholz extrahierbaren phenolischen Bestandteilen [248]

Aus der Literatur ist bekannt, dass auch in der Rinde der Hängebirke eine Vielzahl von extrahierbaren aromatischen Bestandteilen enthalten sind. Hierzu gehören unter anderem Diarylheptanoidglycoside, Flavonoide (Abbildung 18) sowie Phenole und deren Glycoside.<sup>[158,249–251]</sup>

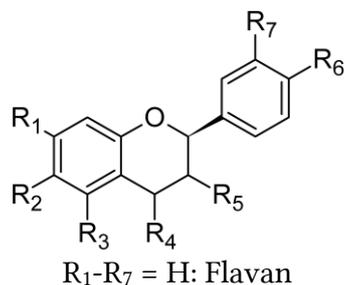


Abbildung 18: Grundstruktur der Flavonoide

Da sich mit Methanol eine deutlich größere Menge Extrakt aus der Rinde als aus dem Innenholz gewinnen lässt, wird der Rindenextrakt im nächsten Kapitel hinsichtlich der Isolierung von Substanzen mit Aromatenstruktur betrachtet.

### 3.4.1 Abtrennen aliphatischer Bestandteile

Um aromatische Substanzen aus dem Rindenextrakt zu gewinnen, könnte es von Vorteil sein, diese in einem ersten Schritt von den aliphatischen Substanzen zu trennen. Diese enthalten hauptsächlich Terpene, insbesondere Triterpene wie Betulin (Abbildung 19) und Betulinsäure.<sup>[252]</sup>

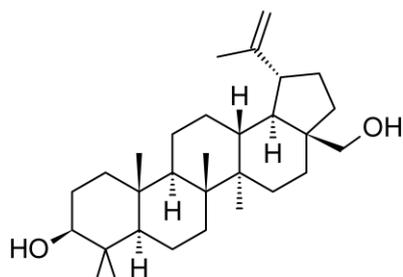


Abbildung 19: Struktur des Betulins

Die Löslichkeit des methanolischen Extraktes der Rinde R-Me(L) in organischen Lösungsmitteln ist sehr unterschiedlich (Tabelle 20). Die löslichen Anteile unterscheiden sich in Quantität, Farbe und Zusammensetzung. Die Beurteilung der Zusammensetzung hinsichtlich des Anteils an aromatischen und aliphatischen Strukturelementen kann anhand einer Verhältniszahl (VZ) erfolgen, indem der Quotient der Integrale aus aliphatischen und aromatischen Signalen des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums gebildet wird (Abbildung 20, Anhang: Abbildung 68, Abbildung 69). Je kleiner diese Verhältniszahl ist, desto kleiner ist der Anteil aliphatischer Strukturelemente in Relation zu aromatischen.

Bei Verwendung von Ethylacetat, Dichlormethan, Diethylether, Toluol und Hexan wurden Extrakte erhalten, deren  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren überwiegend Signale im aliphatischen Bereich zeigen (Verhältniszahlen sind größer als 21, Tabelle 20, Eintrag 5-10). Diese Extrakte haben eine gelbe Farbe – im Falle von Hexan ist sie weiß.

Tabelle 20: Löslichkeit des methanolischen Extraktes der Rinde R-Me(L) in organischen Lösungsmitteln

		löslicher Anteil / %	Farbe d. löslichen Anteils	löslich VZ <sup>b</sup>	unlöslicher Anteil / %	unlöslich VZ <sup>b</sup>
1	Methanol <sup>a</sup>	93	braun	3,9	7	-
2	2-Propanol <sup>a</sup>	78	braun	6,4	22	3,4
3	THF <sup>a</sup>	51	braun	8,9	49	2,2
4	Aceton <sup>a</sup>	50	braun	7,6	50	1,1
5	Ethylacetat <sup>a</sup>	34	gelb	21,2	66	1,0
6	Dichlormethan <sup>a</sup>	33	gelb	46,9	67	1,0
7	Diethylether <sup>a</sup>	31	gelb	37,4	69	1,1
8	Toluol <sup>a</sup>	20	gelb	39,3	80	2,1
9	n-Hexan <sup>a</sup>	3	weiß	- <sup>d</sup>	97	4,1
10	Diethylether <sup>b</sup>	37,5	gelb	23,7	62,5	0,7

<sup>a</sup> Methanolisches Extrakt (30 mg) in organischem Lösungsmittel (1 ml) für 24 Stunden gerührt, zentrifugiert, Lösungsmittel verdampft, Extrakt und Rückstand getrocknet. <sup>b</sup> Soxhlet-Extraktion mit Diethylether

<sup>c</sup> Verhältniszahl (VZ): Integral 0,5 - 2,1 ppm geteilt durch das Integral 6,2 - 7,7 ppm des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (in DMSO- $d_6$ , s. Abbildung 20-A). <sup>d</sup> keine aromatischen Signale vorhanden

Der größte Anteil an aromatischen Signalen ist in dem unlöslichen Rückstand nach Extraktion mit Aceton, Ethylacetat, Dichlormethan bzw. Diethylether enthalten (die Verhältniszahlen liegen bei 1,0 bis 1,1). Die Ausbeute der unlöslichen Fraktion ist bei Verwendung von Dichlormethan (67 %) und Diethylether (69 %) am größten. Um selektiv

aliphatische Anteile zu entfernen und gleichzeitig eine möglichst hohe Ausbeute an Rückstand zu erhalten, kann daher Methylenchlorid oder Diethylether verwendet werden.

Die Soxhlet-Extraktion mit Diethylether ist effektiver als die einfache Extraktion mit dem gleichen Lösungsmittel (Tabelle 20, Eintrag 7, 10). Mit Diethylether werden in der Soxhlet-Extraktion 37,5 Gew.-% Extrakt aus dem methanolischen Extrakt der Rinde erhalten. Anhand der kleinen Verhältniszahl von 0,7 (Abbildung 20-A) ist zu erkennen, dass die aliphatischen Bestandteile des Rückstandes R-Me(L)-DEE(U) deutlich reduziert sind. Die aromatischen Bestandteile des Rückstandes R-Me(L)-DEE(U) enthalten zudem überwiegend para-substituierte Phenoleinheiten (Abbildung 20-B, Tabelle 21).

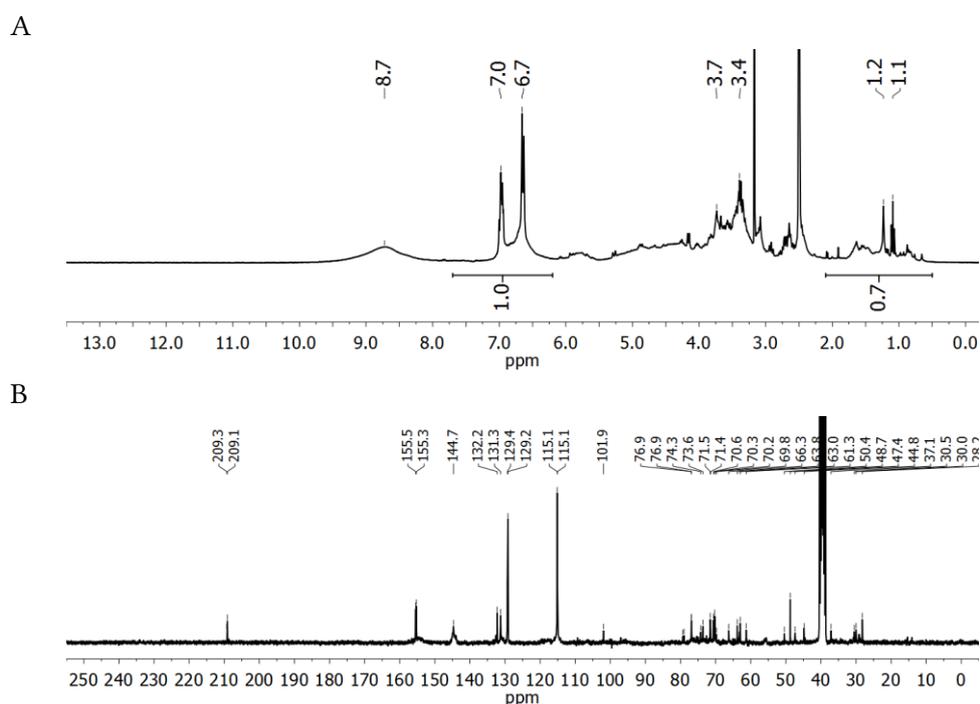


Abbildung 20: <sup>1</sup>H-(A) und <sup>13</sup>C-(B) NMR-Spektrum der in Diethylether unlöslichen Fraktion R-Me(L)-DEE(U) in DMSO-d<sub>6</sub>; Integrale (A): 0,5 bis 2,1 ppm und 6,2 bis 7,7 ppm

Tabelle 21: Zuordnung <sup>13</sup>C-NMR-Signale der Diethylether unlöslichen Bestandteile (Abbildung 20)

Nr.	Bereich /ppm	Zuordnung
1	209	Nickkonjugiertes CO
2	155	C <sub>4</sub> in p-Hydroxyphenyl
3	144	C <sub>1</sub> in p-Hydroxyphenyl
4	129-132	C <sub>2,6</sub> in p-Hydroxyphenyl
5	115	C <sub>3,5</sub> in p-Hydroxyphenyl
6	< 80	C aliphatisch

Der in Diethylether unlösliche Rückstand R-Me(L)-DEE(U) ist vollständig löslich in Pyridin und lässt sich somit leicht acetylieren. Nach der Acetylierung sind die phenolischen Hydroxygruppen vollständig umgesetzt (Anhang: Abbildung 71-A) und das Produkt ist löslich in vielen gängigen organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Chloroform, Acetonitril,

DMSO und THF. Das acetylierte Produkt ist oligomerer Natur und hat ein Zahlenmittel von  $2300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  und eine Polydispersität von 2,8 (gemessen in THF, Kalibriert mit PS-Standards).

Der in Diethylether lösliche Extrakt R-Me(L)-DEE(L) besteht überwiegend aus aliphatischen Bestandteilen (Abbildung 21). Ausgehend von Erkenntnissen aus der Literatur ist zu erwarten, dass ein großer Anteil hiervon Betulinderivate sind.<sup>[252]</sup> Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Betulins sind die Signale von insgesamt 50 Protonen enthalten.<sup>[253]</sup> Im Bereich von 0,5 bis 2,0 ppm fallen hierbei die Signale von insgesamt 43 Protonen in einem Multiplet zusammen. Die Doppelbindung des Betulins ergibt Signale bei 4,7 und 4,6 ppm. Es sind starke Übereinstimmungen mit dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des in Diethylether löslichen Extrakts R-Me(L)-DEE(L) und den Signalen des Betulins zu erkennen (Anhang: Abbildung 72).<sup>[253]</sup>

Gleichzeitig werden mittels Soxhlet-Extraktion mehr aromatische Bestandteile extrahiert als es bei der einfachen Extraktion des Lösungsversuchs der Fall ist. Dies zeigt die tiefere Verhältniszahl von 23,7 gegenüber 37,4 an. Neben der großen Anzahl überwiegend aliphatischer Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 21-B) sind auch dort die Signale von para-substituierten Phenoleinheiten zu sehen (Zuordnung s. Tabelle 21). Im Gegensatz zum in Diethylether unlöslichen Rückstand R-Me(L)-DEE(U) (Abbildung 20-A) sind die Signale des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums des löslichen Extraktes R-Me(L)-DEE(L) (Abbildung 21-A) sehr schmal, was wiederum auf relativ kleinere Moleküle hindeutet.

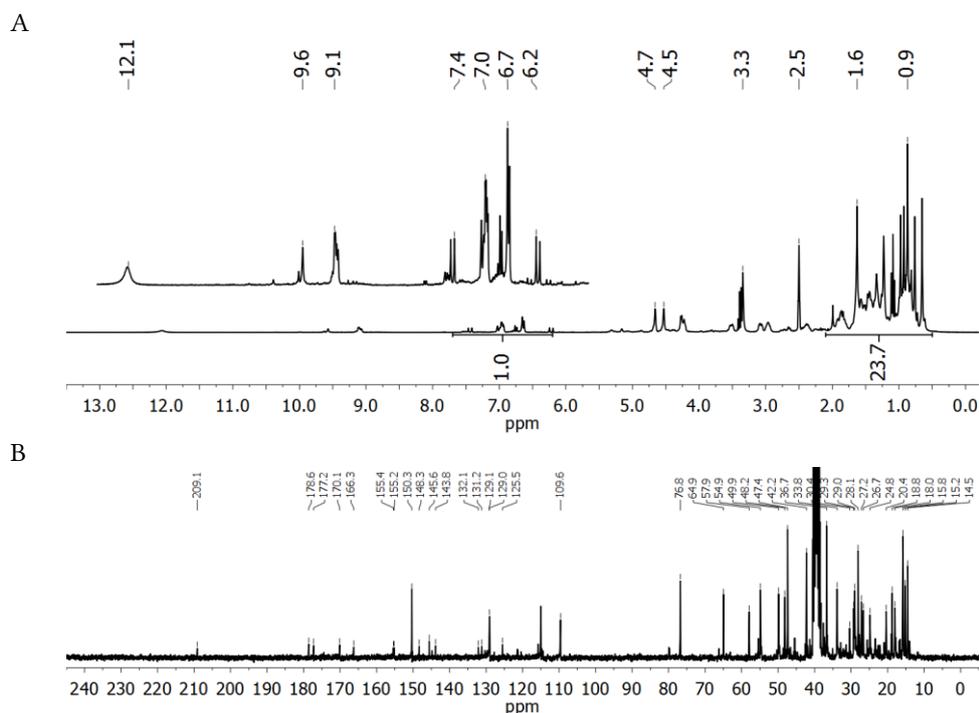


Abbildung 21:  $^1\text{H}$ - (A) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (B) der in Diethylether löslichen Fraktionen R-Me(L)-DEE(L) in DMSO-d<sub>6</sub>

Es stellt sich nun die Frage, um welche Verbindungen es sich bei diesen niedermolekularen aromatischen Substanzen im diethyletherlöslichen Extrakt R-Me(L)-DEE(L) handelt und wie sich diese aus dem Gemisch mit überwiegend aliphatischen Verbindungen isolieren lassen.

### 3.4.2 Isolierung von Diarylheptanoiden Weg 1

Da der in Diethylether lösliche Extrakt R-Me(L)-DEE(L) auch in vielen weiteren gängigen organischen Lösungsmitteln wie z.B. Chloroform, Dichlormethan und Methanol gut löslich ist, kann er säulenchromatographisch untersucht werden. Mit einer Mischung aus Chloroform und Methanol (9:1, v/v) lässt sich der Extrakt über Kieselgel chromatographisch auftrennen. Die ersten Fraktionen ( $R_f$ -Werte: 0,5 bis 1,0) sind aliphatischer Natur und enthalten keine aromatischen Signale (Anhang: Abbildung 73). Der Anteil dieser Fraktionen beträgt in der Summe 58,2 Gew.-%. Alle weiteren Fraktionen ( $R_f$ -Wert: 0,2 bis 0,4) haben einen Gewichtsanteil vom eingesetzten Material von je 0,3 bis 5,8 Gew.-% und enthalten aromatische und aliphatische Verbindungen. Die meisten Fraktionen ( $R_f$ -Wert: 0,22 – 0,37) enthalten im NMR-Spektrum Signale von para-substituiertem Phenol. Aufgrund der Vielzahl von Substanzen lässt sich das Gemisch in einem einzigen Schritt nicht vollständig auftrennen.

Mit Diethylether kann die vierte Säulenfraktion Me(L)-DEE(L)-S4 ( $R_f$ -Wert: 0,33) über Kieselgel in zwei Hauptfraktionen aufgespalten werden (Abbildung 22). Diese beiden Fraktionen sind sauber genug, um via NMR, ESI-MS und GC-MS Strukturvorschläge zu generieren. Als Hauptbestandteil der Fraktion R-Me(L)-DEE(L)-S4-S2 ( $R_f$ -Wert: 0,81) wurde 1,7-Bis(4-Hydroxyphenyl)heptan-3-ol (Abbildung 23-A) identifiziert. Der Hauptbestandteil der Fraktion Me(L)-DEE(L)-S4-S3 ( $R_f$ -Wert: 0,70) ist 5-hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanon (Abbildung 23-B).

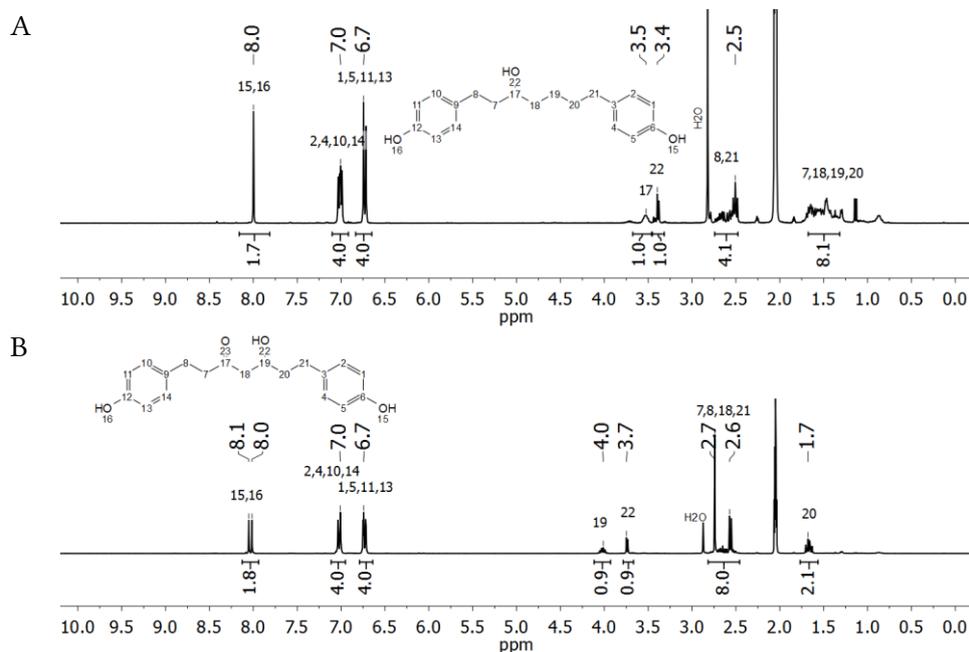


Abbildung 22:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Fraktion Me(L)-DEE(L)-S4-S2 (A) und Me(L)-DEE(L)-S4-S3 (B) in Aceton- $d_6$

In der Birkenrinde sind verschiedene Glycoside der gefundenen Diarylheptanoide enthalten.<sup>[250,251,254]</sup> Die gefundenen Aglycone können auch durch Hydrolyse aus den entsprechenden Glycosiden gebildet werden.<sup>[255–257]</sup>

Die Ausbeute der Fraktion R-Me(L)-DEE(L)-S4-S2 entspricht 0,10 Gew.-% des methanolischen Extraktes der Rinde bzw. 0,01 Gew.-% der trockenen Rinde und die Ausbeute der Fraktion Me(L)-DEE(L)-S4-S3 entspricht 0,3 Gew.-% des methanolischen Extraktes der Rinde bzw. 0,04 Gew.-% der trockenen Rinde.

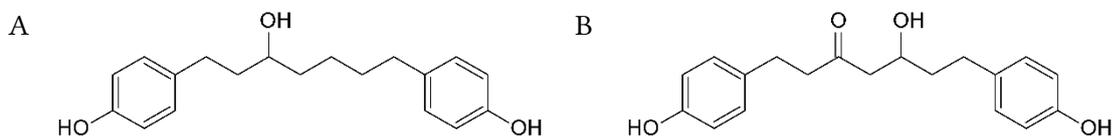


Abbildung 23: 1,7-Bis(4-Hydroxyphenyl)heptan-3-ol (A) und 5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanon (B)

### Strukturaufklärung von R-Me(L)-DEE(L)-S4-S2

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt vier aromatische und sieben aliphatische Signale. Die Signale der Aromaten sind typisch für para-substituierte Phenole (Abbildung 24-A). Das Verhältnis der 4-Hydroxyphenyl-Gruppe zu aliphatischen Kohlenstoff-Atomen ist zwei zu sieben. Die aliphatische Signale zeigen im DEPT135-NMR-Spektrum sechs Methylengruppen und eine Methingruppe (Abbildung 24-B) – dass es sich hierbei um eine CH-Gruppe handelt ist u.a. anhand der chemischen Verschiebung zu erkennen. Das Molekül ist zudem nicht symmetrisch, d.h. die Hydroxygruppe ist nicht am C4-Kohlenstoff der aliphatischen Kette positioniert, da alle sieben Signale der Methylen-Kohlenstoffe unterschiedliche chemische Verschiebungen haben. Da die Signale des zur Hydroxygruppe meta-ständigen Kohlenstoffs beider Aromaten zusammenfallen, ist die Hydroxygruppe nicht an der Position C1 oder C2 der aliphatischen Kette positioniert. Das berechnete  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bestätigt die zugewiesene Struktur (Abbildung 24-C).

Auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind Signale von para-substituiertem Phenol und aliphatische Signale zu erkennen (Abbildung 25-A). Das Verhältnis der 4-Hydroxyphenyl-Gruppen zu aliphatischen Protonen liegt bei 2 zu 14. Da die Signale der 4-Hydroxyphenyl-Gruppen zusammenfallen, ist die Hydroxygruppe der aliphatischen Kette nicht an der Position C1 oder C2 positioniert.

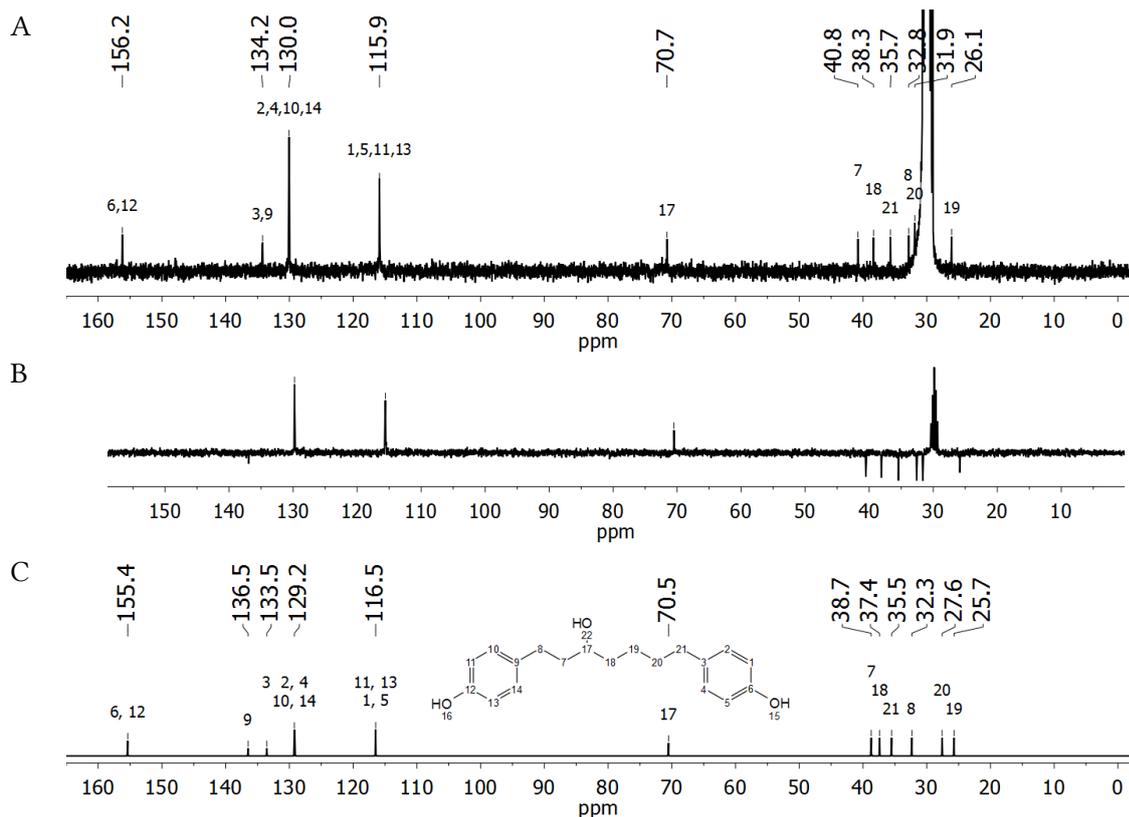


Abbildung 24: <sup>13</sup>C- (A) und DEPT135-NMR-Spektrum (B) von R-Me(L)-DEE(L)-S4-S2 in Aceton-d<sub>6</sub>; berechnetes <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 1,7-Bis(4-Hydroxyphenyl)heptan-3-ol (C)

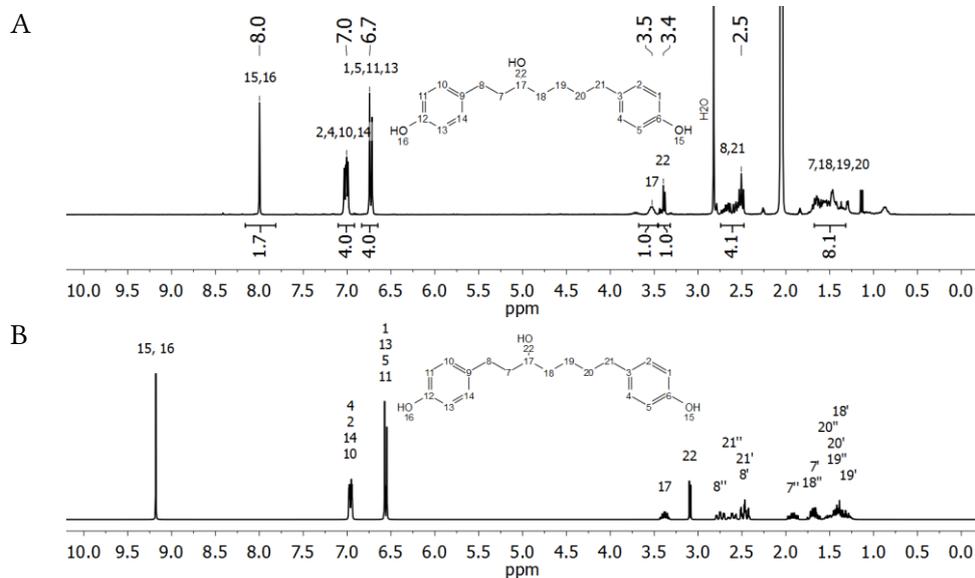


Abbildung 25: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (A) von R-Me(L)-DEE(L)-S4-S2 in Aceton-d<sub>6</sub>; berechnetes <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 1,7-Bis(4-Hydroxyphenyl)heptan-3-ol (B)

Das GC-MS-Chromatogramm der trimethylsilylierten Fraktion R-Me(L)-DEE(L)-S4-S2 zeigt ein kleines Signal bei 12,0 Minuten und ein Hauptsignal nach 22,2 Minuten (Abbildung 26-A). Das Hauptsignal im Chromatogramm bei 22,2 Minuten enthält im Massenspektrum einen M<sup>+</sup>-Peak mit 516 Da (Abbildung 26-B). Die Zuordnungen der wichtigsten Fragmente ist in Abbildung 26-C dargestellt. Typisch für trimethylsilylierte Substanzen ist ein um 15 Da



## Strukturaufklärung von R-Me(L)-DEE(L)-S4-S3

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum enthält acht aromatische Signale, ein Carbonyl-Signal und sechs weitere aliphatische Signale (Abbildung 27-A). Es handelt sich bei den Aromaten wieder um para-substituierte Phenole. Das Verhältnis von 4-Hydroxyphenyl-Gruppe zu aliphatischen Kohlenstoff-Atomen ist wieder zwei zu sieben. Das DEPT135-NMR-Spektrum zeigt sechs Methylen-Kohlenstoffe und einen Methin-Kohlenstoff (Abbildung 27-B). Mittels ESI-MS wurde die Summenformel  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4$  gefunden.

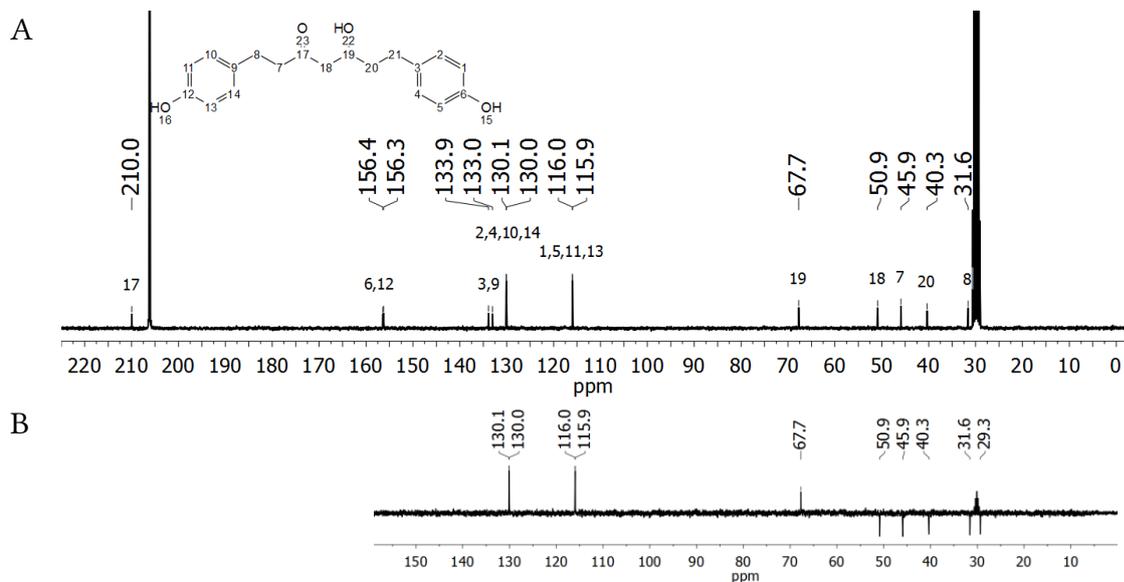


Abbildung 27: NMR Spektren von R-Me(L)-DEE(L)-S4-S3 in Aceton- $d_6$

Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von R-Me(L)-DEE(L)-S4-S3 (Abbildung 28-A) lässt sich in Analogie zu den Spektren von R-Me(L)-DEE(L)-S4-S2 interpretieren: Dort sind zwei Signale der phenolischen OH-Gruppe (8,0 ppm und 8,1 ppm) mit gleicher Intensität zu sehen und die Aromatensignale fallen zusammen. Dies spricht für ein asymmetrisches Molekül, welches terminal zwei parasubstituierte Phenole enthält. Diese Beobachtung wird auch durch das  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum gestützt: Die Shifts der Kohlenstoffe des Aromaten unterscheiden sich sehr gering voneinander. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt zudem 12 Protonen im aliphatischen Bereich. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass folgende Bausteine in der aliphatischen Kette vorhanden sind: 1x CH (4,0 ppm); 4x  $\text{CH}_2$ ; 1x OH ( $^1\text{H}$ -NMR: 3,75 ppm; keine Korrelation im HSQC-, jedoch im HMBC- und TOCSY-NMR-Spektrum, s. Abbildung 29).

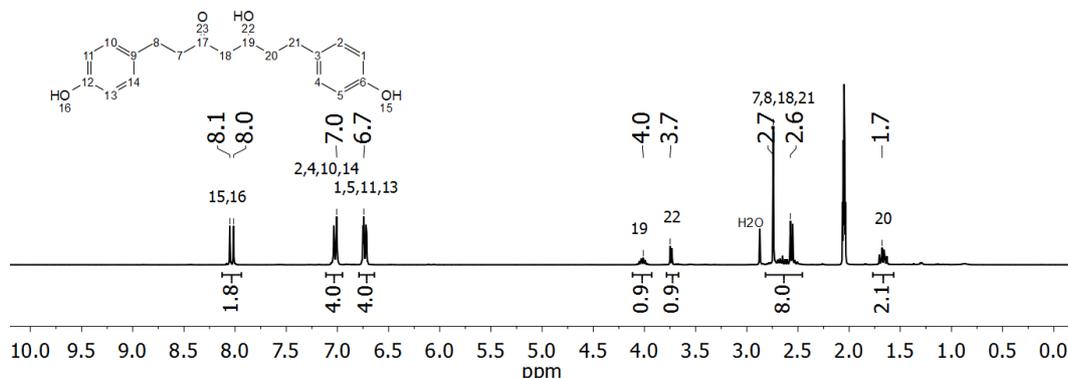


Abbildung 28:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von R-Me(L)-DEE(L)-S4-S3 in Aceton- $d_6$

Die Positionen der einzelnen Gruppen im Molekül lassen sich durch die gemeinsame Interpretation aller NMR-Spektren eindeutig bestätigen.

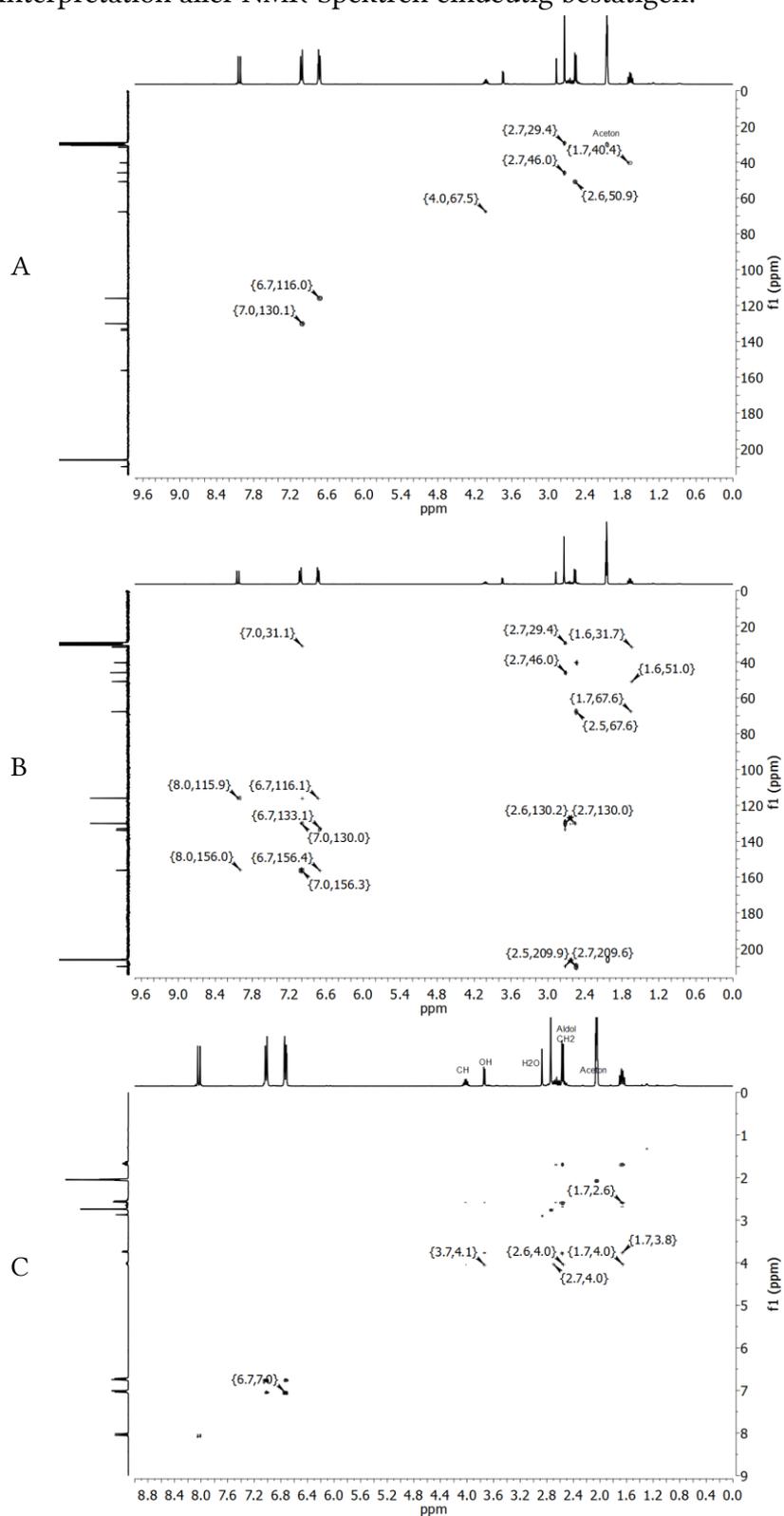


Abbildung 29: NMR Spektren von R-Me(L)-DEE(L)-S4-S3 in Aceton-d<sub>6</sub>: HSQC (A), HMBC (B), TOCSY (C)

### 3.4.3 Isolierung von Diarylheptanoiden Weg 2

Die säulenchromatographische Abtrennung der Diarylheptanoide erfordert großen Material- und Zeitaufwand. Eine einfachere Alternative ist es, das in Diethylether lösliche Material R-Me(L)-DEE(L) mit Wasser zu extrahieren. Eine Soxhlet-Extraktion ergab eine Ausbeute von 14,8 Gew.-% von R-Me(L)-DEE(L)-W100(L). Durch diesen einfachen Schritt wird ein Großteil der aliphatischen Substanzen abgetrennt bzw. aromatische Verbindungen werden extrahiert (Abbildung 30, Abbildung 31).

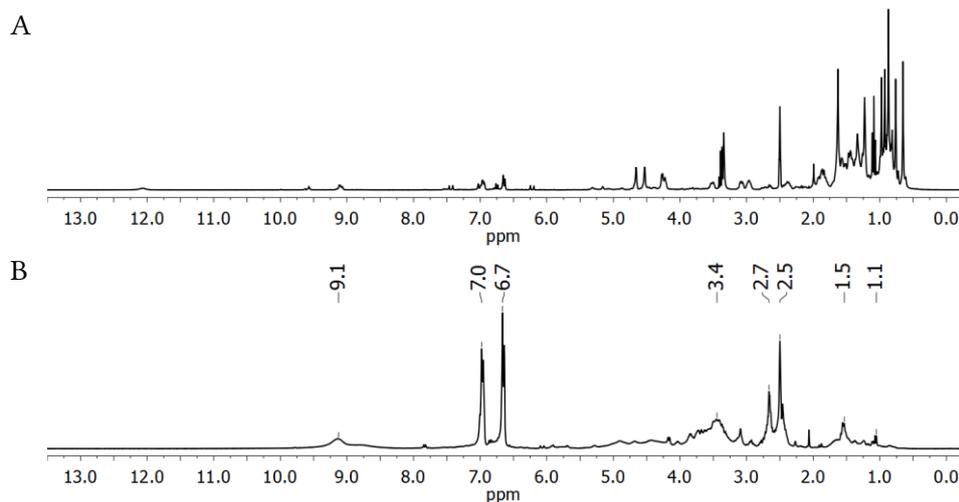


Abbildung 30: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Ausgangsmaterials R-Me(L)-DEE(L) (A) und des Wasser-Extraktes R-Me(L)-DEE(L)-W100(L) (B) in DMSO-d<sub>6</sub>

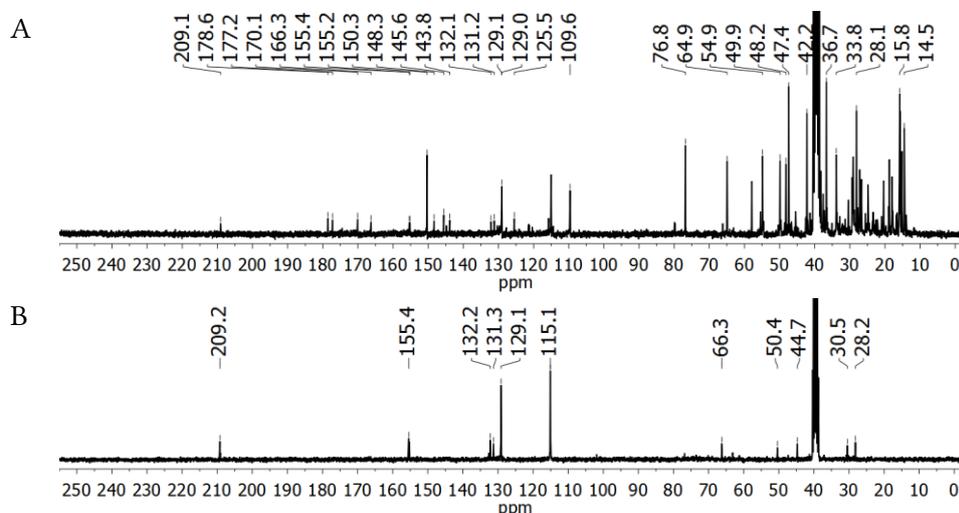


Abbildung 31: <sup>13</sup>C-NMR-Spektren des Ausgangsmaterials R-Me(L)-DEE(L) (A) und des Wasser-Extraktes R-Me(L)-DEE(L)-W100(L) (B) in DMSO-d<sub>6</sub>

In kaltem Wasser lösen sich 92,7 Gew.-% des Soxhlet-Extraktes R-Me(L)-DEE(L)-W100(L). Nach Abtrennung der unlöslichen Bestandteile können 19,5 Gew.-% des Soxhlet-Extraktes mit Diethylether aus Wasser extrahiert werden (R-Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)). Durch Säulenchromatographie lässt sich der Extrakt R-Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L) mit einem Gemisch aus Dichlormethan und Methanol (9 : 1, v/v) über Kieselgel gut auftrennen. Die Fraktion 2 (R<sub>f</sub>-Wert: 0,4) und Fraktion 3 (R<sub>f</sub>-Wert: 0,25) können gut

voneinander getrennt werden. Die NMR-Spektren der Extrakte enthalten zudem nur wenige Fremdsignale (Abbildung 32).

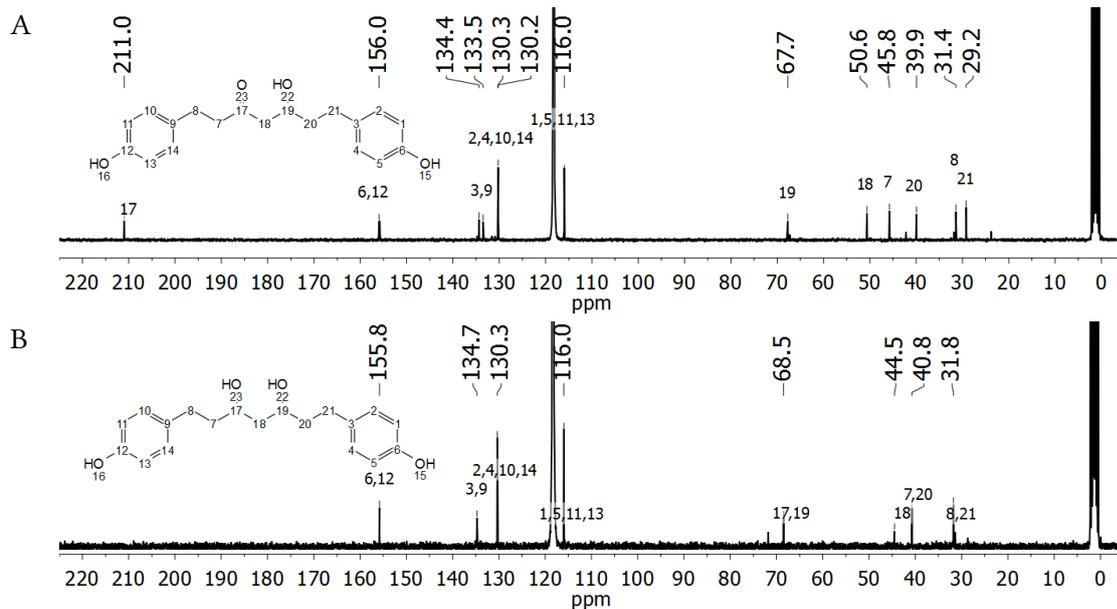


Abbildung 32:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Säulenfraktionen R-Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)-S2 (A) und R-Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)-S3 (B) in Acetonitril- $d_3$

Der Hauptbestandteil der Fraktion R-Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)-S2 ( $R_f$ -Wert: 0,4) ist 5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanon (Abbildung 33-A). Es wurde somit ein zweiter Weg gefunden, dieses Diarylheptanoid zu isolieren. Die Ausbeute entspricht 0,34 Gew.-% des methanolischen Extraktes der Rinde R-Me(L) bzw. 0,05 Gew.-% der trockenen Rinde und liegt somit auf dem gleichen Niveau wie bei dem chromatographischen Weg, der im Kapitel 3.4.2 beschrieben wurde. Aufgrund des relativ unkomplizierten und schnellen Wegs der Abtrennung von aliphatischen Bestandteilen durch Extraktion mit Wasser ist dieser Weg dem rein chromatographischen vorzuziehen. Der Hauptbestandteil der dritten Fraktion R-Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)-S3 ( $R_f$ -Wert: 0,25) ist 1,7-bis(4-hydroxyphenyl)heptan-3,5-diol (Abbildung 33-B). Beide Diarylheptanoide wurden auch in der Rinde der Japanischen Erle (*Alnus japonica*)<sup>[258]</sup> und in den Wurzeln des wilden Yams (*Dioscorea villosa*)<sup>[259]</sup> gefunden.

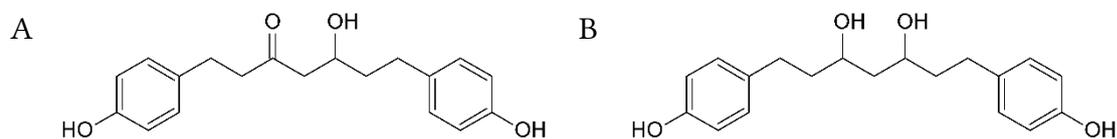


Abbildung 33: 5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanon (A) und 1,7-Bis(4-hydroxyphenyl)heptan-3,5-diol (B)

Die Ausbeute der dritten Fraktion –S3 entspricht 0,14 Gew.-% des methanolischen Extraktes der Rinde R-Me(L) bzw. 0,02 Gew.-% der trockenen Rinde. Synthetisch lassen sich 5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanon und 1,7-Bis(4-hydroxyphenyl)heptan-3,5-diol auch via Aldolkondensation aus Acetylaceton und 4-Hydroxy-benzaldehyd und anschließender Hydrierung herstellen.<sup>[260–262]</sup>

## Strukturaufklärung von R-Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)-S2

Das GC-MS-Chromatogramm der trimethylsilylierten Fraktion R-Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)-S2 zeigt neben dem Hauptsignal bei 22,9 Minuten mehrere Signale im Bereich bei 10,3 bis 11,2 Minuten (Abbildung 34-A). Das Hauptsignal bei 22,9 Minuten enthält im Massenspektrum einen  $M^+$ -Peak mit 530 Da (Abbildung 34-B). Die Zuordnung der wichtigsten Fragmente ist in Abbildung 34-C dargestellt. Typisch für trimethylsilylierte Substanzen ist ein um 15 Da reduziertes  $M^+$ -Signal, im vorliegenden Fall mit 515 Da. Das Massensignal mit 440 Da entsteht durch Eliminierung der TMS-O-Gruppe mit einem benachbarten Proton. Der Basispeak (179 Da) resultiert aus einem sich bildenden positiv geladenen aromatischen 7-Ring, welcher für Alkylbenzole typisch ist. Das Massenfragment mit 261 resultiert aus dem Massenfragment 440 abzüglich des Massenfragments des Basispeaks (179 Da). Diese Ergebnisse bestätigen, dass 5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanon der Hauptbestandteil der Fraktion R-Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)-S2 ist.

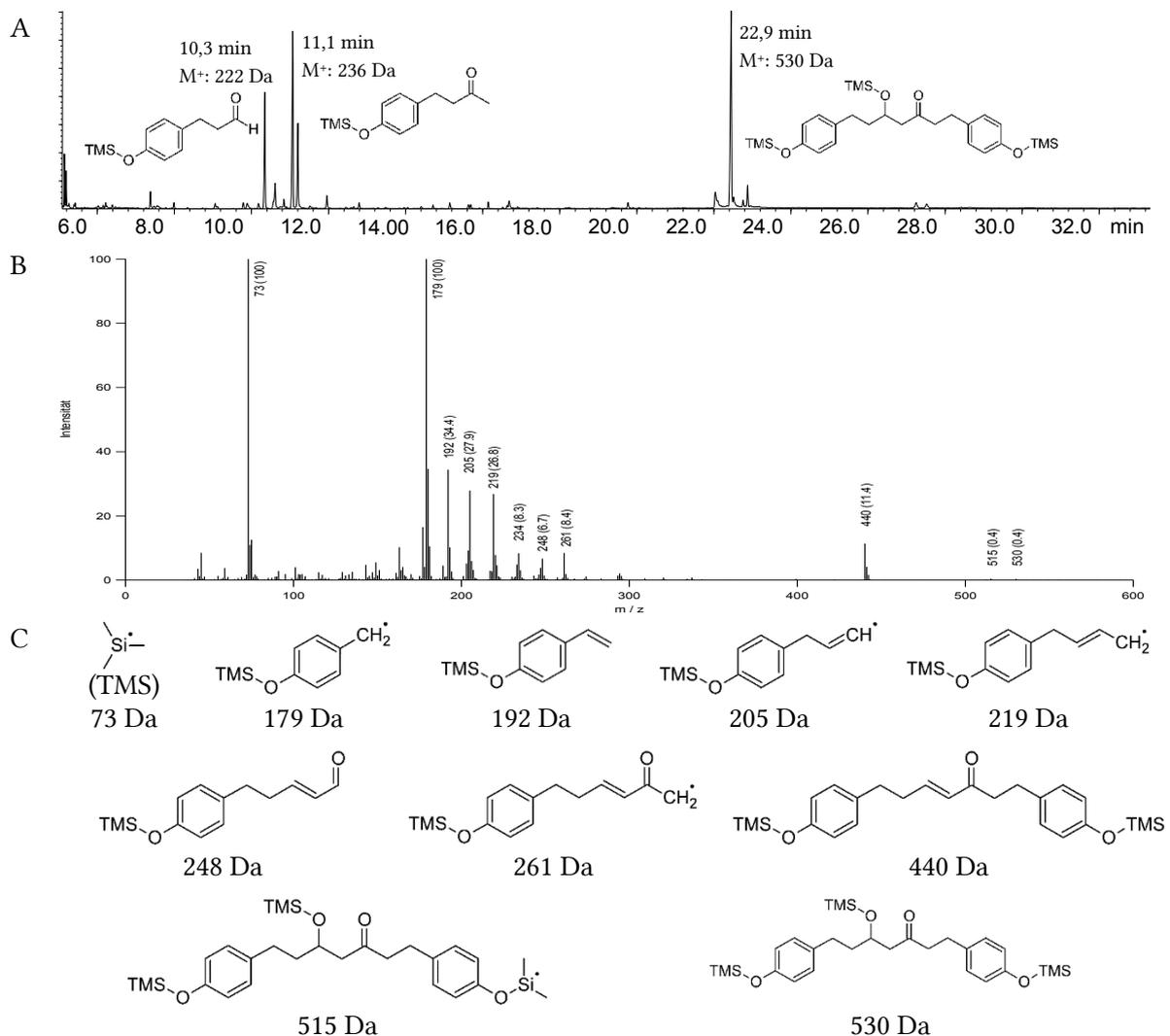


Abbildung 34: (A) GC-MS-Chromatogramm des silylierten Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)-S2; (B) Massenspektrum des Signals bei 22,9 Minuten; (C) Zuordnung der Fragmente der Massenspektren aus Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)-S2 (29,9 Minuten)

Die trimethylsilylierten Substanzen bei 10,3 min ( $M^+$ : 222 Da, 3-(4-Hydroxyphenyl)propanal) und 11,1 min ( $M^+$ : 236 Da, 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on) sind Retroaldolprodukte des 5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanons und entstehen während der Silylierung. Der Beweis für diese Spaltungsreaktion wird in Kapitel 3.4.5.2 erbracht. Die Ergebnisse bestätigen, dass 5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanon der Hauptbestandteil der Fraktion W100(L)-W(L)-DEE(L)-S2 ist. Die NMR-Spektren stimmen zudem mit denen des 5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanons aus dem Kapitel 3.4.2 überein (siehe Anhang: Abbildung 81) und werden daher hier nicht nochmals diskutiert.

### Strukturaufklärung von R-Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)-S3

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)-S3 (Abbildung 35-A, -B) hat große Ähnlichkeit mit den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der bereits diskutierten Diarylheptanoide (Abbildung 24, Abbildung 27): Dies betrifft sowohl die Shifts der aromatischen Signale als auch die Tatsache, dass der aliphatische Teil aus Methylen- und Methingruppen aufgebaut ist (Abbildung 35-B). Die geringere Anzahl der Signale (vier aromatische Signale, vier aliphatische Signale) spiegelt wider, dass das Molekül in diesem Fall symmetrisch aufgebaut ist. Die Positionierung der Hydroxygruppen an den Positionen C3 und C5 der Alkylkette ist u.a. an den chemischen Verschiebungen der Signale zu erkennen (Abbildung 35-C).

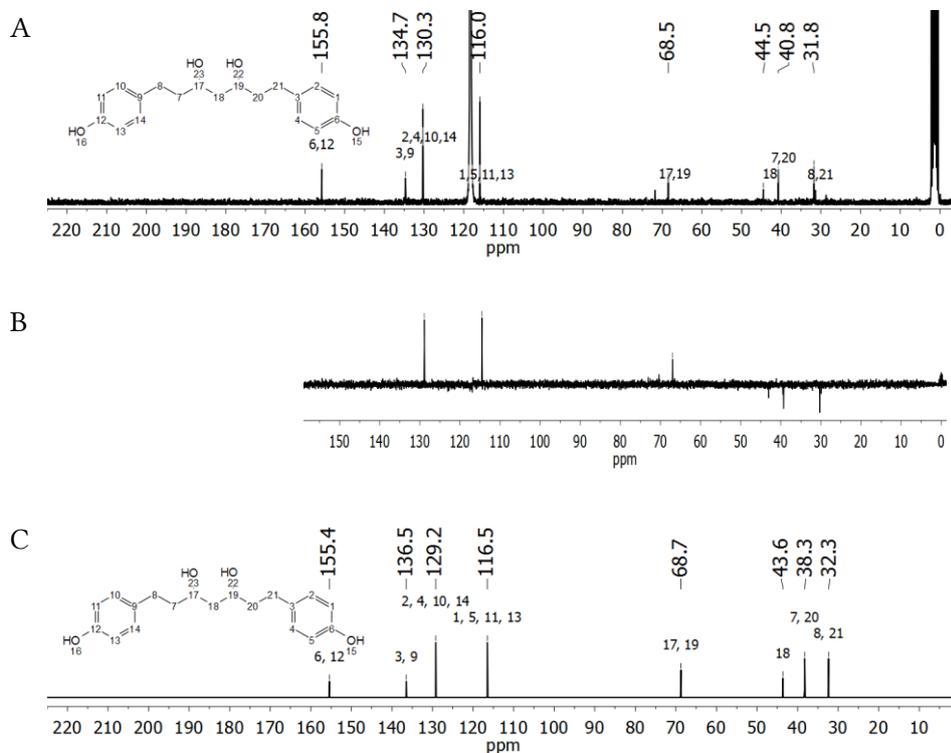


Abbildung 35:  $^{13}\text{C}$ -NMR-(A) und DEPT135-(B) NMR-Spektrum von Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)-S3 in Acetonitril- $d_3$ ; berechnetes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (C)

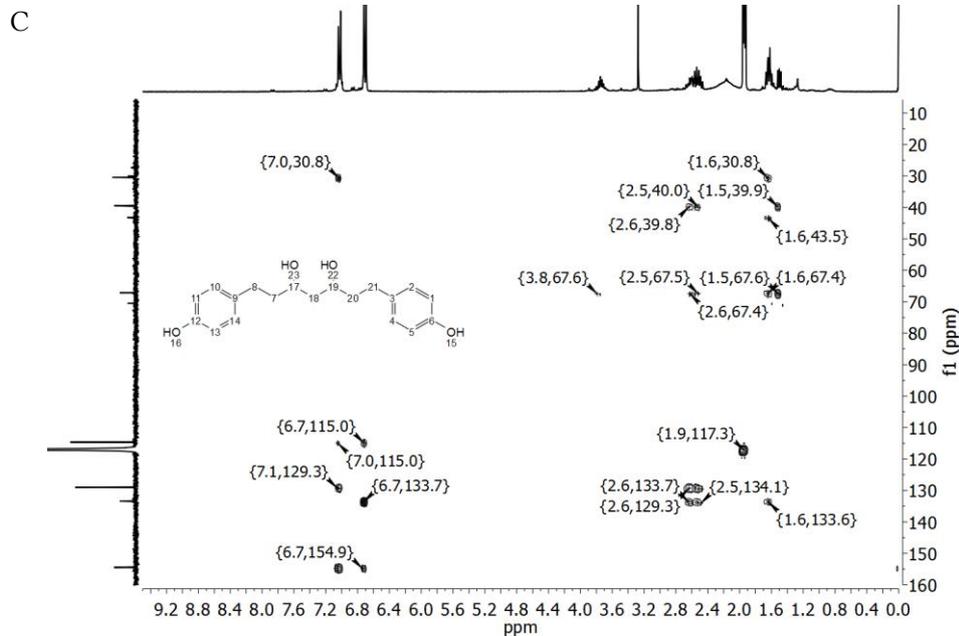
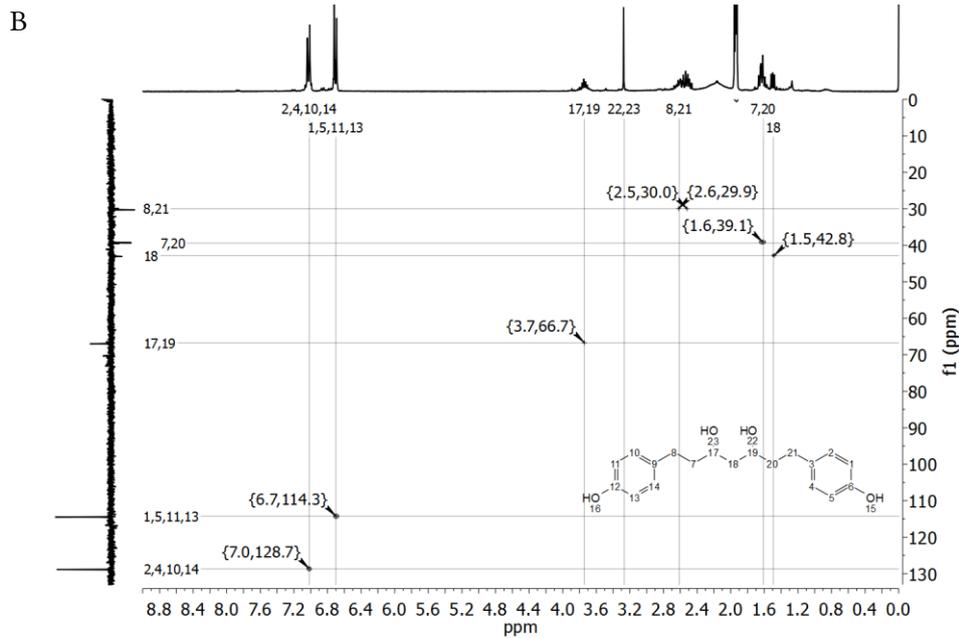
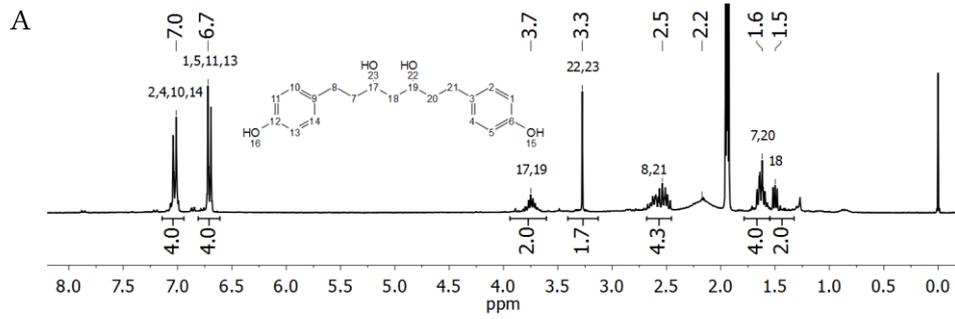


Abbildung 36:  $^1\text{H}$ -(A) und HSQC-(B) und HMBC-(C) NMR-Spektrum von Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)-S3 in Acetonitril- $d_3$

Das GC-MS-Chromatogramm der trimethylsilylierten dritten Fraktion Me(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)-S3 zeigt zwei Peaks: bei 22,6 Minuten und 22,8 Minuten (Abbildung 37-A). Weil beide Peaks das gleiche Massenspektrum aufweisen, handelt es sich hierbei wahrscheinlich um Konfigurationsisomere. Der  $M^+$ -Peak (604 Da) ist nicht zu erkennen, jedoch das um 15 Da reduzierte  $M^+$ -Signal ( $CH_3$  aus TMS abstrahiert) mit 589 Da (Abbildung 37-B). Die Zuordnungen der wichtigsten Fragmente ist in Abbildung 37-C dargestellt. Das Massensignal mit 514 Da entsteht durch Eliminierung der TMS-O-Gruppe mit einem benachbarten Proton, das Massensignal mit 424 Da durch Eliminierung beider TMS-O-Gruppen der Hauptkette. Der Basispeak (179 Da) resultiert aus einem sich bildenden positiv geladenen aromatischen 7-Ring, welcher für Alkylbenzole typisch ist. Das Massenfragment mit 245 resultiert aus dem Massenfragment 424 abzüglich des Massenfragments des Basispeaks (179 Da). Diese Ergebnisse bestätigen, dass 1,7-bis(4-hydroxyphenyl)heptan-3,5-diol der Hauptbestandteil der Fraktion Me(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)-S3 ist.

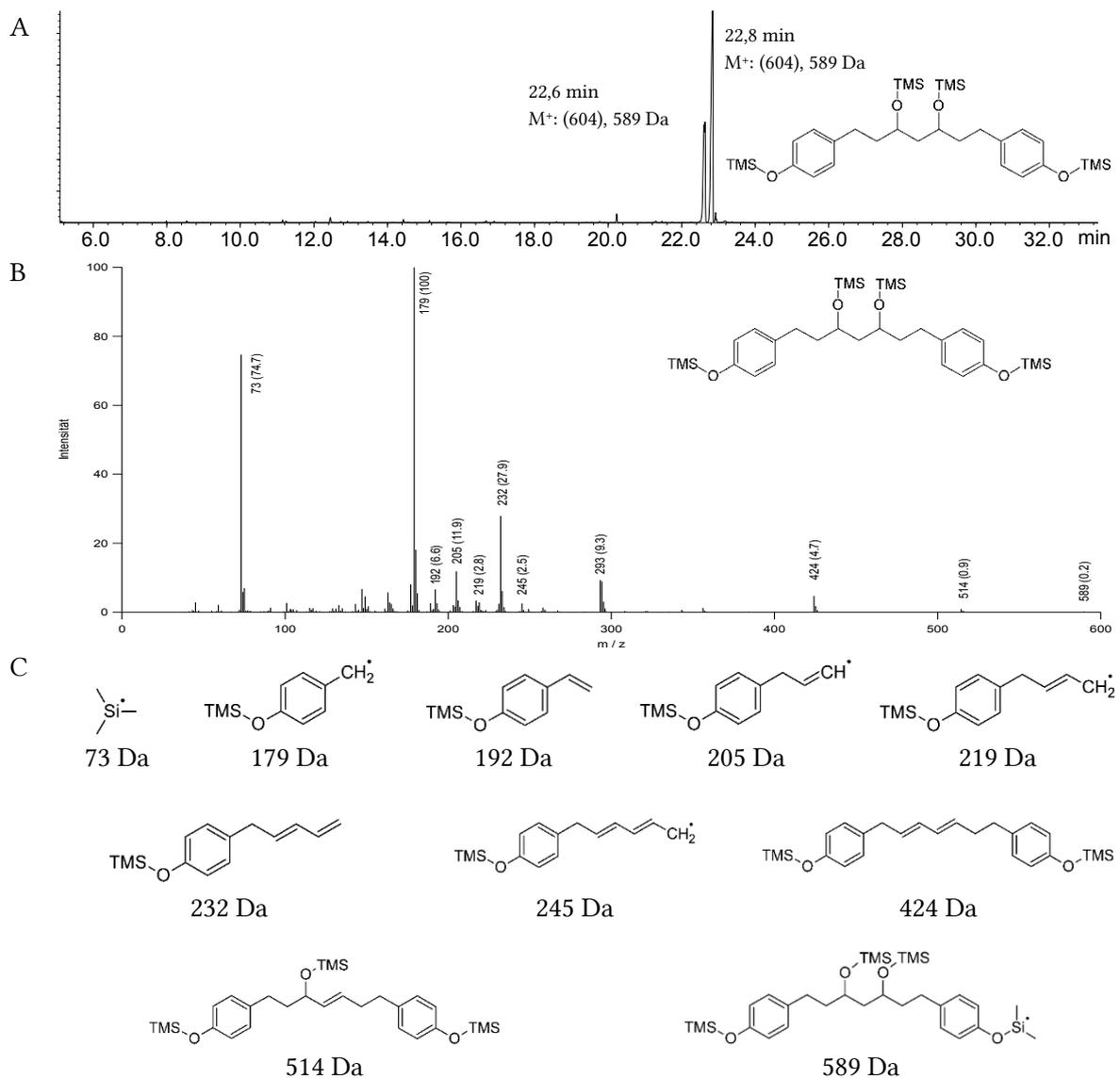


Abbildung 37: (A) GC-MS- Chromatogramm des silylierten Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)-S3 (zusätzlich 7 Tage nach der Silylierung bei RT ruhen gelassen, um vollständige Silylierung zu erreichen); (B) Massenspektrum des silylierten Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)-S3 (16039-3) bei 22,8 Minuten (C) Zuordnung der Fragmente des Massenspektrums (22,6-22,8 Minuten)

### 3.4.4 Isolierung von Diarylheptanoiden Weg 3

Der überwiegende Teil (63 Gew.-%) des methanolischen Extraktes der Rinde R-Me(L) ist unlöslich in Diethylether. Nach 2-stündigem Rühren von R-Me(L)-DEE(U) bei Raumtemperatur in destilliertem Wasser ist über die Hälfte (52,7 Gew.-%) dieses Extraktes in Wasser gelöst (Tabelle 22) und der pH-Wert der wässrigen Lösung beträgt nach dieser Zeit pH = 4. Aus der wässrigen Lösung können 3,4 Gew.-% R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L) und aus dem Rückstand zusätzlich 2,8 Gew.-% R-Me(L)-DEE(U)-W(U)-DEE(L) des ursprünglich in Diethylether unlöslichen Extraktes mit Diethylether extrahiert werden.

Es erscheint auf den ersten Blick überraschend, dass auf diese Weise weitere 6,2 Gew.-% in Diethylether lösliche Substanzen gewonnen werden können, obwohl das Ausgangsmaterial bereits intensiv für 9 Stunden mittels Soxhlet-Extraktion mit Diethylether extrahiert wurde. Hierfür werden im Wesentlichen zwei Gründe gesehen: 1. Im wasserfreien Medium können die in Diethylether löslichen Substanzen teilweise in Partikeln eingeschlossen sein, welche aufgrund ihrer hohen Hydrophilie unlöslich in Diethylether, aber teilweise quellbar sind. Sehr hydrophobe Substanzen lassen sich mit Diethylether aus diesen Partikeln leicht extrahieren. Polarere Substanzen haben hingegen stärkere Wechselwirkungen mit den in Diethylether unlöslichen Partikeln und lassen sich nur sehr viel langsamer aus ihnen extrahieren. Hierfür spricht, dass auch beim Löslichkeitsversuch (Tabelle 20, Eintrag 7) deutlich weniger aromatische Bestandteile extrahiert wurden als bei der Soxhlet-Extraktion (Tabelle 20, Eintrag 10). Durch das Lösen / Quellen von R-Me(L)-DEE(U) in Wasser können auch polarere Substanzen aus der Matrix extrahiert werden. 2. Es ist bekannt, dass eine Vielzahl von Diarylheptanoid-Glycosiden in der Rinde enthalten sind <sup>[250,251,254]</sup>, welche durch Hydrolyse die in dieser Arbeit gefundenen Diarylheptanoide freigeben.<sup>[255,256]</sup> Hieraus können weitere mit Diethylether extrahierbare Bestandteile resultieren. Nach Sättigung der wässrigen Lösung mit NaCl werden durch Extraktion mit THF weitere 32,5 Gew.-% Extrakt (R-Me(L)-DEE(U)-W(U)-THF(L)) erhalten. Dieser Extrakt enthält einen wesentlich größeren Anteil aliphatischer Signale im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (Anhang: Abbildung 84-B, Abbildung 85-B).

Tabelle 22: Extrakte nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur in Wasser

	Probenbezeichnung	Beschreibung	Ausbeute / Gew.-%
1	R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)	extrahiert mit Diethylether aus Wasser	3,4
2	R-Me(L)-DEE(U)-W(U)-DEE(L)	extrahiert mit Diethylether aus Rückstand	2,8
3	R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-THF(L)	extrahiert mit THF aus Wasser / NaCl	32,5
4	Rückstand	Rückstand nach Extraktionen	44,5

Die NMR-Spektren der Diethyletherextrakte (Anlage: Abbildung 84-A, Abbildung 85-A) enthalten die Signale des 5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanons (<sup>13</sup>C-NMR  $\delta$  [ppm]: 210,1; 156,3; 156,1; 133,8; 132,9; 130,0; 115,9; 67,7; 50,8; 45,8; 40,2; 31,5) und insbesondere das aus Wasser extrahierte Material enthält nur wenige Fremdsignale (Abbildung 38).

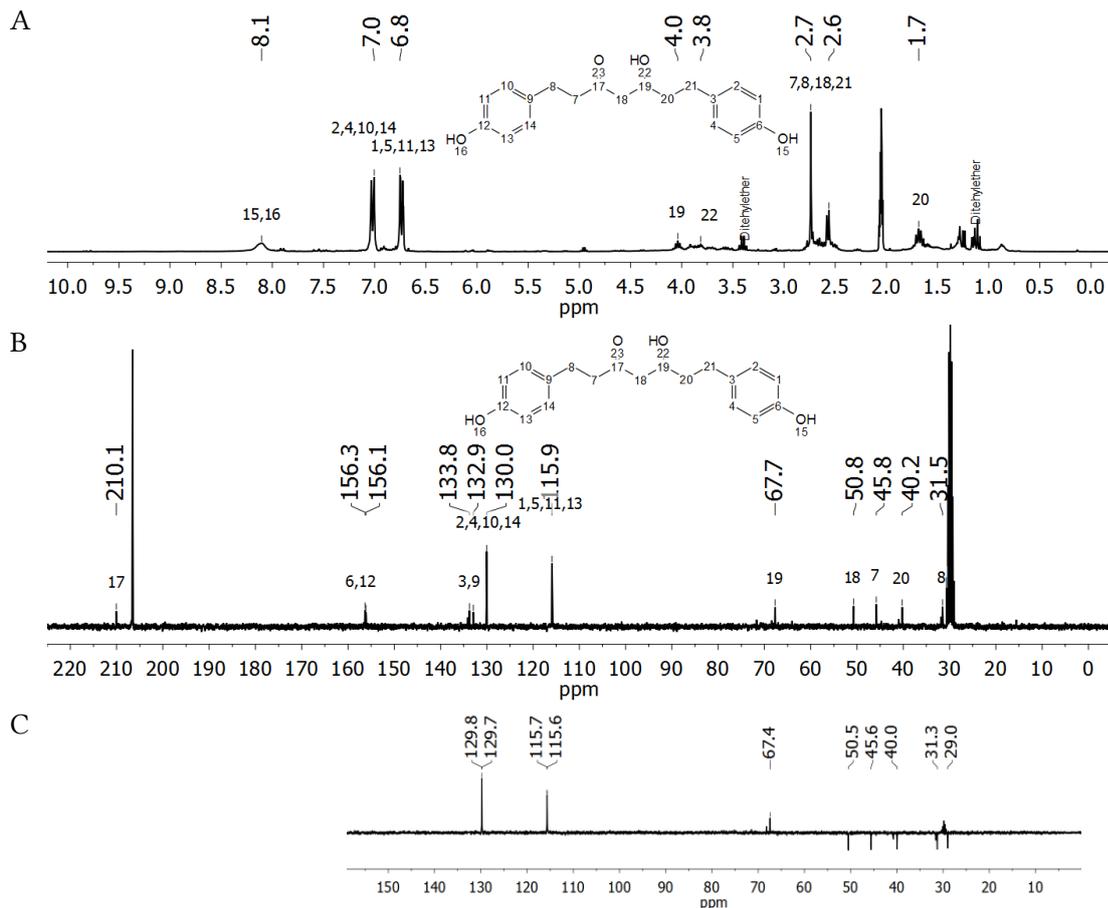


Abbildung 38:  $^1\text{H}$ - (A),  $^{13}\text{C}$ - (B) und DEPT135- (C) NMR-Spektrum des Diethyletherextraktes R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L) in Aceton- $d_6$

Durch Säulenchromatographie (Chloroform, Methanol, 9:1, v/v, Kieselgel) kann der Extrakt R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L) aufgetrennt werden. Hervorzuheben ist hierbei die Fraktion R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S5 ( $R_f$ -Wert: 0,33), die 30,8 Gew.-% des Ausgangsmaterials ausmacht und somit die Hauptfraktion ist (Abbildung 39-A). Hierbei handelt es sich um das bereits diskutierte 5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanon, welches auch aus der in Diethylether löslichen Fraktion isoliert wurde (siehe Kap. 3.4.2 und Kap. 3.4.3). Die Fraktionen R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S9 und -S11 unterscheiden sich nur minimal im  $R_f$ -Wert, so dass mit der Dünnschichtchromatographie der gleiche  $R_f$ -Wert ermittelt wurde ( $R_f$ -Wert: 0,11). Sie haben mit insgesamt 15,3 Gew.-% nur einen geringen Anteil am Ausgangsmaterial. Hierbei handelt es sich um 1,7-Bis(4-hydroxyphenyl)heptan-3,5-diol, welches auch in Kapitel 3.4.3 beschrieben wurde (Abbildung 39-B, -C).

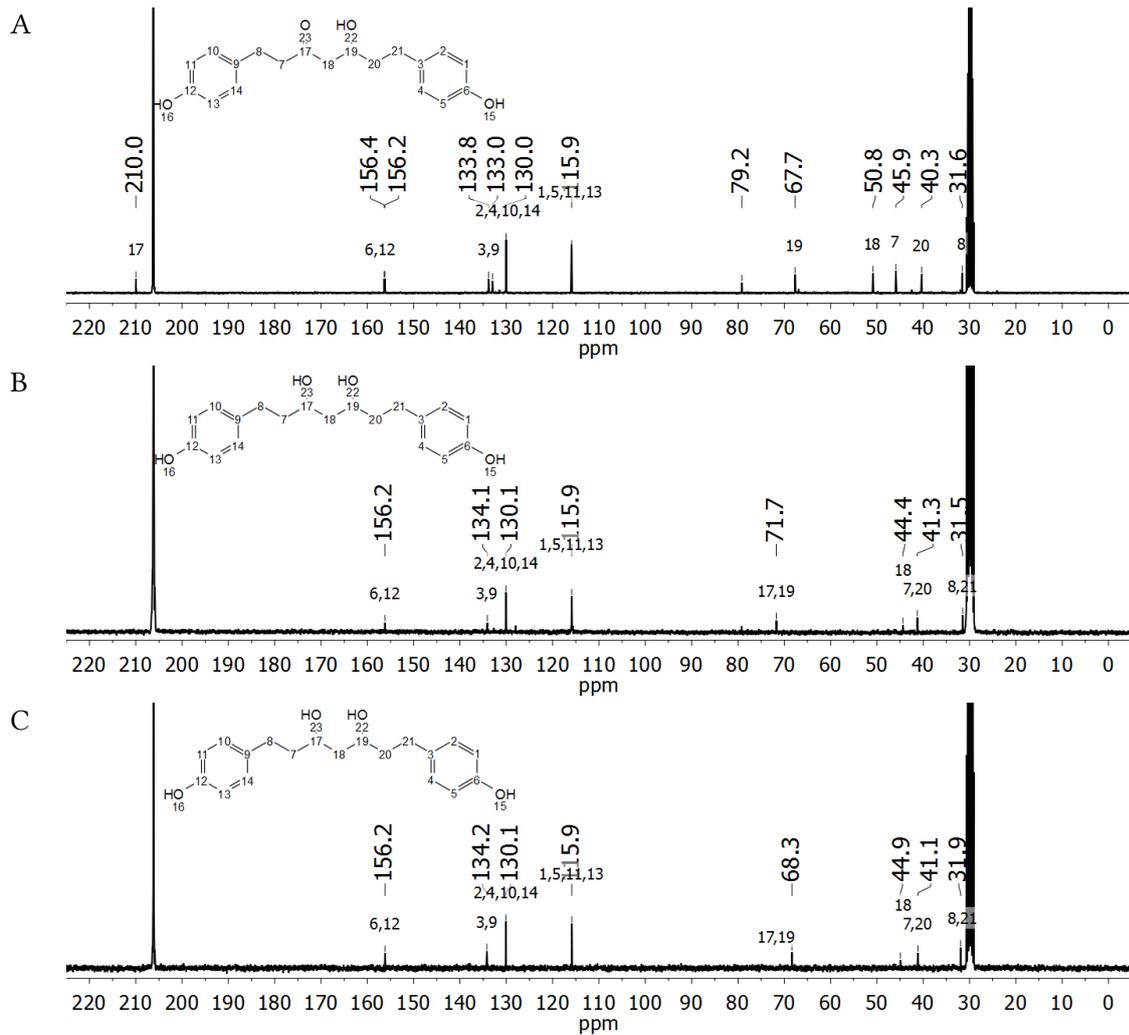


Abbildung 39:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S5 (A), -S9 (B) und -S11 (C) in Aceton- $d_6$

### Strukturaufklärung von R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S5

Das GC-MS-Chromatogramm der trimethylsilylierten Fraktion R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S5 zeigt ein Hauptsignal nach 22,9 Minuten und ein kleines Signal bei 12,0 Minuten (Abbildung 42). Die Retentionszeit (22,9 Minuten) stimmt somit mit jener aus Kap. 3.4.3 überein. Auch die Massenfragmente bestätigen, dass es sich bei der Hauptkomponente um 5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanon handelt.

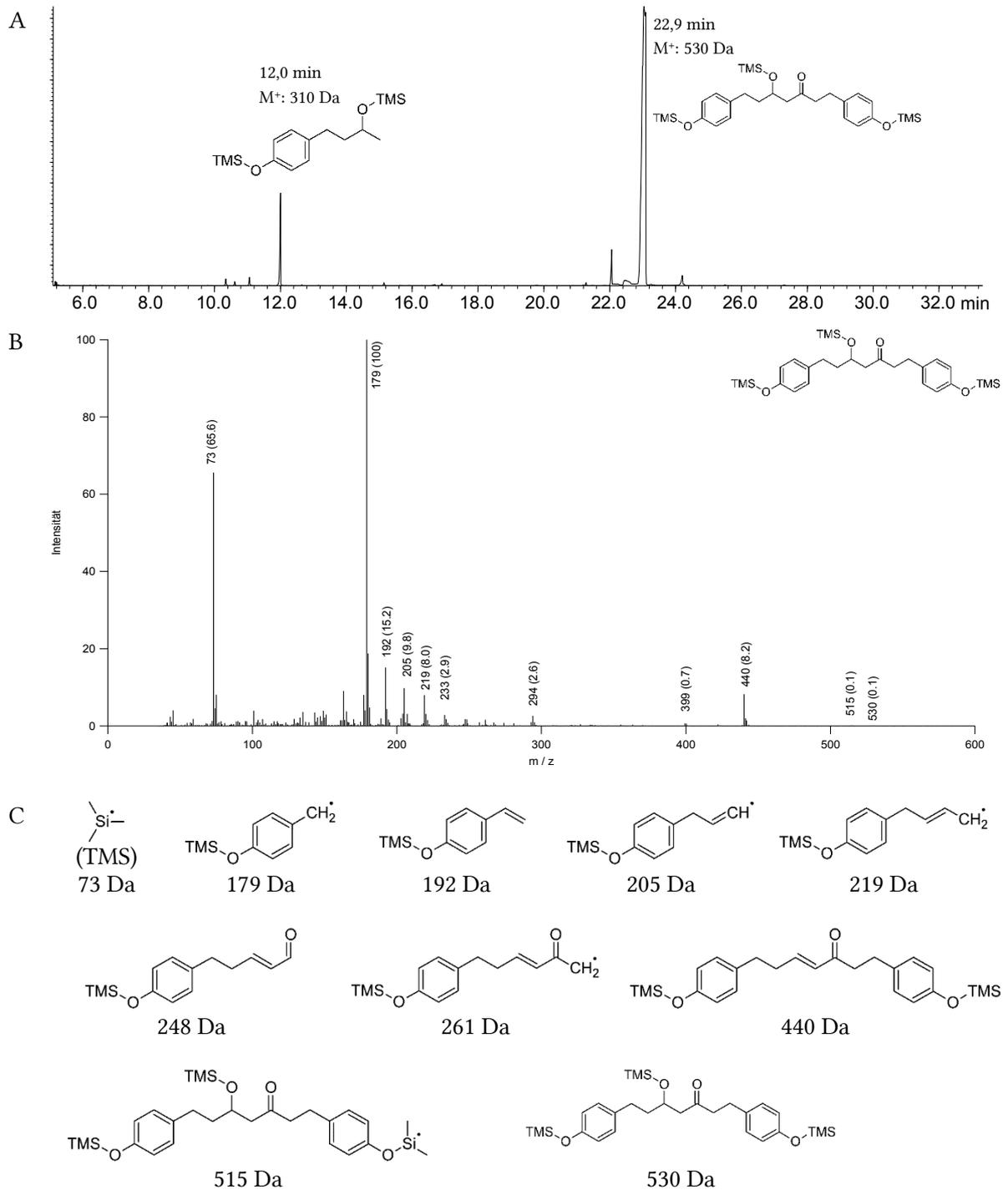


Abbildung 40: (A) GC-MS-Chromatogramm des silylierten R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S5; (B) Massenspektrum des silylierten R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S5 bei 22,9 Minuten; (C) Zuordnung der Fragmente der Massenspektren aus R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S5

### Strukturaufklärung von R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S9 und S11

Sowohl die Retentionszeiten (Abbildung 41-A und -B: 22,6 und 22,8 Minuten) als auch die zugehörigen Massenspektren (Abbildung 41-B und -C) stimmen mit jenen von 1,7-Bis(4-hydroxyphenyl)heptan-3,5-diol aus Kap. 3.4.3 (Abbildung 37) überein.

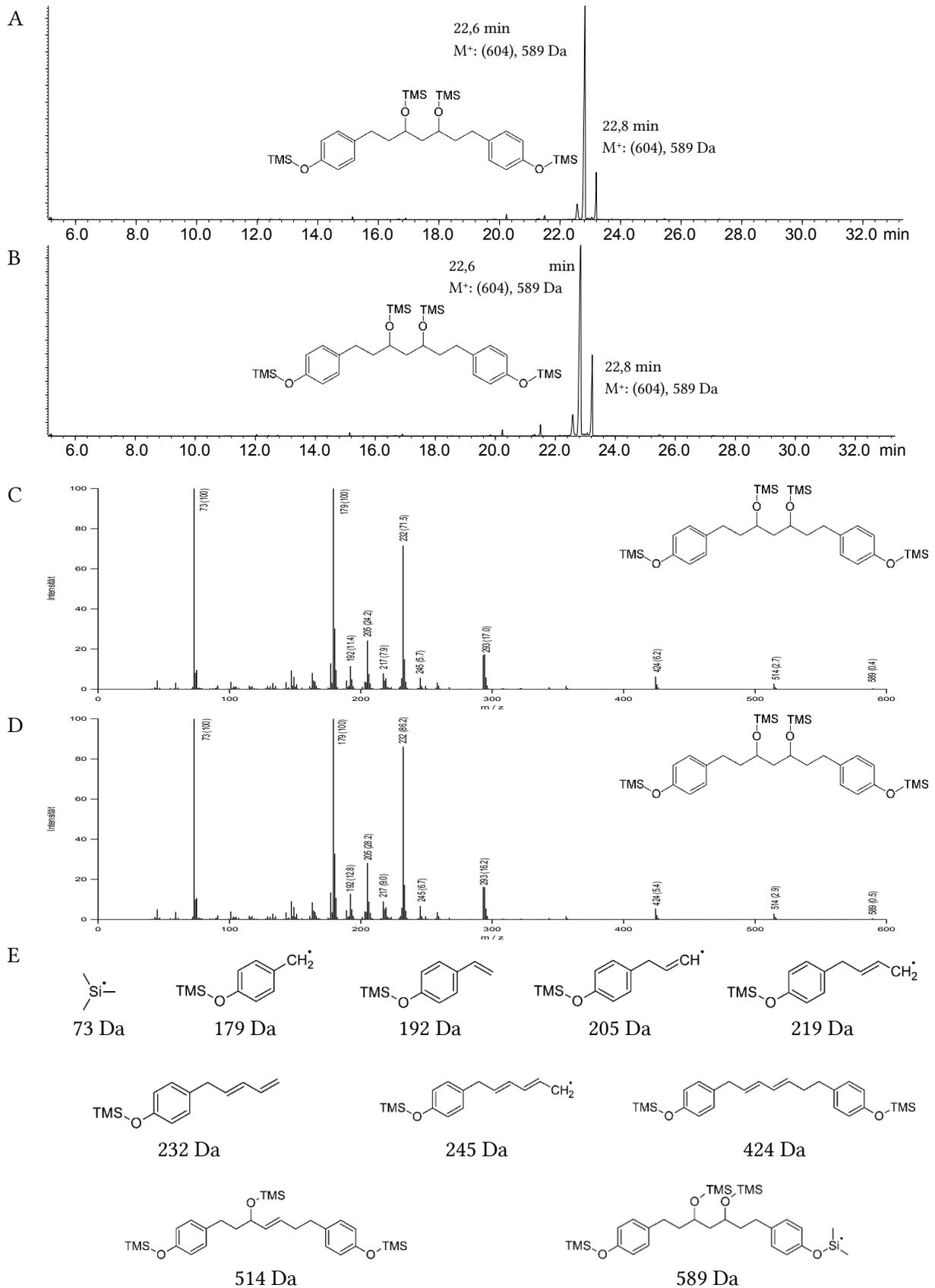


Abbildung 41: (A) GC-MS Chromatogramm des silylierten R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S9;  
 (B) GC-MS Chromatogramm des silylierten R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S11;  
 (C) Massenspektrum des silylierten R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S9 bei 22,8 Minuten;  
 (D) Massenspektrum des silylierten R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S11 bei 22,8 Minuten;  
 (E) Zuordnung der Fragmente der Massenspektren (22,6-22,8 Minuten)

Es wird angenommen, dass es sich bei den Fraktionen R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S9 und -S11 um cis-trans-Isomere der aliphatischen Hydroxygruppen des Moleküls handelt. Hierfür sprechen folgende Punkte:

- Die  $R_f$ -Werte und die Retentionszeiten unterscheiden sich nicht signifikant voneinander
- Die Massenfragmente der GC-MS-Analyse sind identisch, wenngleich sie sich in ihrer Intensität leicht unterscheiden
- Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist der größte Unterschied an den Shifts der Methin-Kohlenstoffen (71,7 und 68,3 ppm) zu erkennen, welche sich um 3,4 ppm voneinander unterscheiden (Abbildung 39-B, -C)
- Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist der größte Unterschied an den Shifts der aliphatischen Hydroxygruppen und den Methin-Protonen bei 3,3 bis 4,2 ppm zu erkennen (Abbildung 42)

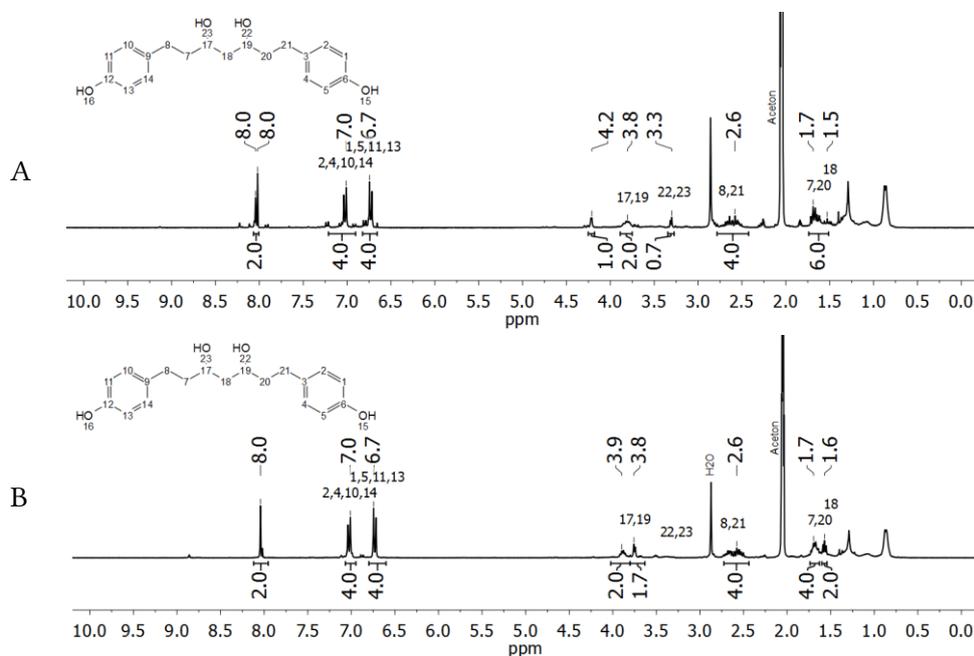
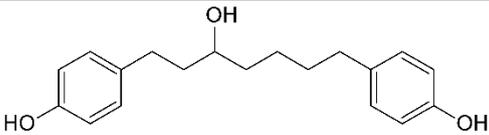
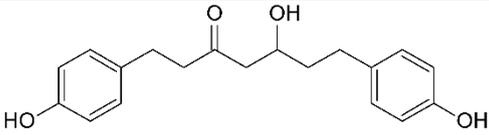
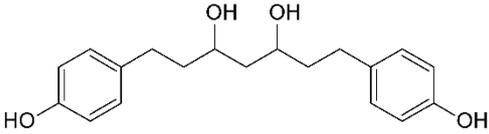


Abbildung 42: (A)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Me(L)-DEE(L)-W(L)-DEE(L)-S9 (A) und -S11 (B) in Aceton- $d_6$

Die weiteren Fraktionen nehmen insgesamt einen Anteil von 36,8 Gew.-% des eingesetzten Materials ein. Diese Fraktionen enthalten jeweils mehrere Substanzen. Anhand von NMR- und GC-MS-Analysen wurde eine starke Übereinstimmung mit den hier beschriebenen Diarylheptanoiden gefunden, daher ist es wahrscheinlich, dass es sich um Derivate handelt. Es sind 307 verschiedene Diarylheptanoide in der Natur bekannt.<sup>[263]</sup> Diarylheptanoide sind derzeit insbesondere aufgrund ihrer biologischen Aktivität von Interesse, wie beispielsweise ihrer entzündungshemmenden, antioxidativen, antikarzinogenen, hepatitisvorbeugenden und neuroprotectiven Wirkung. In der vorliegenden Arbeit wurden insgesamt drei verschiedene Spezies von Diarylheptanoiden aus der Birkenrinde isoliert (Tabelle 23).

Tabelle 23: Übersicht der isolierten Diarylheptanoide

Diarylheptanonoid Fraktionsbezeichnung	R <sub>F</sub> -Wert A	R <sub>F</sub> -Wert B	R <sub>F</sub> -Wert C	Ausbeute / Gew.-% der Rinde
1  <b>1,7-Bis(4-Hydroxyphenyl)heptan-3-ol</b> R-Me(L)-DEE(L)-S4-S2	0,33		0,81	0,01
2  <b>5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanon</b> R-Me(L)-DEE(L)-S4-S3 R-Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)-S2 R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S5	0,33  0,33		0,70  0,40	0,04  0,05  0,09
3  <b>1,7-Bis(4-hydroxyphenyl)heptan-3,5-diol</b> R-Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)-S3 R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S9 R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S11			0,25	0,02  0,05  0,05

R<sub>F</sub>-Wert A: Über Kieselgel, Eluent: CHCl<sub>3</sub> / Methanol, 9/1, v/v; R<sub>F</sub>-Wert B: Über Kieselgel, Eluent: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / Methanol, 9/1, v/v; R<sub>F</sub>-Wert C: Über Kieselgel, Eluent: Diethylether

Eine wirksame Strategie für die Isolierung dieser Diarylheptanoide ist es, die Löslichkeit dieser Substanzen in Wasser und Diethylether zu nutzen. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Extraktion einer trockenen Masse mit Diethylether eventuell wenig effektiv ist. Eine effektivere Herangehensweise für die gezielte Isolation der hier beschriebenen Diarylheptanoide könnte daher sein, die Birkenrinde direkt mit Wasser zu extrahieren und die wässrige Phase anschließend mit Diethylether zu extrahieren. Falls neue Wege gefunden werden, Diarylheptanoide preiswert in größerer Menge zu gewinnen, wäre auch deren Verwendung als Monomer für Polymerisationen grundsätzlich denkbar. Das oft sehr heterogen zusammengesetzte Gemisch aus verschiedenen Diarylheptanoiden könnte z.B. durch gezielte Hydrierung der aliphatischen Kette zum 1,7-Bis(4-Hydroxyphenyl)heptan transferiert werden, was wiederum als Substitut für Bisphenol-A in einigen Anwendungen dienen könnte.

Ein Teil (44,5 Gew.-%) des in Methanol löslichen und in Diethylether unlöslichen Extraktes der Rinde R-Me(L)-DEE(U) verbleibt nach Rühren in Wasser ungelöst (Tabelle 22, Eintrag 4). Es ist daher von Interesse, ob sich diese unlöslichen Bestandteile durch einen basischen

Aufschluss spalten lassen und dadurch der Anteil an extrahierbaren Bestandteilen erhöht wird. Dies soll im folgenden Kapitel diskutiert werden.

### 3.4.5 Gewinnung von 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on

*3.4.5.1 Spaltung des in Diethylether unlöslichen Teils des methanolischen Extraktes der Rinde*  
Das in Diethylether unlösliche methanolische Extrakt der Rinde R-Me(L)-DEE(U) ist zum Teil oligomerer Natur ( $M_n = 2300 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Die Esterbindungen zwischen Lignin und Hemicellulose und auch die Esterbindungen der Fettsäuren im Suberin lassen sich leicht durch Hydrolyse mit Natronlauge spalten.<sup>[203,247]</sup> Daher wurde der in Diethylether unlösliche Rückstand der Rinde R-Me(L)-DEE(U) in Natronlauge vollständig gelöst und für 2 Stunden bei 30°C bzw. 90 °C gerührt (Tabelle 24). Nach Neutralisation bis pH = 4 fällt ein Teil der gelösten Bestandteile wieder aus. Der mit Diethylether extrahierbare Anteil wird durch den alkalischen Aufschluss von 6 Gew.-% auf bis zu 12 Gew.-% gesteigert (Tabelle 24).

Tabelle 24: Extrakte nach Aufschluss von R-Me(L)-DEE(U) mit Natronlauge <sup>a</sup>

Probe	c(NaOH) / mol · L <sup>-1</sup>	Temp. / °C	Farbe	Ausbeute / Gew.-%
1 R-Me(L)-DEE(U)-W30-DEE(L)-0	0,0	30	blassgelb	5,7
2 R-Me(L)-DEE(U)-NaOH-HCl-DEE(L)-A	0,5	30	dunkelrot	8,7
3 R-Me(L)-DEE(U)-NaOH-HCl-DEE(L)-B	2,0	30	dunkelrot	11,2
4 R-Me(L)-DEE(U)-NaOH-HCl-DEE(L)-C	0,5	90	dunkelrot	9,5
5 R-Me(L)-DEE(U)-NaOH-HCl-DEE(L)-D	2,0	90	dunkelrot	12,0

<sup>a</sup> R-Me(L)-DEE(U) (100 mg) in Wasser (20 ml, Eintrag 1) und Natronlauge (20 ml, Einträge 2 bis 5) für zwei Stunden gerührt, neutralisiert bis pH =4, mit Diethylether extrahiert.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Extrakte der vier alkalischen Aufschlüsse unterscheiden sich untereinander nicht signifikant (Anhang: Abbildung 89-2 bis -4). Es zeigen sich jedoch qualitative Unterschiede zu dem unkatalysierten Versuch (Anhang: Abbildung 89-1). Das gleiche Verhalten ist auch anhand des Auftrennungsmusters der Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub> / Methanol, 9 / 1, v/v) zu sehen (Anhang: Abbildung 130): Die basisch katalysierten Versuche zeigen alle das gleiche Auftrennungsmuster, dieses unterscheidet sich jedoch von der unkatalysierten Probe (Tabelle 24, Eintrag 1).

Durch die säulenchromatographische Auftrennung (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub> / Methanol, 9 / 1, v/v) der vereinten Extrakte aus dem alkalischen Aufschluss (Tabelle 24, Eintrag 2-5) wird eine Hauptfraktion mit einem R<sub>f</sub>-Wert von 0,58 erhalten. Der Gewichtsanteil dieser Hauptfraktion bezogen auf das Ausgangsmaterial liegt bei 20,8 Gew.-%. NMR-spektroskopisch wurde das 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on (Himbeerketon) identifiziert (Abbildung 43). Die chemischen Verschiebungen der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (Abbildung 44) stimmen mit jenen aus der Literatur überein.<sup>[264]</sup> Die GC-MS-Analyse bestätigt das Ergebnis: Der M<sup>+</sup>-Peak hat eine Masse von 164 Da. Es wurde außerdem eine 98%ige Übereinstimmung mit dem MS-Spektrum der Wiley-Datenbank gefunden.

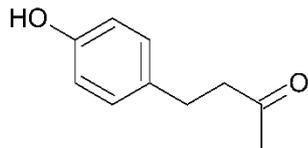


Abbildung 43: Struktur von 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on (Himbeerketon)

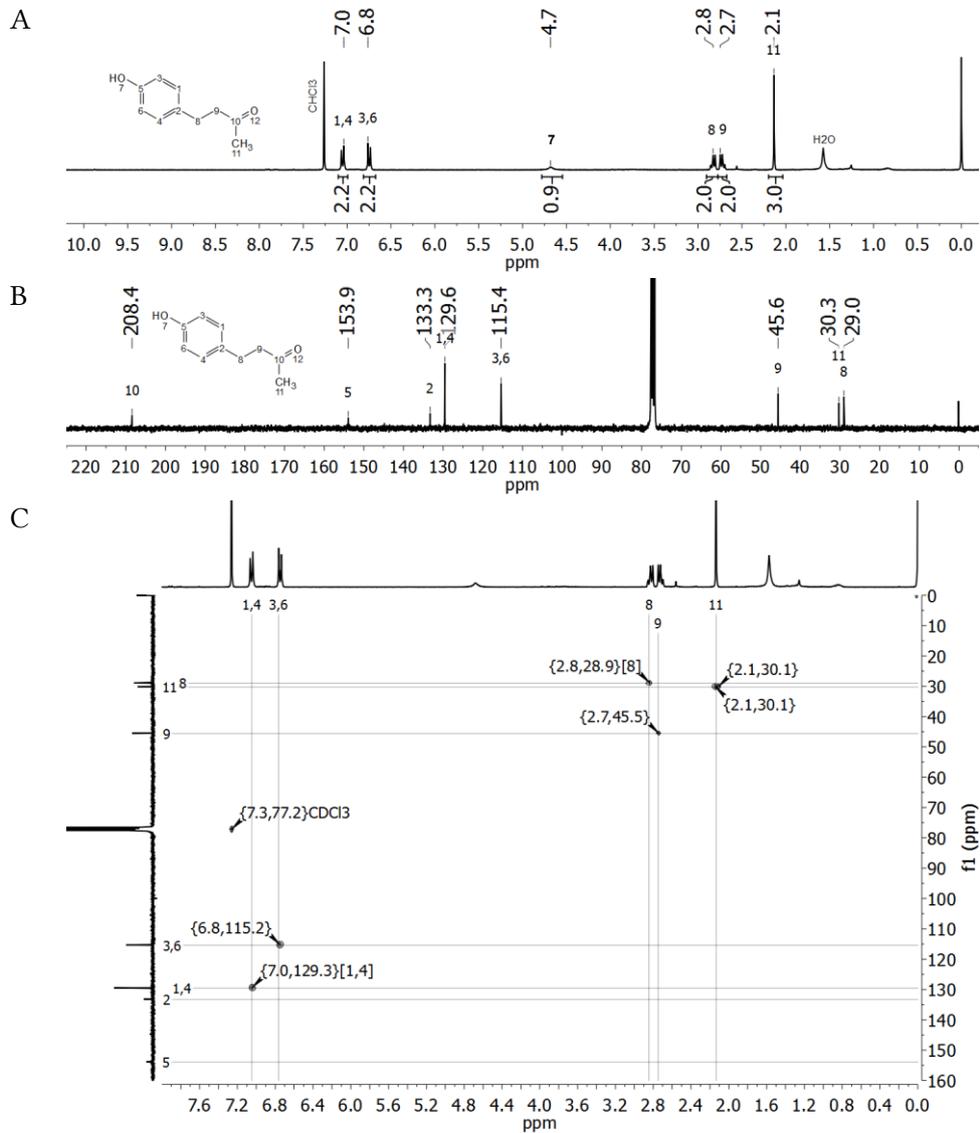


Abbildung 44:  $^1\text{H}$ - (A),  $^{13}\text{C}$ - (B) und HSQC- (C) NMR-Spektrum von R-Me(L)-DEE(U)-NaOH-HCl-DEE(L)-S2 in  $\text{CDCl}_3$

Da das 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on nur bei basischer Extraktion des Rindenextraktes anfällt, jedoch nicht bei der Extraktion mit Wasser, soll nun geklärt werden, wie es zur Bildung des 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on kommt.

### 3.4.5.2 Retroaldolreaktion von 5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanon in Natronlauge

Als ein Hauptprodukt der Extraktionsversuche wurde das 5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanon identifiziert. Diese Verbindung enthält mittig eine  $\beta$ -Hydroxyketoneinheit, die auch bei einer Aldoladdition entsteht. Insbesondere unter wasserziehenden und sauren Bedingungen sind Aldoladdukte nicht stabil und reagieren unter Abspaltung von Wasser zu  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen. Die Umkehr der Aldoladdition ist die Aldolspaltung bzw. Retroaldolreaktion. Sie kann im sauren wie auch im basischen Milieu durchgeführt werden und ist wie die Aldolreaktion eine Gleichgewichtsreaktion. Das Gleichgewicht lässt sich insbesondere durch Verdünnung mit Wasser auf die Seite der Aldol-Edukte verschieben.<sup>[265]</sup>

5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanon wird durch zweistündiges Rühren in Natronlauge und anschließendem Neutralisieren in 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on und 3-(4-Hydroxyphenyl)propanal gespalten (Abbildung 45).

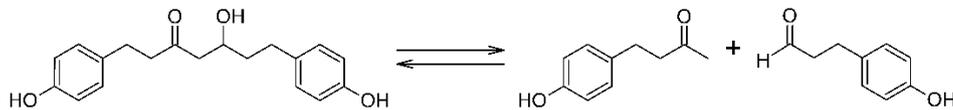


Abbildung 45: Retroaldolreaktion von 5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanon zu 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on und 3-(4-Hydroxyphenyl)propanal

Nach Extraktion mit Diethylether und NMR-spektroskopischer Untersuchung des Extraktes sind im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum die Signale des 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on zu sehen (Abbildung 46-A). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind neben den Signalen des 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on unter anderem auch Signale von Aldehyden bei 9,8 und 9,4 ppm zu erkennen, diese sind jedoch von geringer Intensität (Abbildung 46-B). Der aus der Retroaldolreaktion entstehende Aldehyd ist aufgrund der höheren Hydrophilie schlechter mit Diethylether aus Wasser extrahierbar und ist somit nur in geringer Konzentration im Extrakt enthalten.

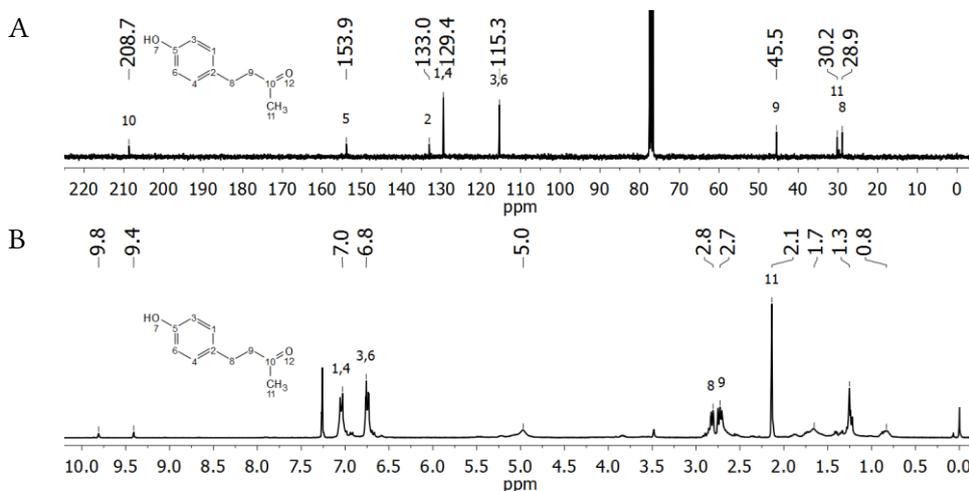


Abbildung 46:  $^{13}\text{C}$ - (A) und  $^1\text{H}$ - (B) NMR-Spektrum von R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S5-NaOH-HCl-DEE(L) in  $\text{CDCl}_3$

Die GC-MS-Analyse des Eduktes (Abbildung 47-A) und des Produktes (Abbildung 47-B) bestätigen die Ergebnisse: Vor der Spaltungsreaktion ist kein Himbeerketon im Edukt vorhanden. Dieses entsteht erst durch die Aldolspaltung des 5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanons. Das zweite Retroaldolprodukt 3-(4-Hydroxyphenyl)propanal wurde ebenfalls via GC-MS-Analyse in dem Gemisch nachgewiesen (Abbildung 47-B, Massenspektren s. Anhang, Abbildung 108).

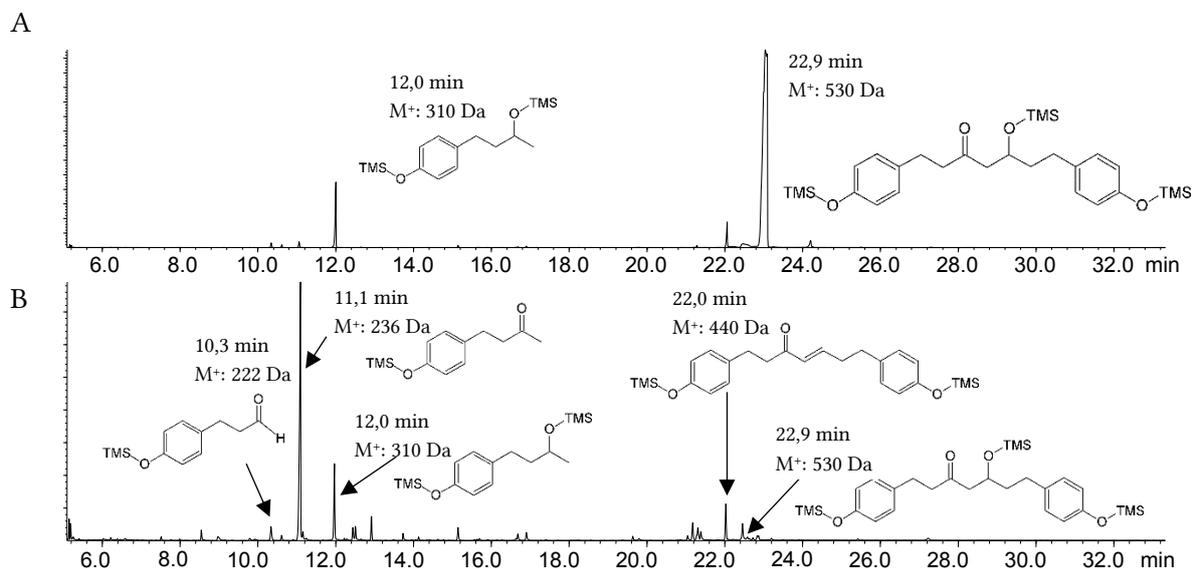


Abbildung 47: GC-MS-Chromatogramme (A) des silylierten R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S5 (Edukt) und (B) des silylierten R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S5-NaOH-HCl-DEE(L) (Produkt). 5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanon wurde hierzu in Natronlauge gerührt und nach Neutralisation mit Diethylether extrahiert (Produkt).

### 3.4.5.3 Gewinnung von 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on

Es wurde nun gezielt Himbeerketon aus dem in Diethylether unlöslichen Rückstand R-Me(L)-DEE(U) gewonnen. Hierzu wurde der Rückstand R-Me(L)-DEE(U) für zwei Stunden in zweimolarer Natronlauge bei Raumtemperatur gerührt, anschließend neutralisiert und extrahiert (Tabelle 25). Mit Diethylether wurden 5,4 Gew.-% Extrakt aus der wässrigen Lösung gewonnen. Aufgrund schlechter Wasserlöslichkeit einiger Substanzen sind diese mit Diethylether aus dem Rückstand extrahierbar (Tabelle 25, Eintrag 2). Durch die Sättigung der wässrigen Phase mit Kochsalz kann mit THF weiterer Extrakt gewonnen werden (Tabelle 25, Eintrag 3).

Tabelle 25: Extrakte nach Aufschluss von R-Me(L)-DEE(U) mit Natronlauge

Beschreibung	Ausbeute / Gew.-%
1 extrahiert mit Diethylether aus wässriger Lösung	5,4
2 extrahiert mit Diethylether aus Rückstand	3,5
3 extrahiert mit THF aus Wasser / NaCl	35,1
4 Rückstand	29,2
5 Differenz	26,8

R-Me(L)-DEE(U) bei Raumtemperatur für 2 h in NaOH 2M gerührt, neutralisiert, extrahiert

Im ersten Extrakt (Tabelle 25, Eintrag 1) ist die größte Menge 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on enthalten. Dies geht vor allem aus den NMR-Spektren hervor (Anhang: Abbildung 92, Abbildung 93). Im THF-Extrakt ist kein 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on enthalten (kein Carbonyl-Signal im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, kein Signal via GC-MS). Somit kann 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on mit Diethylether vollständig aus Wasser extrahiert werden. Im Diethylether-Extrakt des Rückstandes sind nur Spuren ( $\leq 1$  Gew.-%, via GC-MS) von Himbeerketon enthalten.

Aus dem Diethylether Extrakt (Tabelle 25, Eintrag 1) können mittels Säulenchromatographie über Kieselgel und einer Mischung aus Chloroform und Methanol (95 / 5, v/v) 24,3 Gew.-% 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on ( $R_f$ -Wert: 0,60) extrahiert werden. Das entspricht 1,32 Gew.-% des Rückstandes R-Me(L)-DEE(U) bzw. 0,11 Gew.-% bezogen auf die Birkenrinde. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Produktes zeigt nur minimale Verunreinigungen (Abbildung 48). Der Schmelzpunkt liegt mit  $81,8^\circ\text{C}$  jedoch noch etwas tiefer als der Literaturwert ( $83,5\text{--}84,5$  [266]).

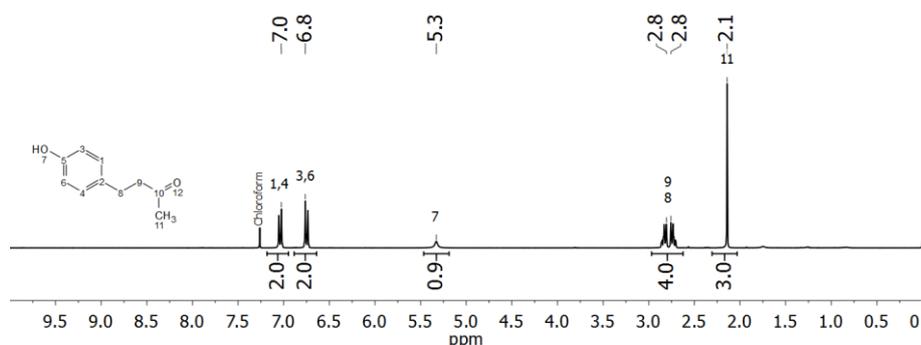


Abbildung 48:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vom Himbeerketon aus 5.6.6.1 in  $\text{CDCl}_3$

Aus einer Mischung aus Wasser und Ethanol (95 / 5, v/v) wurde das so gewonnene 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on umkristallisiert. Das Produkt kristallisiert nadelförmig aus (Anhang: Abbildung 132-A). Es wurde nach der Umkristallisation ein Schmelzpunkt von  $82,6^\circ\text{C}$  gefunden.

4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on (Himbeerketon) kommt natürlich in Himbeeren, Pfirsichen, Trauben, Äpfeln, verschiedenen Beeren, Gemüse und in der Rinde von Bäumen (Eibe, Ahorn, Kiefer) vor.<sup>[267]</sup> Obwohl es die Hauptgeruchskomponente in Himbeeren ist, ergibt deren Extraktion jedoch nur eine Ausbeute von 1-4 mg/kg<sup>[268]</sup> und liegt somit in der gleichen Größenordnung wie die Ausbeute in der vorliegenden Arbeit (0,11 Gew.-% bezogen auf trockene Birkenrinde). Eine effektivere Herangehensweise für die gezielte Isolation von 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on aus Birkenrinde könnte sein, diese direkt mit Natronlauge zu extrahieren und nach Neutralisation die wässrige Phase mit Diethylether zu extrahieren. Synthetisch lässt sich Himbeerketon herstellen mittels Friedel-Crafts-Alkylierung von Phenol mit 4-Hydroxybutan-2-on<sup>[269]</sup>, Aldolkondensation mit anschließender Hydrierung aus 4-Hydroxybenzaldehyd und Aceton<sup>[270,271]</sup> und mikrobiell<sup>[267]</sup>.

Das Himbeerketon ist aus toxikologischer Sicht unbedenklich. Es sind sogar physiologisch positive Wirkungen bei der Aufnahme des Himbeerketons bekannt. So wirkt es sich beispielsweise bei Dosen von 0,5-2,0 % der Gesamtnahrungsaufnahme positiv auf den

Fettstoffwechsel bei Mäusen aus.<sup>[272]</sup> Es ist derzeit nur wenig über dessen Einsatz in Polymeren bekannt. Im nächsten Kapitel werden die Darstellung und Reinigung von 4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat sowie die Eigenschaften der Polymere, welche aus radikalischer Polymerisation hergestellt wurden, betrachtet.

### 3.5 Synthese und radikalische Polymerisation von 4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat

#### 3.5.1 Synthese und Reinigung von 4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat

4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on (bzw. 4-(3-Oxobutyl)phenol, Obp) kann relativ leicht aus der Rinde gewonnen werden und fällt bei den in dieser Arbeit diskutierten Strategien zur Extraktion phenolischer Substanzen in größter Menge an (0,11 Gew.-% bezogen auf die trockene Rinde). Strukturell enthält das Obp eine phenolische Hydroxygruppe, eine Carbonylgruppe und am Aromaten zwei freie ortho-Positionen relativ zur phenolischen Hydroxygruppe. Somit ist das Molekül für verschiedene Modifikationen zugänglich. Es könnte z.B. als ungiftiges Phenol- bzw. p-Kresolsubstitut in manchen Phenolharzen dienen.

Über die Nutzung von Obp als Bestandteil eines Polymers ist derzeit wenig bekannt. Einzig wird in einer Patentschrift 4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat (ObpMA) als Bestandteil eines Co-polymers in einer radikalischen Polymerisation erwähnt<sup>[273]</sup>, jedoch wird hierbei weder die Synthese noch die Reinigung von 4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat in einer nachvollziehbaren Weise offenbart. Auch über Poly(4-(3-Oxobutyl)phenylacrylat) ist in der Literatur nichts zu finden. Eine ähnliche Struktur wurde von Burkhart et al. beschrieben, welche Poly(4-(1-Hydroxy-3-oxobutyl)phenylmethacrylat) in drei Stufen aus 4-Hydroxybenzaldehyd, Methacryloylchlorid und Aceton synthetisierten.<sup>[274]</sup>

Weder die Eigenschaften des Monomers 4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat noch die des Homopolymers Poly(4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat) sind in der Literatur beschrieben. Diese werden nun erstmals aufgezeigt.

Das 4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat (ObpMA) lässt sich aus 4-(3-Oxobutyl)phenol (Obp) und Methacryloylchlorid in Analogie zur Methacrylierung von Phenol<sup>[275,276]</sup> herstellen (Abbildung 49).

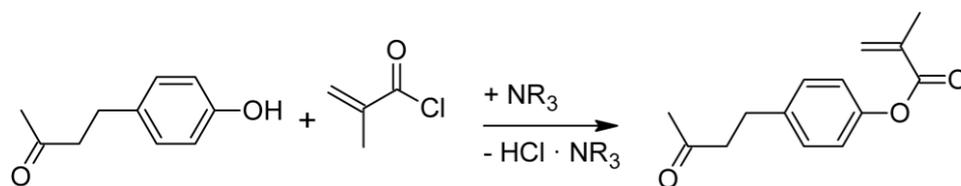


Abbildung 49: Darstellung von 4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat aus 4-(3-Oxobutyl)phenol und Methacryloylchlorid

Bei Anwesenheit von Feuchtigkeit entsteht als Nebenprodukt Methacrylsäureanhydrid (Abbildung 50; Anhang: Abbildung 61, Abbildung 106).

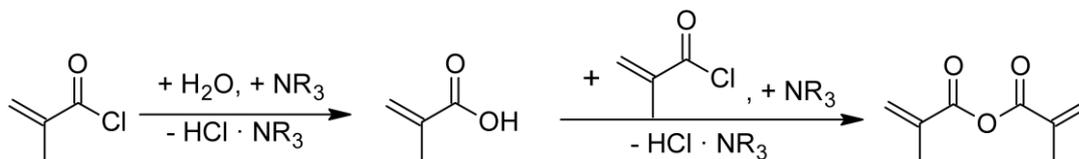


Abbildung 50: Nebenreaktion von Methacryloylchlorid mit Wasser

Methacrylsäureanhydrid wirkt bei radikalischen Polymerisationen als Vernetzer und muss daher vor der Polymerisation von ObpMA vollständig abgetrennt werden. ObpMA kann durch Säulenchromatographie über Kieselgel gereinigt werden. Als Eluent eignet sich eine Mischung aus Hexan und Ethylacetat (4 : 1, v/v). Der große Unterschied zwischen den R<sub>f</sub>-Werten von ObpMA (R<sub>f</sub> = 0,3) und Methacrylsäureanhydrid (R<sub>f</sub> = 0,6) gewährleistet, dass Methacrylsäureanhydrid vollständig abgetrennt werden kann. Über diesen Weg wurde eine Ausbeute an ObpMA von 86,1 % erzielt. Der Schmelzpunkt des säulenchromatographisch gereinigten Rohproduktes betrug 26,1 °C.

Zur Umkristallisation ist n-Hexan bei -20°C gut geeignet. Nach einmaliger Umkristallisation des säulenchromatographisch gereinigten Rohproduktes wurde ein Schmelzpunkt von 29,3 °C gefunden. Die Umkristallisation ist mit einem geringeren Aufwand durchführbar und daher der Säulenchromatographie vorzuziehen. Dreimalige Umkristallisation des Rohproduktes resultiert in einer Ausbeute an ObpMA von 65,4 Gew.-% und einem Schmelzpunkt von 29,2 °C.

### 3.5.2 Polymerisation von 4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat mit AIBN

Das 4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat (ObpMA) lässt sich radikalisch unter Verwendung von AIBN in Masse und als Lösungspolymerisation in 1,4-Dioxan polymerisieren. Benzylmethacrylat wurde in gleicher Weise polymerisiert und die Produkte werden im Folgenden miteinander verglichen. Die Ausbeuten an Poly(4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat) (PObpMA) und Polybenzylmethacrylat (PBzMA) liegen bei jeweils gleichen Reaktionsbedingungen auf gleichem Niveau (Tabelle 26, vgl. Einträge 1, 2 bzw. 4, 5). Bei der Lösungspolymerisation nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit infolge der erniedrigten Monomerkonzentration ab. Es wurde daher eine höhere Temperatur (80 °C) im Gegensatz zur Massenpolymerisation (70 °C) gewählt. Zusätzlich finden Kettenübertragungsreaktionen zum Lösungsmittel 1,4-Dioxan statt.<sup>[277]</sup> Hierdurch wird die Ausbeute von PObpMA von 90 % auf 64 % und von PBzMA von 87 auf 66 % verringert (Tabelle 26, vgl. Einträge 1, 4 bzw. 2, 5).

Es ist anzunehmen, dass der dreimal höhere Polymerisationsgrad des PObpMA (DP = 2444, Tabelle 26, Eintrag 1) gegenüber dem PBzMA (DP = 653, Tabelle 26, Eintrag 2) der Massenpolymerisation insbesondere auf einen früher einsetzenden Trommsdorf-Norrish-Effekts des PObpMA zurückzuführen ist. Hierbei handelt es sich um einen Selbstbeschleunigungseffekt, der bei der Massenpolymerisation insbesondere bei hohen Umsätzen stattfinden kann und aus einer Abnahme der bimolekularen Abbruchreaktionen durch die zunehmende Unbeweglichkeit der Polymerkette resultiert. Hierfür spricht auch,

dass der Polymerisationsgrad der Lösungspolymerisation aus 10%iger Lösung in 1,4-Dioxan gleich ist (Tabelle 26, Einträge 4, 5) und somit mit einer ähnlichen Polymerisationskinetik der beiden Monomere zu rechnen ist.

Tabelle 26: Eigenschaften von PObpMA, PBzMA, Polyphenylmethacrylat (PPhMA)<sup>[276]</sup> und Polymethylmethacrylat (PMMA)<sup>[276]</sup> aus freier radikalischer Polymerisation mit einem mol-% AIBN

	Ausbeute / %	M <sub>n</sub> / kg · mol <sup>-1</sup>	M <sub>w</sub> · M <sub>n</sub> <sup>-1</sup>	DP	T <sub>g</sub> / °C
1 PObpMA, 100%ig <sup>a</sup>	90,4 ± 1,7	567,7 ± 2,5	3,5 ± 0,0	2444 ± 11	86,0 ± 0,6
2 PBzMA, 100%ig <sup>a</sup>	86,6 ± 0,9	115,0 ± 2,0	5,5 ± 0,0	653 ± 11	66,0 ± 0,3
3 PObpMA, 30%ig <sup>b</sup>	81,2 ± 1,6	26,6 ± 0,7	3,1 ± 0,0	115 ± 3	78,7 ± 2,2
4 PObpMA, 10%ig <sup>c</sup>	63,8 ± 4,1	15,9 ± 0,7	2,8 ± 0,1	68 ± 3	70,1 ± 1,1
5 PBzMA, 10%ig <sup>c</sup>	66,4 ± 0,8	12,0 ± 0,5	2,5 ± 0,0	68 ± 3	57,0 ± 2,9
6 PPhMA, 30%ig <sup>b [276]</sup>	90,6	13,8	2,75	85	- <sup>d</sup>
7 PMMA, 30%ig <sup>b [276]</sup>	76,2	12,5	1,65	125	- <sup>d</sup>

Die Reaktionsbedingungen: <sup>a</sup> kein Lösungsmittel, 1 mol-% AIBN, 4 Stunden bei 70 °C. <sup>b</sup> 70 Gew.-% 1,4-Dioxan, 30 Gew.-% Monomer, 1 mol-% AIBN, 19 Stunden bei 80 °C. <sup>c</sup> 90 Gew.-% 1,4-Dioxan, 10 Gew.-% Monomer, 1 mol-% AIBN, 19 Stunden bei 80 °C. <sup>d</sup> kein Eintrag. Alle Polymerisationen wurden mindestens zweimal durchgeführt.

Sowohl die Monomere (ObmMA und BzMA) als auch die resultierenden Polymere sind in 1,4-Dioxan löslich. Aufgrund von Übertragungsreaktionen zum Lösungsmittel nimmt der Polymerisationsgrad mit zunehmender Lösungsmittelkonzentration ab. Der Polymerisationsgrad des PObpMA aus 30%iger Lösung in 1,4-Dioxan (Tabelle 26, Eintrag 3) liegt mit DP = 115 etwas höher als der des PPhMA (DP = 85) und etwas tiefer als der des PMMA (DP = 125) aus der Literatur <sup>[276]</sup> (Tabelle 26, Einträge 6, 7). Die Polymerisation des PObpMA und des PBzMA als 10%ige Lösung in 1,4-Dioxan resultiert in beiden Fällen in einem deutlich niedrigeren Polymerisationsgrad. Er ist in beiden Fällen gleich (DP = 68, Tabelle 26, Einträge 4, 5). Aufgrund der geringen Konzentration der Endgruppen im Polymer ist jedoch kein Hinweis zu den aus den Kettenübertragungsreaktionen resultierenden Endgruppen via NMR- oder FTIR-Spektroskopie zu erkennen (Anhang: Abbildung 96, Abbildung 97, Abbildung 107).

Die Polydispersitäten sind bei den Massenpolymerisationen im Vergleich zu den Lösungspolymerisationen am größten (Tabelle 26, Einträge 1, 2). Dies resultiert unter anderem aus den beiden bimolekularen Abbruchreaktionen: Während die Rekombination zweier gleichlanger Polymerketten zu einer Verdopplung der Molmasse führt, bleibt diese bei der Disproportionierung nahezu gleich. Zusätzlich können auch Übertragungsreaktionen zur Polymerkette in einer höheren Polydispersität resultieren. Die Polydispersität des PObpMA (Tabelle 26, Eintrag 1) ist kleiner als die des PBzMA (Tabelle 26, Eintrag 2). Ursache hierfür könnte der früher einsetzende Trommsdorf-Norrish-Effekt sein, wodurch die Anzahl bimolekularer Abbruchreaktionen reduziert ist. Kleinere Polydispersitätswerte werden bei den Lösungspolymerisationen erhalten (Tabelle 26, vgl. Einträge 3-7). Dies resultiert auch aus einer Reduzierung bimolekularer Abbruchreaktionen und aus Kettenübertragungsreaktionen zum Lösungsmittel.

Die Glasübergangstemperaturen des PObpMA (Polymerisation in Masse: 86,0 °C; als 10%ige Lösung in 1,4-Dioxan: 70,1 °C) liegen bei gleichen Reaktionsbedingungen über denen des PBzMA (Polymerisation in Masse: 66,0 °C; als 10%ige Lösung in 1,4-Dioxan: 57,0 °C). Die Glasübergangstemperaturen des PBzMA sind auf einem für PBzMA typischen Niveau (Literaturwerte werden zwischen 54 °C<sup>[278]</sup> und 69 °C<sup>[279]</sup> angegeben). Die Glasübergangstemperatur des PObpMA (86,0 °C, Tabelle 26, Eintrag 1) liegt zudem über der Reaktionstemperatur (70 °C). Bei hohen Umsätzen ist somit mit einer Verglasung zu rechnen. Trotzdem wurde eine relativ hohe Ausbeute von 90,4 % erhalten.

### 3.5.3 Polymerisation von 4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat mit enzymatischem Initiatorsystem

Eine relativ neue und zugleich sehr milde Methode zur Initiierung einer radikalischen Polymerisation ist mit der enzymatischen Initiierung gegeben. Hierbei wird genutzt, dass  $\beta$ -Diketone bei Raumtemperatur mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unter Einsatz von Meerrettichperoxidase (engl.: horseradish peroxidase, HRP) zum Radikal oxidiert werden (Abbildung 51).

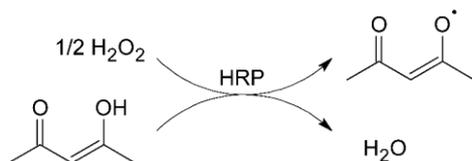


Abbildung 51: Initiatorsystem aus HRP, Acetylaceton und Wasserstoffperoxid

Das so erzeugte Radikal kann als Initiator für zahlreiche radikalische Polymerisationen dienen.<sup>[280–283]</sup> Die enzymatische Initiierung läuft bei Raumtemperatur ab. Bei der Untersuchung von verschiedenen  $\beta$ -Diketonen zur Initiierung der Polymerisation von Acrylamid zeigt Acetylaceton (AcAc) die höchste Ausbeute und den höchsten Polymerisationsgrad.<sup>[282]</sup> Wang et al. und Lalot et al. führten Kinetik-Studien zur enzymatischen Polymerisation von Acrylamid durch.<sup>[284,285]</sup> Singh et al. untersuchten die Polymerisation von Styrol mit HRP / AcAc / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in THF, 1,4-Dioxan, DMF, Methanol und Wasser sowie den Einfluss des Verhältnisses von Wasser zu THF.<sup>[286]</sup> Sie zeigten, dass die Verwendung von THF als Lösungsmittel im Vergleich zu 1,4-Dioxan, DMF, Methanol und Wasser im Volumenverhältnis von H<sub>2</sub>O / THF = 3 die höchste Ausbeute (21,2 %) lieferte. Unter Verwendung des enzymatischen Initiatorsystems HRP / AcAc / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und eines RAFT Agents wurden Polyacrylate und Polyacrylamide mit kleiner Polydispersität hergestellt.<sup>[283,287]</sup> Shenghua et al. stellten Copolymere aus Stärke und Acrylamid unter Verwendung von HRP / AcAc / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> her.<sup>[288]</sup>

Aus den genannten Vorarbeiten lassen sich folgende Versuchsparameter als kritisch ableiten:

1. die Art des Co-Lösungsmittels
2. das Verhältnis vom Co-Lösungsmittel zu Wasser
3. das Verhältnis vom Monomer zum Lösungsmittel
4. das Stoffmengenverhältnis vom Acetylaceton zum Monomer

5. das Stoffmengenverhältnis vom Wasserstoffperoxid zum Monomer
6. das Stoffmengenverhältnis von Meerrettichperoxidase zum Monomer

Es sind Rezepturen zur Herstellung von Polystyrol (PS) und Polymethylmethacrylat (PMMA) mittels enzymatischen Initiatorsystemen bekannt.<sup>[286,289]</sup> Die Niederschrift der genannten kritischen Parameter in den Rezepturen wird jedoch sehr unterschiedlich gehandhabt. Aus diesem Grund und zur besseren Vergleichbarkeit der Ansätze wurden diese Parameter in eine einheitliche Form überführt (Tabelle 27, Einträge 3-4).

Die gewählten Parameter für die Polymerisation von 4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat und Benzylmethacrylat mittels enzymatischem Initiatorsystem sind hier ebenfalls aufgeführt (Tabelle 27, Einträge 1, 2).

Tabelle 27: Ansätze für enzymatische Polymerisationen

	Monomer	$\psi^a$	$\beta^b$ (Monomer) / / mg · $\mu\text{l}^{-1}$	$r$ (AcAc) <sup>c</sup> / / Mol-%	$r$ (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sup>c</sup> / / Mol-%	$r$ (HRP) <sup>c</sup> / / U · mmol <sup>-1</sup>	
1	PObpMA, enzymatisch	ObpMA	3,0	0,46	2,4	1,8	624
2	PBzMA, enzymatisch	BzMA	3,0	0,46	2,4	1,8	624
3	PS, enzymatisch <sup>[286]</sup>	Styrol	3,0	0,48	1,8	1,8	580
4	PMMA, enzymatisch <sup>[289]</sup>	MMA	3,0	0,56	2,4	1,6	671

<sup>a</sup> Volumenverhältnis  $V(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{THF})^{-1}$

<sup>b</sup> Massenkonzentration als mg Monomer pro  $\mu\text{l}$  Lösungsmittel ( $V(\text{THF}) + V(\text{H}_2\text{O})$ )

<sup>c</sup> Stoffmengenverhältnis zum Monomer

Vor der Reaktion liegt das Gemisch zweiphasig vor. Die organische und eine wässrige Phase werden durch intensives Rühren emulgiert. Die Monomere sind sehr schlecht löslich in Wasser, jedoch gut löslich in THF. Die Meerrettichperoxidase ist gut löslich in Wasser und schlecht löslich in THF. Acetylaceton ist sowohl in Wasser als auch in THF löslich. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Oxidation des Acetylacetons zum Radikal in der wässrigen Phase stattfindet. Es ist jedoch noch nicht geklärt, zu welchem Grad die Startreaktion in der wässrigen Phase, in der organischen Phase bzw. an der Grenzfläche abläuft. Dies ist abhängig insbesondere von der Konzentration des Monomers in der wässrigen Phase, der Größe der Grenzfläche und der Stabilität des Initiatorradikals.

Für eine erfolgreiche Polymerisation ist es wichtig, während der gesamten Reaktion darauf zu achten, dass kein Sauerstoff zugegen ist. Molekularer Sauerstoff inhibiert die freie radikalische Polymerisation, indem er mit den Radikalen der Initiierungs- und der Kettenwachstumsreaktion reagiert und stabilere Peroxyradikale bildet, welche wiederum nicht zum Fortschreiten der Polymerisation beitragen.<sup>[290]</sup> Aus einem Vorversuch wurde ersichtlich, dass eine Inertisierung vor Reaktionsbeginn nicht ausreicht. Die Ausbeute lag bei diesem Versuch bei nur 15,1 %. Wasserstoffperoxid zerfällt insbesondere bei Katalyse durch Eisen(III) zu Sauerstoff und Wasser.<sup>[291,292]</sup> Es ist wahrscheinlich, dass diese Nebenreaktion auch durch das Enzym katalysiert wird, dessen aktives Zentrum ebenfalls Eisen(III) enthält.

Um eine möglichst niedrige Sauerstoffkonzentration zu gewährleisten, wurde sowohl vor Reaktionsbeginn, als auch während der ersten 6 Stunden Reaktionszeit kontinuierlich Argon

durch den Kolben geleitet und intensiv gerührt. Ein Austragen der Lösungsmittel aus dem Reaktionsgemisch kann hierbei minimiert werden, indem der Inertgasstrom zuvor mit den Lösungsmitteln angereichert wird. Durch diese Vorgehensweise wurden Ausbeuten von bis zu 85,1 % erzielt (Tabelle 28). Generell liegen die Ausbeuten der enzymatisch vermittelten Polymerisation (Tabelle 28) etwas tiefer als bei der freien radikalischen Polymerisation (Tabelle 26, Einträge 1, 2).

Tabelle 28: Eigenschaften der Polymere aus enzymatisch vermittelter Polymerisation

		Ausbeute / %	$M_n$ / $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_w \cdot M_n^{-1}$	DP	$T_g$ / $^{\circ}\text{C}$
1	PObpMA, enzymatisch	73,3 ± 11,8	67,3 ± 1,5	7,2 ± 1,0	290 ± 6	82,8 ± 1,0
2	PBzMA, enzymatisch	76,4 ± 2,6	38,9 ± 0,6	4,9 ± 0,5	221 ± 3	65,0 ± 1,2
3	PS, enzymatisch <sup>[286]</sup>	21,2	31,8	3,1	305	
4	PMMA, enzymatisch <sup>[289]</sup>	85,0	7,2	3,1	75	128

Die mittleren Molekulargewichte und die Glasübergangstemperaturen (Tabelle 28) liegen auf dem gleichen Niveau wie die Werte der freien radikalischen Polymerisationen mit AIBN (Tabelle 26): Der Polymerisationsgrad ist bei beiden Polymeren aus enzymatischer Polymerisation (PObpMA: 290, PBzMA: 220) größer als der aus 10%iger (PObpMA: 68, PBzMA: 68) und 30%iger Lösungspolymerisation mit AIBN (PObpMA: 115) und kleiner als der aus freier radikalischer Polymerisation in Masse (PObpMA: 2444 und PBzMA: 653). Das gleiche Verhalten ist bei den Glasübergangstemperaturen abzulesen.

Die Polydispersität des PBzMA (4,9) aus enzymatischer Polymerisation ist vergleichbar mit jener aus freier radikalischer Polymerisation in Masse (5,5). Im Kontrast hierzu ist die Polydispersität des PObpMA (7,2) aus enzymatischer Polymerisation deutlich größer als aus freier radikalischer Polymerisation in Masse (3,5). Gleichzeitig schwanken die Werte aus enzymatischer Polymerisation stärker, was an den größeren Fehlerwerten im Vergleich zur freien radikalischen Polymerisation zu sehen ist. Anders als bei der freien radikalischen Polymerisation in Masse oder bei der Lösungspolymerisation handelt es sich bei der enzymatischen Polymerisation um ein zweiphasiges System. Bei der Initiierung spielt der Phasentransfer des bevorzugt im wässrigen Medium gebildeten Radikals und somit die Phasengrenze eine entscheidende Rolle. Die Tröpfchengröße ist während der Reaktion nicht homogen und u.a. abhängig von der Rührgeschwindigkeit. Zudem verändert sich die Tröpfchengröße während der Reaktion, bis schließlich das pastöse Material nicht mehr rührfähig ist. Aufgrund dieser Inhomogenität ist der Prozess empfindlicher und somit auch stärkeren Schwankungen unterzogen, als es bei der freien radikalischen Polymerisation insbesondere als Massen- und Lösungspolymerisation der Fall ist. Durch Optimierung der Ansatzgröße, Mischtechnik, Lösungsmittelzusammensetzung und -menge ist eine bessere Reproduzierbarkeit zu erwarten.

Mit dem enzymatischen Initiatorsystem HRP / AcAc /  $\text{H}_2\text{O}_2$  lässt sich somit sowohl Benzylmethacrylat als auch 4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat bei Raumtemperatur

polymerisieren. Es werden hierbei vergleichbare Ergebnisse wie bei einer Lösungspolymerisation unter Einsatz von 1,4-Dioxan erzielt. Die Polymerisation kann bei Raumtemperatur durchgeführt werden, was sowohl energiesparend ist, als auch weitere Einsatzmöglichkeiten der Polymerisationen ermöglichen kann. Kalra et al. fanden beispielsweise eine hohe Syndiotaktizität von PMMA mit HRP / AcAc / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.<sup>[289]</sup> Diese Beobachtung war jedoch nicht auf die vorliegenden Ergebnisse übertragbar.

## 4 Zusammenfassung

Aufgrund der Verknappung fossiler Rohstoffe werden in der vorliegenden Arbeit neue Wege aufgezeigt, aus dem Stamm der Hängebirke (*Betula pendula*) aromatische Rohstoffe zu gewinnen, welche sich, insbesondere unter dem Aspekt der nachwachsenden Rohstoffe, zum innovativen Einsatz in der Polymersynthese eignen. Die Aufgabenstellung umfasste hierbei drei Teilaspekte:

1. Die Nutzung von ausgewählten ionischen Flüssigkeiten zur Extraktion von aromatischen Komponenten aus dem Innenholz und der Rinde eines Birkenstammes, Isolierung insbesondere der aromatischen Komponenten aus dem Extraktionsgemisch und Vergleich der Eignung dieser ionischen Flüssigkeiten hinsichtlich der Extrahierbarkeit von aromatischen Komponenten aus dem Innenholz und der Rinde
2. Aufzeigen eines Verfahrens zur Isolierung mindestens einer phenolischen Substanz aus dem Birkenstamm für die Monomersynthese
3. Synthese eines neuen substituierten Phenylmethacrylat aus einer aus dem Birkenstamm isolierbaren phenolischen Substanz und dessen Polymerisation. Alle drei Teilaspekte wurden in der vorliegenden Arbeit erfolgreich bearbeitet.

Für die Extraktionsversuche mit ionischen Flüssigkeiten wurden 1-Butyl-3-methylimidazoliumacetat (BMImAcO), 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (BMImCl), 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtosylat (EMImTsO) und 1-Ethyl-3-methylimidazoliummesylat (EMImMsO) ausgewählt. Diese ionischen Flüssigkeiten wurden synthetisiert und gereinigt. Hierbei wurde ein Kristallisationsverfahren zur Reinigung von BMImCl, EMImTsO und EMImMsO entwickelt, welches hohe Ausbeuten und Reinheit der ionischen Flüssigkeiten gewährleistet und zugleich einfach durchführbar ist.

Eine erste Isolierung von Bestandteilen wurde durch Extraktion von Innenholz bzw. Rinde mit Methanol erzielt. Die in Methanol unlöslichen Bestandteile des Innenholzes und der Rinde wurden anschließend mit den ausgewählten ionischen Flüssigkeiten extrahiert. Bei einem sauren Aufschluss von Innenholz in BMImCl in Kombination mit Aluminiumtrichlorid entsteht Furfural und Hydroxymethylfurfural aus enthaltener Hemicellulose bzw. Cellulose. Diese reaktiven Aldehyde bewirken unter sauren Bedingungen Folgereaktionen u.a. mit dem Lignin. Es wurde erstmals gezeigt, dass Furfural direkt aus einem Gemisch aus BMImCl, Aluminiumtrichlorid und Innenholz destillativ gewonnen werden kann. Hieraus resultiert ein möglicher neuer Weg zur Synthese von Furfural z.B. aus Hemicellulose in sauren ionischen Flüssigkeiten: Aufgrund des vernachlässigbar kleinen Dampfdrucks der ionischen Flüssigkeit wird Furfural hierbei direkt aus dem Substanzgemisch destillativ gewonnen. Um die Extraktionseigenschaften der ausgewählten ionischen Flüssigkeiten besser vergleichen zu können, wurde bei der vorliegenden Arbeit der Schwerpunkt auf die Extraktion ohne zusätzlichen Katalysator gelegt.

Es wurde ein Verfahren zum selektiven Trennen der mit den ausgewählten ionischen Flüssigkeiten extrahierten Bestandteile entwickelt. Hierbei wurde auf bestehende Verfahren aus der Literatur aufgebaut und diese Verfahren insbesondere hinsichtlich ihrer Eignung zur

Extraktion von aromatischen Bestandteilen aus der Birkenrinde weiterentwickelt. Das finale Verfahren beinhaltet folgende Schritte: Extraktion des Holzes bzw. der Rinde mit ionischen Flüssigkeiten, Ausfällen von extrahierten Bestandteilen mit Wasser, Extraktion der wässrigen Phase mit Ethylacetat, Extraktion der gefällten Bestandteile mit Natronlauge, Ausfällen der in Natronlauge löslichen Bestandteile durch Neutralisation mit Salzsäure und Extraktion der mit Salzsäure gefällten Bestandteile mit einer Mischung aus Aceton und Wasser zur Isolierung einer aromatenreichen Fraktion (Lignin). Erstmals wurden mit diesem Trennverfahren ionische Flüssigkeiten miteinander verglichen, indem die extrahierten Mengen an Cellulose, Hemicellulose und Lignin sowie die mit Ethylacetat extrahierbaren Bestandteile quantifiziert und untersucht wurden. Erstmals wurde auch ein direkter Vergleich von Innenholz und Rinde hinsichtlich der oben genannten mit ionischen Flüssigkeiten extrahierten und separierten Bestandteile gemacht. Es wurde gefunden, dass die Rinde unter den gewählten Versuchsbedingungen eine deutlich bessere Löslichkeit in den verwendeten ionischen Flüssigkeiten aufweist als das Innenholz. Gleichzeitig wurde ein größerer Anteil aromatischer Bestandteile aus der Rinde gewonnen als aus dem Innenholz. Hierbei war die Reihenfolge der verwendeten ionischen Flüssigkeiten hinsichtlich deren Lösungseigenschaften bei Innenholz und Rinde gleich. Trotz bester Extraktionseigenschaften des BMImAcO, was auch in der Literatur oft angeführt wird, ist diese ionische Flüssigkeit am wenigsten stabil. BMImAcO zersetzte sich bei 120 °C und bildete u.a. 1-Alkylimidazole. Es wurde gezeigt, dass sich auch BMImCl schon bei 120 °C zersetzt. EMImTsO und EMImMsO sind hingegen auch bei 160 °C thermisch sehr stabil, und es können selektiv aromatische Bestandteile (z.B. Lignin) aus Holz und Rinde extrahiert werden. Da Cellulose nur sehr schlecht in EMImTsO und EMImMsO löslich ist, eignen sich diese beiden ionischen Flüssigkeiten jedoch nur bei cellulosearmen Biomassen wie Rinde oder bei sehr fein gemahlene Lignocellulosen, da die Cellulose sonst als Barriere bei der Extraktion von Lignin wirkt. Obwohl die Zahlenmittel der Molmassen der isolierten aromatischen Fraktionen aus Innenholz und Rinde auf gleichem Niveau sind, unterscheiden sich deren Polydispersitätswerte erheblich. Aufgrund der größeren Inhomogenität der Rinde hat deren aromatische Fraktion außergewöhnlich hohe Polydispersitätswerte.

Aus dem methanolischen Extrakt der Rinde wurden drei Spezies von Diarylheptanoiden isoliert: 1,7-Bis(4-hydroxyphenyl)heptan-3-ol, 5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanon und 1,7-Bis(4-hydroxyphenyl)heptan-3,5-diol. Die Isolierung der Glycoside der beiden erstgenannten Verbindungen aus der Birkenrinde wurde von Liimatainen et al. durchgeführt, jedoch nicht die Isolierung der in dieser Arbeit beschriebenen Aglycone.<sup>[250,251]</sup> In der vorliegenden Arbeit werden 3 verschiedene Strategien aufgezeigt, um gezielt Diarylheptanoide zu isolieren, welche *keine* Glucoside enthalten: Die erste Strategie beinhaltet folgende Schritte: Extraktion der Birkenrinde mit Methanol, Extraktion des Extraktes mit Diethylether, gefolgt von zwei chromatographischen Schritten. Die zweite Strategie stellt eine Vereinfachung der ersten Strategie dar, indem der in Methanol und Diethylether lösliche Extrakt nachfolgend mit Wasser extrahiert, die wässrige Lösung mit Diethylether extrahiert und der Extrakt anschließend säulenchromatographisch aufgetrennt wird. Bei der dritten Strategie wird der in Diethylether unlösliche Rückstand mit Wasser

extrahiert, die wässrige Lösung mit Diethylether extrahiert und der wasserlösliche Extrakt säulenchromatographisch aufgetrennt. Eine besonders wirksame Strategie ist hierbei grundsätzlich, die Löslichkeit der genannten Diarylheptanoide in Wasser und Diethylether zu nutzen. Es wurde gefunden, dass durch die Extraktion mit Wasser der Anteil an mit Diethylether extrahierbaren Substanzen gesteigert wird. Als effizientere Herangehensweise für die gezielte Isolation der hier beschriebenen Diarylheptanoide aus der Birkenrinde wird daher vorgeschlagen, im ersten Schritt die Birkenrinde oder deren methanolischen Extrakt mit Wasser zu extrahieren, die wässrige Phase danach mit Diethylether zu extrahieren und die Produkte anschließend chromatographisch zu trennen.

Es wurde gezeigt, dass 5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanon via Retroaldolreaktion mit Natronlauge in 4-(3-Oxobutyl)phenol (Himbeerketon) und 3-(4-Hydroxyphenyl)propanal gespalten wird. So wurde erstmals Himbeerketon gezielt aus dem methanolischen Extrakt der Rinde durch Spaltung mit Natronlauge und nachfolgenden Aufarbeitungsschritten isoliert. Himbeerketon wird derzeit als Aromatisierungsmittel und aufgrund positiver physiologischer Eigenschaften als Nahrungsergänzungsmittel verwendet. Die biologische Gewinnung beschränkt sich derzeit hauptsächlich auf den mikrobiellen Weg und die Extraktion von Früchten. Das hier beschriebene Verfahren stellt eine zusätzliche Quelle zur Gewinnung von Himbeerketon dar.

Als eine weitere Einsatzmöglichkeit für das 4-(3-Oxobutyl)phenol wurde dessen Verwendung als Monomerbestandteil untersucht. Hierfür wurde 4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat aus 4-(3-Oxobutyl)phenol und Methacryloylchlorid synthetisiert und erstmals Wege zur Reinigung mittels Säulenchromatographie und Umkristallisation aufgezeigt. Ebenfalls wurde erstmals Poly(4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat) (PObpMA) aus Massen- und Lösungspolymerisation hergestellt. Es wurden die Ausbeuten, Molmassen und Glasübergangstemperaturen von PObpMA und Polybenzylmethacrylat (PBzMA) verglichen. Hierbei wurde gefunden, dass die Ausbeuten an PObpMA und PBzMA bei jeweils gleichen Reaktionsbedingungen auf gleichem Niveau liegen. Dies gilt sowohl für die freie radikalische Polymerisation in Masse als auch für die Lösungspolymerisation. Im Kontrast hierzu ist der Polymerisationsgrad aus freier radikalischer Polymerisation in Masse des PObpMA im Vergleich zum PBzMA um den Faktor 3,7 größer, was sich mit einem früher einsetzenden Trommsdorf-Norrish-Effekt des PObpMA erklären lässt. Die Glasübergangstemperaturen des PObpMA liegen bei gleichen Reaktionsbedingungen sowohl bei freier radikalischer Polymerisation in Masse, als auch bei Lösungspolymerisation über denen des PBzMA.

Darüber hinaus wurde erstmals die Polymerisation von 4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat und Benzylmethacrylat mit einem Initiatorsystem bestehend aus Meerrettichperoxidase, Acetylaceton und Wasserstoffperoxid bei Raumtemperatur beschrieben. Neben den kritischen Parametern wie der Art des Co-Lösungsmittels, den Mengenverhältnissen zwischen Co-Lösungsmittel, Wasser, Monomer, Acetylaceton, Wasserstoffperoxid und Meerrettichperoxidase, ist die Abwesenheit von Sauerstoff im Reaktionsgemisch von entscheidender Bedeutung. Diese kann durch das Hindurchleiten von Inertgas durch das Reaktionsgemisch realisiert werden, welches zuvor mit den im Reaktionsgemisch enthaltenen

Lösungsmitteln angereichert wurde. Durch diese Vorgehensweise wurden gute Ausbeuten erhalten. Sie liegen im Falle von PObpMA und PBzMA auf gleichem Niveau, sind jedoch im Vergleich zu der freien radikalischen Polymerisation in Masse leicht reduziert. Die mit enzymatischem Initiatorsystem erzeugten Produkte zeigten starke Übereinstimmung mit Produkten aus Lösungspolymerisationen, welche mit AIBN initiiert wurden. Die Polymerisationsgrade und die Glasübergangstemperaturen sind bei PObpMA und PBzMA aus enzymatischen Polymerisationen größer als die aus 10%iger und 30%iger Lösungspolymerisation mit AIBN und kleiner als die aus freier radikalischer Polymerisation in Masse. Durch die milden Reaktionsbedingungen bei der enzymatisch initiierten Polymerisation sind auch andere Anwendungen mit z.B. thermisch sehr empfindlichen Substanzen denkbar.

In der vorliegenden Arbeit wurden Wege zur Gewinnung verschiedener phenolischer Substanzen wie Lignin, Diarylheptanoide und 4-(3-Oxobutyl)phenol (Himbeerketon) aus einem Birkenstamm aufgezeigt. Durch Methacrylierung des 4-(3-Oxobutyl)phenol wurde ein Monomer erzeugt, welches mittels freier radikalischer Masse- und Lösungspolymerisation, sowie enzymatischer Polymerisation polymerisiert werden kann. Auch wenn die Ausbeuten der in der vorliegenden Arbeit gefundenen Substanzen vergleichsweise klein sind und somit eine Isolierung zunächst unwirtschaftlich erscheint, so bleibt doch die spannende Frage, ob - in Analogie zur Nutzung des Erdöls - bei einer ganzheitlichen Nutzung der in den Biomassen enthaltenen Substanzen ein wirtschaftlicher Prozess in der Zukunft möglich ist. Es wird der Zeitpunkt kommen, an dem die chemische Industrie nicht mehr auf fossile Rohstoffe zurückgreifen kann und neue Rohstoffquellen nutzen wird. Diese Arbeit versteht sich als ein Puzzleteil auf diesem Weg.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Methoden

#### **Gelpermeationschromatographie (Eluent: THF)**

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) unter Verwendung von THF als Eluent wurde mit einer GPC-max der Firma Malvern Instruments mit einem Säulenofen (Malvern, 30 °C) und 2 Säulen (T6000M, General Mixed, Org 300 x 8.0 mm, Viscotek) und UV-Detektor (UV Detector 2600, Viscotek) durchgeführt. Die Flussrate betrug 1 ml·min<sup>-1</sup>. Die Kalibration erfolgte mittels Polystyrolstandards (PSS-Kit Poly(styrene) high, Lot No.: pskith-06) bei 254 nm im Molmassenbereich von 682 bis 2,52 · 10<sup>5</sup> g·mol<sup>-1</sup>. Die Probe (5 mg) wurde im Eluent (1 ml) gelöst und über einen 0,2 µm PTFE-Spritzenfilter filtriert. Es wurden 100 µl injiziert.

#### **Gelpermeationschromatographie (Eluent: DMSO)**

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) unter Verwendung von DMSO mit 0,1 M LiBr als Eluent wurde mit einer HPLC-Pumpe 515, einem Autosampler 717 plus und einem Säulenofen (80 °C) der Firma Waters mit 2 Säulen (Suprema 1000 und Suprema 100, PSS), UV/Vis-Detektor (Dual λ absorbance detector 2487, Waters) und Brechungsindex-Detektor (Refractive Index Detector 2414, Waters) durchgeführt. Die Flussrate des DMSO betrug 1 ml·min<sup>-1</sup>. Die Kalibration erfolgte mittels Pullulan-Standards (PSS) im Molmassenbereich von 180 bis 7,1 · 10<sup>5</sup> g·mol<sup>-1</sup>. Die Probe (8 mg) wurde im Eluent (4 ml) gelöst und über einen 1,2 µm Nylon-Spritzenfilter filtriert. Es wurden 100 µl injiziert und das UV-Signal bei 280 nm detektiert. Die Messungen wurden durch das Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP) in 14476 Potsdam-Golm durchgeführt.

#### **DSC-Analyse**

Die dynamischen differenzkalometrischen Messungen (DSC) wurden an einem TA Instruments Q200 durchgeführt. Das Temperaturprogramm zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>) war wie folgt: Aufheizen von Raumtemperatur bis 150 °C, kühlen bis 0 °C, aufheizen bis 150 °C. Die Heiz- und Kühlraten waren jeweils 10 K·min<sup>-1</sup>. Zur Bestimmung der Glasübergangstemperaturen wurden immer die Ergebnisse vom zweiten Lauf genommen.

#### **NMR-Spektroskopie**

Die NMR-Spektren wurden mittels eines Fourier 300 Spektrometers der Firma Bruker bei 298 K in deuterierten Lösungsmitteln aufgenommen. Die deuterierten Lösungsmittel wurden bei der Firma ARMAR gekauft. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden bei 300 MHz, die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren breitbandentkoppelt bei 75 MHz aufgenommen. Die Multiplizität der Signale der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren werden wie folgt abgekürzt: s (Singulat), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), qu (Quintett), hex (Hexett), m (Multipllett). Die berechneten NMR-Spektren

wurden von der Software MestReNova Version 9.1.0 – 14011 via Inkrementrechnung berechnet.

### **FTIR-Spektroskopie**

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR ALPHA der Firma Bruker mit einer ATR-Einheit aufgenommen. Bei Flüssigkeiten wurde ein Tropfen auf die ATR-Einheit gegeben. Feststoffe wurden angepresst.

### **Massenspektrometrie (ESI-MS)**

Die Massenspektren wurden mit einem Agilent 6530 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS Spektrometer aufgenommen. Die Ionisation erfolgte mittels Ionenspray-Ionisation (ESI) im positiv- wie auch im negativ-Modus.

### **Gaschromatographie gekoppelt mit einem Massenspektrometer (GC-MS)**

Zur GC-MS-Analyse diente ein Agilent 7890A Gaschromatograph gekoppelt mit einem Agilent 5975C Massendetektor. Als Trägergas wurde Helium verwendet. Das Temperaturprogramm des Gaschromatographen war wie folgt: Isotherm bei 50 °C für 3 Minuten, aufheizen bis 150 °C mit 35 K·min<sup>-1</sup>, aufheizen bis 320 °C mit 10 K·min<sup>-1</sup>. Die Probe wurde in Ethylacetat (≤ 100 ppm Wasser) gelöst und soweit mit Ethylacetat verdünnt, dass sich eine Konzentration von 100 mg·L<sup>-1</sup> ergab. Zur Trimethylsilylierung wurde zu der in Ethylacetat verdünnten Probe (900 µl) Hexamethyldisilazan (HMDS, 100 µl) und Trimethylchlorsilan (TMCS, 10 µl) gegeben, die Probe auf 70 °C erwärmt und 20 Minuten die Temperatur gehalten. Der weiße Niederschlag (NH<sub>4</sub>Cl) wurde durch Zentrifugation abgetrennt. Die trimethylsilylierte Probe (1 µl) wurde splitlos in das Injektionssystem injiziert.

### **Schmelzpunkt**

Der Schmelzpunkt wurde mit Hilfe eines Melting Point M-565 der Firma Büchi bestimmt. Die Heizrate betrug 1 K·min<sup>-1</sup>. Als Schmelzpunkt wurde visuell bestimmt und als der Punkt abgelesen, bei dem der Stoff in der Kapillare vollständig aufgeschmolzen war.

### **Refraktometer**

Der Brechungsindex wurde mit dem Refraktometer RX-7000α der Firma ATAGO bei 25 °C gemessen.

## 5.2 Chemikalien

Tabelle 29: Verwendete Chemikalien, Lieferanten und Reinigungsmethoden

<b>Substanz</b>	<b>Lieferant</b>	<b>Reinigung</b>
1,4-Dioxan, $\geq 99,5\%$	Carl Roth	
1-Chlorbutan, $99,8\%$	Sigma-Aldrich	Destillation bei $78\text{ }^{\circ}\text{C}$
1-Methylimidazol, $99\%$	Carl Roth	Destillation bei $56\text{ }^{\circ}\text{C}$ / $10\text{ mbar}$
4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on, $\geq 99\%$	Acros Organics	
Aceton $\geq 99,8\%$ ; $\leq 0,05\%$ Wasser	Carl Roth	
Acetonitril, $99,8\%$ ; $\leq 0,1\%$ Wasser	Carl Roth	Destillation bei $82\text{ }^{\circ}\text{C}$
Acetylaceton, $\geq 99\%$	Sigma Aldrich	
Azobis(isobutyronitril), $98\%$	Sigma Aldrich	
Chloroform, $\geq 99\%$	Carl Roth	Destillation bei $61\text{ }^{\circ}\text{C}$
Dichlormethan, $\geq 99\%$	Carl Roth	Destillation bei $42^{\circ}\text{C}$
Ethanol, $\geq 99,9\%$ ; $\leq 0,1\%$ Wasser	Carl Roth	
Ethylacetat, $\geq 99,8\%$ ; $\leq 100\text{ ppm}$ Wasser	Carl Roth	Destillation bei $77\text{ }^{\circ}\text{C}$
Ethyltosylat, $\geq 97\%$	Merck	Destillation bei $107^{\circ}\text{C}$ / $0,3\text{ mbar}$
Kaliumacetat	Carl Roth	
Meerrettichperoxidase, $223\text{ U/mg}$ / $20^{\circ}\text{C}$	Sigma Aldrich	
Methanol, $\geq 99,9\%$	Carl Roth	
Methansulfonylchlorid, $\geq 97\%$	Sigma-Aldrich	
n-Hexan, $\geq 98\%$	Carl Roth	Destillation bei $69\text{ }^{\circ}\text{C}$
Tetrahydrofuran, $\geq 99,9\%$	Carl Roth	Destillation bei $66^{\circ}\text{C}$
Triethylamin, $\geq 99\%$ ;	Merck	
Wasserstoffperoxid, $50\%$ ig in Wasser	Sigma Aldrich	

### 5.3 Synthesevorschriften

Alle Synthesen wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt.

#### 5.3.1 Allgemeine Anmerkung zur Umkristallisation verwendeter ionischen Flüssigkeiten

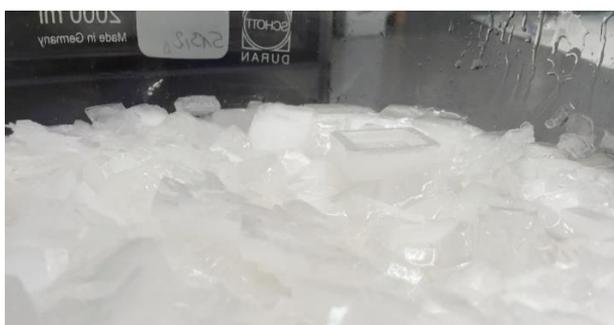
Bei der Herstellung von ionischen Flüssigkeiten durch Quarternisierung sind in jedem Fall noch Verunreinigungen mindestens durch ein Edukt vorhanden. Für die vorliegende Arbeit wurde Wert auf eine hohe Reinheit der ionischen Flüssigkeiten gelegt, um Fehlinterpretationen der Ergebnisse zu vermeiden.

BMImCl, EMImMsO und EMImTsO können zwar durch Umkristallisation aus Acetonitril und Ethylacetat gereinigt werden, jedoch neigen die ionischen Flüssigkeiten dazu, die Verunreinigungen bei der Kristallisation einzuschließen. Gleichzeitig sind sie stark hygroskopisch, was das Absaugen des Lösungsmittels nach der Umkristallisation erheblich erschwert.

Es wurde ein Weg zum Reinigen dieser ionischen Flüssigkeiten durch Umkristallisation gefunden, welcher hohe Ausbeuten und Reinheit der ionischen Flüssigkeiten gewährleistet und zugleich einfach durchführbar ist. Die ionischen Flüssigkeiten werden hierzu in einer Mischung aus Acetonitril und Ethylacetat gelöst, wobei sich Ethylacetat als ein Antisolvent verhält. Das Mischungsverhältnis wird so eingestellt, dass die ionische Flüssigkeit innerhalb einiger Stunden auskristallisiert, die Kristallisation jedoch nicht vollständig abläuft. Die Verunreinigungen konzentrieren sich somit in der nicht kristallisierten ionischen Flüssigkeit auf. Die Kristallisationslösung wird vom Kolbenboden her leicht gekühlt und am Kolbenboden angeimpft. So wird gewährleistet, dass die Kristalle kompakt von unten nach oben wachsen. Der (oft farbige) Überstand kann leicht dekantiert werden (Abbildung 52). Die farblosen Kristalle werden von restlichem Lösungsmittel destillativ befreit.



während der Kristallisation



nach der Kristallisation

Abbildung 52: Umkristallisation von EMImTsO – während (links) und nach (rechts) der Kristallisation

#### 5.3.2 Synthese von 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (BMImCl)

Die Synthese von 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid ist in der Literatur beschrieben.<sup>[163,164]</sup> In einen 2000 ml Einhalskolben wurden 8,24 mol (676,5 g) 1-Methylimidazol und 1,1 äq. (838,9 g) 1-Chlorbutan für 144 Stunden bei 75°C und für 72 Stunden bei 85°C gerührt. Der Umsetzungsgrad des 1-Methylimidazols wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt und

lag am Ende der Reaktionszeit bei 99,8 %. Anschließend wurde 1-Clorbutan am Rotationsverdampfer abdestilliert. Ausbeute: 1438 g (99,9 %).

#### *Umkristallisation von BMImCl*

BMImCl wurde aus trockenem Ethylacetat und trockenem Acetonitril umkristallisiert (Massenverhältnis: ionische Flüssigkeit : Ethylacetat : Acetonitril = 10 : 4 : 5). Durch Animpfen kristallisierte das Produkt langsam von unten nach oben aus, so dass nach 3 Tagen die flüssigen Phasen einfach dekantiert werden konnten. Eine Erhöhung der Ausbeute wurde erreicht, indem anschließend die Ethylacetatkonzentration in der flüssigen Phase verdoppelt und weiteres Produkt nach dem gleichen Verfahren auskristallisiert wurde. Die vereinten Produkte wurden zunächst am Rotationsverdampfer (8 Stunden bei 8 mbar und 60 °C) und anschließend 16 Stunden bei 100 °C und 0,1 mbar getrocknet.

**Ausbeute:** 1308,0 g (91 %)

**Wassergehalt:** 300 ppm

**Schmelzpunkt:** 71,2 °C

$n_D^{25}$ : 1,5290

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C)  $\delta$  [ppm] = 9.76 (1H, s, N-CH-N), 7.97 (d, 2H, N-(CH)<sub>2</sub>-N), 4.26 (2H, t, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.93(3H, s, N-CH<sub>3</sub>), 1.79 (2H, qui, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.26 (2H, sx, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.90 (3H, t, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, DMSO)  $\delta$  [ppm] = 136.76 (s, N-CH-N), 123.54 (s, N-CH-CH-N), 122.27 (s, N-CH-CH-N), 48.34 (s, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 35.68 (s, N-CH<sub>3</sub>), 31.41 (s, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 18.75 (s, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 13.29 (s, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>).

#### 5.3.3 Synthese von 1-Butyl-3-methylimidazoliumacetat (BMImAcO)

1-Butyl-3-methylimidazoliumacetat wurde via Anionen-Metathese aus 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid hergestellt.<sup>[293]</sup> Aufgrund der geringeren Löslichkeit in Ethanol von KCl gegenüber NaCl <sup>[171]</sup> wurde Kaliumacetat für die Metathese gewählt. 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (1 mol) wurde für 60 Minuten bei 100 °C und 0,15 mbar getrocknet. Anschließend wurden 400 ml Ethanol und 1,1 äq. Kaliumacetat (1,1 mol) zugegeben und 5 Stunden bei 40 °C und anschließend 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anhand einer NMR-Analyse der Probe wurde die Vollständigkeit der Umsetzung festgestellt. Die Mischung wurde bei 5000 rpm für 2 Stunden zentrifugiert, filtriert, das Lösungsmittel vom Filtrat abdestilliert und der Destillationsrückstand für 60 Minuten bei 7 mbar und 40°C am Rotationsverdampfer getrocknet. Anschließend wurden 200 ml trockenes Aceton zugegeben, das ausgefallene Kaliumacetat abfiltriert und anschließend Aceton vom Filtrat abdestilliert. Das Produkt wurde für 10 Stunden bei 60 °C und 0,1 mbar getrocknet. Ausbeute: 89,3 %; Wassergehalt: 200 ppm; Ethanolgehalt: 200 ppm (via NMR); Chloridgehalt: 0,2 % (als AgCl gravimetrisch).

**Ausbeute:** 177,0 g (89 %)

**Wassergehalt:** 200 ppm

**Ethanolgehalt:** 200 ppm (via NMR)

$n_D^{25}$ : 1,4959

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  = 10.35 (1H, s, N-CH-N), 7.95 (d, 2H, N-(CH) $_2$ -N), 4.23 (2H, t, N-CH $_2$ -CH $_2$ ), 3.93 (3H, s, N-CH $_3$ ), 1.77 (2H, qui, N-CH $_2$ -CH $_2$ -CH $_2$ ), 1.60 (3H, s, CH $_3$ -COO), 1.25 (2H, sx, CH $_2$ -CH $_2$ -CH $_3$ ), 0.89 (3H, t, CH $_3$ -CH $_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, Acetonitril- $d_3$ )  $\delta$  [ppm] = 175.66 (s, CH $_3$ -COO) 140.27 (s, N-CH-N), 124.42 (s, N-CH-CH-N), 123.10 (s, N-CH-CH-N), 49.67 (s, N-CH $_2$ -CH $_2$ ), 36.29 (s, N-CH $_3$ ), 32.73 (s, N-CH $_2$ -CH $_2$ -CH $_2$ ), 26.19 (s, CH $_3$ -COO), 19.95 (s, CH $_2$ -CH $_2$ -CH $_3$ ), 13.72 (s, CH $_3$ -CH $_2$ ).

### 5.3.4 Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtosylat (EMImTsO)

Die Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtosylat ist in der Literatur beschrieben.<sup>[166]</sup> In einen 2000 ml Einhalskolben wurden 2,2 mol (181,1 g) 1-Methylimidazol und 1,0 äq. (441,7 g) Ethyltosylat gegeben und mit einem Magnetührer gerührt. Die Temperatur stieg innerhalb von 30 Minuten exotherm bis 45 °C. Es wurde ab diesem Zeitpunkt gelegentlich mit Eiswasser gekühlt. Nach 2 Stunden war keine Exothermie mehr feststellbar. Bei 80 °C wurde eine Stunde gerührt. Ausbeute: 622,8 g (100 %).

#### *Umkristallisation von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtosylat*

622,8 g EMImTsO wurde in 313 g trockenem Ethylacetat und 31 g trockenem Acetonitril gelöst (Massenverhältnis: 100 : 50 : 5), wobei sich eine dünne obere Phase (Ethylacetat / Acetonitril) bildete. Nachdem mit einem kleinen Kristall am Boden des Kolbens angeimpft wurde, kristallisierte die ionische Flüssigkeit langsam aus. Die Kristallisation wurde 24 Stunden ruhen gelassen. Anschließend wurden die flüssigen Phasen dekantiert, die Kristalle aufgeschmolzen und die restlichen Lösungsmittel abdestilliert. Das Produkt wurden zunächst am Rotationsverdampfer (2 Stunden bei 8 mbar und 60 °C) und anschließend 20 Stunden an der Drehschieberpumpe bei 100 °C und 0,1 mbar getrocknet. Ausbeute aus erster Umkristallisation: 99 %; 617,5 g. Die Umkristallisation wurde mit dem Produkt nach dem gleichen Verfahren ein zweites Mal durchgeführt.

**Ausbeute:** 579,3 g (93 %)

**Wassergehalt:** 200 ppm

**Schmelzpunkt:** 59,9 °C

$n_D^{25}$ : 1,5450

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  = 9.19 (1H, s, N-CH-N), 7.76 (d, 2H, N-(CH) $_2$ -N), 7.51 (d, 2H, SO $_3$ -C-CH), 7.14 (d, 2H, d, 2H, SO $_3$ -C-CH-CH), 4.15 (2H, q, N-CH $_2$ -CH $_3$ ), 3.83 (3H, s, N-CH $_3$ ), 2.28 (3H, s, C-CH $_3$ ), 1.37 (3H, t, CH $_2$ -CH $_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 25 °C)  $\delta$  [ppm] = 146.4 (s, C-CH $_3$ ), 139.7 (s, SO $_3$ -C), 137.6 (s, N-CH-N), 129.4 (s, 2C, SO $_3$ -C-CH-CH), 126.5 (s, 2C, SO $_3$ -C-CH), 124.4 (s, N-CH-CH-N), 122.8 (s, N-CH-CH-N), 45.5 (s, CH $_2$ -CH $_3$ ), 36.5 (s, N-CH $_3$ ), 21.3 (s, C-CH $_3$ ), 15.6 (s, CH $_2$ -CH $_3$ )

### 5.3.5 Synthese von Ethylmesytal (EtOMs)

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Literatur durchgeführt.<sup>[165]</sup> In einen Dreihalskolben wurden 1,0 Liter Dichlormethan, 303,6 g (3,0 mol) Triethylamin und 138,2 g (3,0 mol) Ethanol

gegeben. Der Kolben wurde mit einem Rückflusskühler, einem Thermometer und einem 500 ml Tropftrichter bestückt. In den Tropftrichter wurden zuvor 343,7 g (3,0 mol) Methansulfonsäurechlorid eingefüllt. Der Kolben wurde mit einer Kältemischung bestehend aus Eiswasser und Natriumchlorid gekühlt. Während mit einem Magnetrührer stark gerührt wurde, wurde über einen Zeitraum von 5 Stunden das Methansulfonsäurechlorid langsam zutropft und die Temperatur zwischen -12 °C und -4 °C gehalten. Nach vollständiger Zugabe des Methansulfonsäurechlorids wurde die Kühlung entfernt und die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am folgenden Tag wurde das Produkt abgesaugt. Der Filterkuchen wurde in 300 ml Wasser gegeben. Die organische Phase (unten) wurde entnommen und mit 300 ml Wasser gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereint und mit weiteren 300 ml Wasser gewaschen, mit Natriumcarbonat getrocknet, filtriert und bei einer Kopftemperatur von 55 °C und einem Druck von 0,2 mbar destilliert.

**Ausbeute:** 307,8 g (83 %)

$n_D^{25}$ : 1,4174

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)  $\delta$  [ppm] = 4,31 (2H, q,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 3,02 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{-SO}_3$ ), 1,42 (3H, t,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)  $\delta$  [ppm] = 66,5 (s,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 37,5 (s,  $\text{CH}_3\text{-SO}_3$ ), 15,1 (s,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ )

### 5.3.6 Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliummesylat (EMImMsO)

Die Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtosylat ist in der Literatur beschrieben.<sup>[167]</sup> In einen 2000 ml Einhalskolben wurden 2,47 mol (202,9 g) 1-Methylimidazol zu 1,0 eq. (306,9 g) 1-Methylimidazol gegeben und mit einem Magnetrührer gerührt. Der Kolben wurde gelegentlich mit Eiswasser gekühlt und die Temperatur innerhalb von 120 Minuten exotherm bis auf 70 °C ansteigen gelassen. Die Temperatur wurde 60 Minuten durch gelegentliche Kühlung zwischen 45 und 70 °C gehalten bis die Exothermie abflachte. Anschließend wurden weitere 2 Stunden bei 90 °C und 4 Stunden bei 120 °C gerührt. Der Umsetzungsgrad beider Edukte lag bei 99,9 % (via  $^1\text{H-NMR}$  bestimmt).

#### *Umkristallisation von 1-Ethyl-3-methylimidazoliummesylat*

473,9 g EMImMsO wurden im Gewichtsverhältnis von 100 zu 50 zu 5 mit Ethylacetat und Acetonitril gemischt und am Boden des Kolbens mit einem Impfkristall angeimpft. Der Ansatz wurde 4 Tage ruhen gelassen. Anschließend wurde der Überstand dekantiert, die Kristalle aufgeschmolzen und die restlichen Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. (Ausbeute aus erster Umkristallisation: 352,5 g; 74,4 %). Die Umkristallisation wurde mit dem Produkt nach dem gleichen Verfahren ein zweites Mal durchgeführt.

**Ausbeute:** 255,5 g (54 %)

**Wassergehalt:** 100 ppm

**Schmelzpunkt:** 40,5 °C

$n_D^{25}$ : 1,4945

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  = 9,29 (1H, s,  $\text{N-CH-N}$ ), 7,58 (d, 2H,  $\text{N-(CH)}_2\text{-N}$ ), 4,18 (2H, q,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 3,85 (3H, s,  $\text{N-CH}_3$ ), 2,45 (3H, s,  $\text{SO}_3\text{-CH}_3$ ), 1,40 (3H, t,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ );

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, Acetonitril- $d_3$ , 25 °C)  $\delta$  [ppm] = 137,9 (s, N-CH-N), 124,5 (s, N-CH-CH-N), 122,9 (s, N-CH-CH-N), 45,4 (s,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 40,1 (s,  $\text{CH}_3\text{-SO}_3$ ), 36,5 (s, N- $\text{CH}_3$ ), 15,7 (s,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ )

#### 5.4 Vorbereitung eines Birkenbaumstammes für Extraktionsversuche

Als Versuchsmaterial dienten ein ca. 30 cm langer Teil des Stammes der Hänge-Birke (*Betula pendula*). Das Holz wurde nach dem Fällen des Baumes im Spätsommer für 9 Monate an einem trockenen Ort gelagert. Der Baum war 12 Jahre alt (anhand der Jahresringe ermittelt). Der Durchmesser des Innenholzes betrug 15 cm. Die Rinde hatte eine Dicke von ca. 1,5 cm.

##### 5.4.1 Zerkleinern und Trocknen von Innenholz und Rinde

Die Rinde ließ sich leicht vom Innenholz lösen und wurde abgeschält. Die Rinde wurde mit einer Raspel von Hand zerkleinert. Ausbeute: 572 g.

Das Innenholz wurde in eine Drechsel-Maschine eingespannt und zunächst der äußere Bereich des Holzes rund gedrechselt (ca. 1 cm). Diese Späne wurden verworfen. Anschließend wurde eine Raspel angelegt und der Stamm so bis auf einen Durchmesser von ca. 5 cm abgeschliffen. Das Holzmehl wurde aufgefangen und diente als Rohmaterial zur weiteren Aufarbeitung. Ausbeute: 1073 g.

Sowohl das geraspelte Innenholz, als auch die geraspelte Rinde wurden über ein Sieb mit der Maschenweite von 800  $\mu\text{m}$  (nach DIN 4188) mit einer Siebmaschine (Retsch VE 1000, Amplitude: 1 mm, Dauer: 1 Minute) gesiebt. 73,2 Gew.-% Rinde und 69,9 Gew.-% Innenholz waren kleiner als 800  $\mu\text{m}$ . Die Trocknung bei 105 °C und Normaldruck ergab einen Feuchtegehalt von 8,2 Gew.-% bei der Rinde und 6,9 Gew.-% beim Innenholz. Die Fraktionen kleiner 800  $\mu\text{m}$  wurden mit Methanol in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert.

##### 5.4.2 Extraktion von Innenholz und Rinde mit Methanol

Die Siebfraktionen kleiner 800  $\mu\text{m}$  von Innenholz und Rinde wurden für die folgenden Extraktionen verwendet. Exemplarisch wurde Rinde (80 g des geraspelten und gesiebten Materials) mit Methanol (1500 ml) in einer Soxhlet-Apparatur mit Cellulose-Hülsen für 20 Stunden extrahiert. Die extrahierte Rinde wurde über Nacht an der Luft und anschließend 8 Stunden bei 110 °C und Normaldruck bis zur Massenkonstanz getrocknet. Das Methanol des Extraktes wurde abdestilliert und der Rückstand bei 50°C und 6 mbar für 6 Stunden getrocknet. Mit dem Innenholz wurde auf die gleiche Weise verfahren. Auf diese Weise wurden insgesamt 750 g Innenholz und 419 g Rinde extrahiert. Bezogen auf das trockene Ausgangsmaterial wurden 2,2 Gew.-% Extrakt aus dem Holz (H-Me(L)) und 13,4 Gew.-% Extrakt aus der Rinde (R-Me(L)) gewonnen.

Zur Überprüfung, wieviel methanollöslicher Extrakt noch in den extrahierten Rückständen der Rinde (R-Me(U)) und es Innenholzes (H-Me(U)) vorhanden waren, wurden jeweils 3 g Material ein zweites Mal mit frischem Methanol für 2 Stunden extrahiert. Aus dem Inn enholz

wurden 1,1 mg (0,04 Gew.-%) und aus der Rinde weitere 7,8 mg (0,26 Gew.-%) Extrakt (bezogen auf das eingesetzte extrahierte Material) gewonnen.

#### 5.4.3 Probenteilung

Um repräsentative Proben zu erhalten, wurden die mit Methanol extrahierten Proben des Innenholzes und der Rinde durch Vierteln geteilt, bis eine Probenmenge von 2,0 g erhalten wurde. Die Proben wurden bei 110 °C und Normaldruck für 8 Stunden getrocknet. Nach Feineinwaage auf 2,000 g wurden die Proben erneut bei 110°C und Normaldruck für 8 Stunden getrocknet. Nach dem Abkühlen wurden die Gewichte kontrolliert und die Einwaage-Werte auf den Wert von  $2,000 \pm 0,002$  g bestätigt. Die Proben wurden zu je 2,000 g in verschlossenen Gefäßen bei Raumtemperatur und Normaldruck in einem Exsikkator über Calciumchlorid gelagert.

#### 5.4.4 Siebanalyse des Holzes und der Rinde

Je 2,00 g Rinde und Innenholz wurden hinsichtlich ihrer Partikelgrößenzusammensetzung mit einer Siebmaschine (Retsch VE 1000, Amplitude: 1 mm, Dauer: 5 Minute) untersucht. Es wurden Siebe (nach DIN 4188) der Maschenweite 800µm, 400µm, 200µm und 100µm verwendet.

### 5.5 Untersuchungen des in Methanol unlöslichen Rückstandes des Innenholzes und der Rinde

#### 5.5.1 Einfluss von Wasser auf die Löslichkeit von Innenholz in BMImCl

Zu 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (20 g, umkristallisiert, getrocknet) wurde extrahiertes Innenholz H-Me(U) (1,00 g) und Wasser (0,2 g, 1,0 g, 5,0 g und 20,0 g) gegeben. Die Ansätze wurden 44 Stunden bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde zu den Ansätzen jeweils so viel Wasser gegeben, dass das Massenverhältnis von ionischer Flüssigkeit zu Holz und Wasser bei allen Ansätzen 20 zu 1 zu 20 betrug. Nachdem mit einer G1-Fritte abgesaugt wurde, wurden die Rückstände jeweils zunächst mit Methanol (50 ml) und anschließend mit heißem Wasser (500 ml) gewaschen. Die wässrigen Filtrate aus den Waschvorgängen wurden verworfen. Die Holzrückstände wurden bei 110°C und Normaldruck bis zur Massenkonstanz getrocknet.

#### 5.5.2 Einfluss der Zeit auf die Löslichkeit von Innenholz in BMImCl

Die Extraktionen wurden gemäß folgender exemplarischer Vorschrift durchgeführt: Zu der ionischen Flüssigkeit (20 g, umkristallisiert, getrocknet) wurde Innenholz H-Me(U) (1,00 g) gegeben. Die Ansätze wurden bei 120°C für 17, 19, 54, 73 und 216 Stunden gerührt, danach mit einer heißen (100 °C) G1-Fritte abgesaugt und mit 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (15 ml) gewaschen (Filtrat 1). Das Holzmehl wurde anschließend mit Methanol (50ml)

gewaschen. Zu dem Filtrat 1 wurde in kleinen Portionen Methanol (insgesamt 100 ml) gegeben. Ab einer Zugabemenge von 20 ml Methanol setzte eine Trübung ein. Nach vollständiger Zugabe bildete sich ein flockiger, weißer Niederschlag. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Methanol (40 ml) gewaschen. Auf dem Filterpapier bildete sich eine feste, leicht elastische Produktschicht, welche sich leicht ablösen ließ und eine ähnliche Konsistenz wie feuchtes Papier hatte. Nach dem Trocknen färbte sich das Produkt braun und wurde spröde.

### 5.5.3 Katalytisches Lösen von Innenholz in BMImCl / AlCl<sub>3</sub> bei Normaldruck

BmimCl (20 g, 114,5 mmol) wurde 30 Minuten bei 100°C und einem Druck von 10 Pa getrocknet. Nach dem Abkühlen wurden AlCl<sub>3</sub> (1,0 g, 7,5 mmol) und Holzmehl H-Me(U) (2 g) zugegeben. Bei Normaldruck und einer Temperatur von 120°C wurde 2, 3 und 4 Stunden gerührt.

Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde Methanol (20 ml) zugegeben, zentrifugiert (30 Min., 5000 rpm), über Filterpapier dekantierend abgesaugt (Filtrat F0) und der Rückstand mit 10 ml Methanol gewaschen. Der Rückstand wurde mit einer 0,01 molaren Salzsäure (300 ml) und anschließend zweimal mit dest. Wasser (je 300 ml) gewaschen (jeweils suspendiert, zentrifugiert, abgesaugt) und anschließend bei 110°C und Normaldruck für 2 Stunden getrocknet (Rückstand R0).

Das Filtrat F0 wurde mittels Rotationsverdampfer vom Methanol befreit (200 mbar, 70°C, 30 Minuten) und anschließend in eine 0,02 molare Salzsäure (200 ml) gegeben. Der Niederschlag wurde mittels Zentrifugation abgetrennt und der Überstand dekantiert (Filtrat F1). Der Niederschlag wurde mit dest. Wasser (300 ml) gewaschen (suspendiert, zentrifugiert, dekantiert) und anschließend bei 110°C und Normaldruck für 4 Stunden getrocknet.

Das Filtrat F1 wurde mit Ethylacetat (50 ml) einmal extrahiert. Die organische Phase wurde nach der Extraktion dreimal mit Wasser (je 1 ml) ausgeschüttelt, um die ionische Flüssigkeit vollständig abzutrennen (AgNO<sub>3</sub>-Test). Anschließend wurde das Ethylacetat am Rotationsverdampfer bei 60°C bis 10 mbar abgetrennt.

Die wässrige Phase von F1 wurde mit NaCl (60 g) gesättigt und anschließend fünfmal mit THF (je 10 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden am Rotationsverdampfer eingengt. Alle Produkte wurden bei 40°C und 8 mbar für 4 Stunden getrocknet.

### 5.5.4 Katalytisches Lösen von Innenholz in BMImCl / AlCl<sub>3</sub> mit Destillation

BmimCl (20 g, 114,5 mmol) wurde 30 Minuten bei 100°C und einem Druck von 10 Pa getrocknet. Anschließend wurden AlCl<sub>3</sub> (0,1 g, 0,75 mmol) und Holzmehl H-Me(U) (2 g) zugegeben. Der Kolben wurde mit einer Brücke bestückt, in die Vorlage Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (20 mg) gegeben und die Vorlage zudem mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Bei einer Temperatur von 120°C und einem Druck von 10 Pa wurde der Ansatz gerührt.

Nach einer Reaktionszeit von 6 Stunden wurde der Ansatz auf Raumtemperatur gekühlt und die Vorlage entnommen (Destillat 1). Am Folgetag wurde weitere 6 Stunden bei einer Temperatur von 120 °C und einem Druck von 10 Pa gerührt. Das Destillat 2 wurde diesmal erst nach dem Wiegen mit 80 mg NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert.

Nach Zugabe von 20 ml Methanol zu der ionischen Flüssigkeit wurde der braun-schwarze Rückstand über Filterpapier abgesaugt und der Rückstand mit 15 ml Methanol und dreimal mit je 500 ml heißem Wasser gewaschen. Das Methanol des Filtrats wurde abdestilliert. Nach Zugabe von 500 ml Methylenchlorid fiel ein feiner brauner Niederschlag aus, welcher abgesaugt und mit 100 ml Methylenchlorid gewaschen wurde (vereinigte Filtrate: Filtrat F1). Anschließend wurde der Niederschlag für eine Stunde an der Luft und anschließend 16 Stunden bei 13 mbar und 55°C im Vakuum-Trockenschrank getrocknet.

Das Filtrat F1 wurde dreimal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt, um die ionische Flüssigkeit zu entfernen (AgNO<sub>3</sub>-Test). Das Methylenchlorid wurde aus der organischen Phase abdestilliert und der Rückstand bei 5 Pa und Raumtemperatur vier Stunden lang getrocknet.

#### **Ausbeuten**

Holzrückstand: 0,224 g (11,2 Gew.-%)

Destillat 1: 0,064 g (3,2 Gew.-%)

Destillat 2: 0,320 g (16,0 Gew.-%)

Extrakt: 0,073 g (3,6 Gew.-%)

Niederschlag: 0,621 g (31,5 Gew.-%)

In den Destillaten 1 und 2 wurde Furfural gefunden (Anhang: Abbildung 57-A, -B, Abbildung 58):

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>-d<sub>6</sub>) δ = 9.62 (d, J = 0.8 Hz, 1H), 8.11 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 7.56 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 6.80 (dd, J = 3.6, 1.7 Hz, 1H), 3.85 (s, 1H), 2.59 (d, J = 4.6 Hz, 1H), 1.91 (s, 1H).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO -d<sub>6</sub>) δ [ppm] = 178.57, 152.57, 149.33, 123.27, 113.05.

In Destillat 2 ist zusätzlich Essigsäure enthalten:

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>-d<sub>6</sub>) δ = 1,9

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO -d<sub>6</sub>) δ [ppm] = 173,1, 22,0.

Im Extrakt ist Hydroxymethylfurfurals enthalten (Anhang: Abbildung 57-C):

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>-d<sub>6</sub>) δ = 9.6 (s, 1H), 7.5 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 6.6 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 5.6 (s, 1H), 4.5 (s, 2H)

#### 5.5.5 Extraktionen mit ionischen Flüssigkeiten und Trennen der gelösten Bestandteile

Die Extraktionen wurden gemäß folgender exemplarischer Vorschrift durchgeführt: Zu der ionischen Flüssigkeit (20 g, umkristallisiert, getrocknet) wurden Innenholz H-Me(U) bzw. Rinde R-Me(U) gegeben. Der 50 ml Kolben wurde in ein auf 120 °C vorgeheiztes Bad gegeben. 30 Minuten lang wurde das Gemisch bis zu einem Druck von 0,1 mbar erneut getrocknet und anschließend unter Argon-Atmosphäre und Normaldruck gerührt. Bei den Versuchen mit

$\text{AlCl}_3$  wurden zuerst 7,5 mmol  $\text{AlCl}_3$  in der trockenen ionischen Flüssigkeit unter Kühlung gelöst und nach Zugabe des Holzes bei Normaldruck gerührt.

Nachdem 3 Stunden bei einer Temperatur von 120 °C gerührt wurde, wurde das Gemisch abgekühlt. Anschließend wurden 20 ml Methanol zugegeben, über Filterpapier abgesaugt und der Rückstand H/L-Me(U)-IL120(U) mit 60 ml Methanol gewaschen (Filtrat: H/R-Me(U)-IL120(L)). Der Rückstand H/R-Me(U)-IL120(U) bestand aus ungelösten Holzfasern bzw. ungelöster Rinde. Zur Entfernung der restlichen ionischen Flüssigkeit aus den ungelösten Rückständen wurden diese in VE-Wasser (500 ml) gerührt und abgesaugt, anschließend wurden sie dreimal mit Aceton (je 10 ml) gewaschen und schließlich bei 110°C und Normaldruck für 4 Stunden bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Das Filtrat H/R-Me(U)-IL120(L) (ionische Flüssigkeit, Methanol, gelöste Bestandteile aus Holz bzw. Rinde) wurde mittels Rotationsverdampfer vom Methanol befreit und anschließend in dest. Wasser (200 ml) gegeben. Die aus der wässrigen Lösung ausgefällten Bestandteile H/R-Me(U)-IL120(L)-W(U) wurden abzentrifugiert (5000 rpm, 30 Minuten) und der Überstand dekantierend filtriert (H/L-Me(U)-IL120(L)-W(L)).

Das Filtrat H/L-Me(U)-IL120(L)-W(L) wurde dreimal mit Ethylacetat (je 50 ml) extrahiert und die Ethylacetat-Extrakte wurden dreimal mit Wasser (je 1 ml) gewaschen. Das Ethylacetat wurde verdampft und somit das extrahierte Produkt H/L-Me(U)-IL120(L)-W(L)-EE(L) erhalten.

Um Cellulose aus den ausgefällten Bestandteilen H/L-Me(U)-IL120(L)-W(U) abzutrennen, wurde der Niederschlag in 0,1 molare Natronlauge (20 ml) gegeben, die unlöslichen Bestandteile (Cellulose) abzentrifugiert (5000 rpm, 30 Minuten), der Überstand H/L-Me(U)-IL120(L)-W(U)-NaOH(L) dekantierend filtriert und der Rückstand (H/L-Me(U)-IL120(L)-W(U)-NaOH(U) dreimal mit je 20 ml destilliertem Wasser gewaschen (suspendiert, zentrifugiert, Überstand verworfen).

Gelöste Bestandteile (Lignin und Hemicellulose) wurden aus dem Filtrat H/L-Me(U)-IL120(L)-W(U)-NaOH(L) durch Ansäuern mit 0,2 molarer Salzsäure bis zum pH-Wert 2 ausgefällt, abzentrifugiert (5000 rpm, 30 Minuten) und der Überstand verworfen. Der Zentrifugenrückstand (H/L-Me(U)-IL120(L)-W(U)-NaOH(L)-HCl(U)) wurde von Resten ionischer Flüssigkeit befreit, indem er in 0,1 molarer Natronlauge (20 ml) gelöst, durch Zugabe von 0,2 molarer Salzsäure bis zum pH-Wert 2 ausgefällt und abzentrifugiert (5000 rpm, 30 Minuten) wurde, wobei der Überstand jedes Mal verworfen wurde. Dieser Vorgang wurde einmal wiederholt.

Zum Reduzieren von Kohlenhydraten (insbesondere der Hemicellulose) aus dem aromatenreichen Material H/L-Me(U)-IL120(L)-W(U)-NaOH(L)-HCl(U) wurde der Rückstand in Natronlauge 0,1 M (0,2 ml / g Rückstand) gegeben und 10 Stunden gerührt. Die Probe war vollständig gelöst. Durch Zugabe des gleichen Volumens HCl 0,2 M (0,2 ml / mg eingesetzter Rückstand) wurde gefällt und anschließend zentrifugiert (10 Minuten, 5000 rpm). Nun wurde eine Mischung (0,2 ml / mg eingesetzter Rückstand) aus Aceton und Wasser (9 : 1, v/v) zugegeben und über Nacht gerührt. Hierbei lösten sich ligninreiche Bestandteile

H/L-Me(U)-IL120(L)-W(U)-NaOH(L)-HCl(U)-Ac(L), wohingegen hemicellulosereiche Bestandteile H/L-Me(U)-IL120(L)-W(U)-NaOH(L)-HCl(U)-Ac(U) ungelöst blieben. In gleicher Weise wurden die Vorversuche mit einer Mischung aus Aceton und Wasser (1 : 1, v/v) und Ethanol und Wasser (95 : 5, v/v) durchgeführt.

Das ungelöste hemicellulosereiche Material H/L-Me(U)-IL120(L)-W(U)-NaOH(L)-HCl(U)-Ac(U) wurde durch Zentrifugation (10 Minuten, 5000 rpm) abgetrennt und mit der Aceton-Wasser-Mischung (9 : 1, v/v) (0,2 ml / g eingesetzter Rückstand) gewaschen, d.h. über Nacht gerührt, zentrifugiert und der Überstand verworfen.

Der aromatenreiche Überstand H/L-Me(U)-IL120(L)-W(U)-NaOH(L)-HCl(U)-Ac(L) wurde am Rotationsverdampfer vom Aceton befreit, mit dem gleichen Volumen (0,2 ml / g Rückstand) Salzsäure 0,2 M gefällt, zentrifugiert und der Überstand verworfen. Die Produkte wurden über Nacht an der Luft getrocknet und anschließend 3 Tage bei 8 mbar und 40 °C getrocknet. Alle Versuche wurden mindestens zweimal durchgeführt.

#### 5.5.6 Acetylierung von extrahiertem Lignin

Die Acetylierung wurde in Anlehnung an die Methode von Sannigrahi et al.<sup>[236]</sup> durchgeführt und wird im Folgenden exemplarisch für 5 mg Lignin beschrieben. Das aromatenreiche Material H-Me(U)-IL120(L)-W(U)-NaOH(L)-HCl(U)-Ac(L) (5 mg) wurden in Natronlauge (0,1 M, 1 ml) gelöst und durch Ansäuern mit Salzsäure (0,2 M, 1 ml) wieder ausgefällt. Nach Zentrifugation (10 Minuten, 5000 rpm) wurde der Überstand verworfen und ca. 100 mg feuchtes Material erhalten, welches nicht mehr als 95 mg Wasser enthielt. Da das Acetylierungsmittel quantitativ mit Wasser reagiert, wurde ein großer Überschuss eingesetzt: Es wurden 5 ml Pyridin (Py) zugegeben (11,4 mol Py pro 1 mol Wasser) und 10 Stunden ruhen gelassen. Nach 10 Stunden wurden klare Lösungen vorgefunden. Es wurden 5 ml Essigsäureanhydrid (Ac<sub>2</sub>O) zugegeben (8,8 mol Ac<sub>2</sub>O pro 1 mol Wasser) und die klaren Lösungen wurden 3 Tage ruhen gelassen. Anschließend wurden 15 ml Ethanol zugegeben, um restliches Ac<sub>2</sub>O zu Ethylacetat umzusetzen, und 30 Minuten reagieren gelassen. Hierbei erwärmte sich die Lösung leicht. Am Rotationsverdampfer wurden die flüchtigen Bestandteile bei 60 °C und 80 mbar abdestilliert. Anschließend wurde in 5-ml-Schritten Ethanol zugegeben und abdestilliert, bis ein fester Rückstand erhalten wurde. Zum Entfernen des restlichen Pyridins und der Essigsäure wurde der feste Rückstand in 1 ml Chloroform gelöst. Anschließend wurden 5 ml Ethanol zugegeben und die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Diese Schritte wurden so oft wiederholt, bis Pyridin und Essigsäure vollständig entfernt waren.

Alle acetylierten Proben H-Me(U)-IL120(L)-W(U)-NaOH(L)-HCl(U)-Ac(L)-AcO, welche aus dem Innenholz gewonnen wurden, waren vollständig in Chloroform bzw. THF löslich. Die acetylierten Proben R-Me(U)-IL120(L)-W(U)-NaOH(L)-HCl(U)-Ac(L)-AcO, welche aus der Rinde gewonnen wurden, waren alle nur teilweise in Chloroform und THF löslich. Die acetylierten Proben, welche nur zum Teil löslich waren, wurden für 3 Tage in frisch destilliertem THF suspendiert und anschließend zentrifugiert. Das THF wurde bei

Raumtemperatur und Normaldruck verdampft (ca. 7 Stunden) und anschließend bei 60 °C und 8 mbar für 48 Stunden getrocknet.

## 5.6 Untersuchung der in Methanol löslichen Fraktion der Rinde

### 5.6.1 Löslichkeit des methanolischen Extraktes der Rinde R-Me(L) in organischen Lösungsmitteln

Je 30 mg des methanolischen Extrakts der Birkenrinde R-Me(L) wurden in je 1 ml organischem Lösungsmittel (Methanol, 2-Propanol, THF, Aceton, Ethylacetat, Dichlormethan, Diethylether, Toluol und n-Hexan) für 24 Stunden gerührt. Danach wurden durch Zentrifugation die unlöslichen Bestandteile abgetrennt. Die Lösungsmittel aus den Überständen wurden verdampft, indem bei Normaldruck und Raumtemperatur trockenes Argon durch das Mikroreaktionsgefäß geleitet wurde. Anschließend wurden die Rückstände getrocknet. Nach dem Lösen in DMSO-d<sub>6</sub> wurden die Proben <sup>1</sup>H-NMR-spektrometrisch untersucht.

5.6.2 Soxhlet-Extraktion von methanolischem Extrakt der Rinde R-Me(L) mit Diethylether  
10 g des methanolischen Extraktes der Rinde R-Me(L) wurde mit Diethylether (120 ml) in einer Soxhlet-Apparatur für insgesamt 9 Stunden extrahiert. Der Diethylether wurde am Rotationsverdampfer verdampft. Rückstand und Extrakt wurden bei 10 mbar und 25 °C für 16 Stunden getrocknet.

#### **Ausbeuten**

R-Me(L)-DEE(L) (löslich in Diethylether): 37,5 %;

R-Me(L)-DEE(U) (unlöslich in Diethylether): 62,5 %

### 5.6.3 Acetylierung des Diethylether unlöslichen Rückstandes R-Me(L)-DEE(U)

Der in Diethylether unlösliche methanolische Extrakt der Rinde R-Me(L)-DEE(U) (20 mg) wurde in Pyridin (1 ml) gelöst. Nach Zugabe von Essigsäureanhydrid (1 ml) wurde die homogene Lösung für 24 Stunden bei 25 °C unter Argonatmosphäre ruhen gelassen. Anschließend wurde Wasser (10 ml) zugegeben und dreimal mit Chloroform (je 1 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und dreimal mit Wasser (je 1 ml) gewaschen. Chloroform wurde am Rotationsverdampfer bei 40 °C und 400 mbar abdestilliert und der Rückstand bei 25 °C und 8 mbar für 16 Stunden getrocknet. Das Produkt war vollständig löslich in Aceton, Chloroform und THF. **Ausbeute:** 14,9 mg (74,5 %).

### 5.6.4 Untersuchung des in Diethylether löslichen Extrakts R-Me(L)-DEE(L) – Weg 1

#### 5.6.4.1 Säulenchromatographische Trennung des Extrakts R-Me(L)-DEE(L)

Der in Diethylether lösliche methanolische Extrakt R-Me(L)-DEE(L) (2,0 g) wurde in einer Mischung (10 ml) aus Chloroform und Methanol (9:1, v/v) gelöst und über Kieselgel 60 (150 g) geleitet. Es wurden eine Mischung (350 ml) aus Chloroform und Methanol (9:1, v/v), eine

Mischung (100 ml) aus Chloroform und Methanol (8:2, v/v), eine Mischung (100 ml) aus Chloroform und Methanol (7:3, v/v) und Methanol (500 ml) über die Säule geleitet. Dabei wurden insgesamt 103 Fraktionen gesammelt. Die einzelnen Fraktionen wurden via Kieselgel-Dünnschichtchromatographie (DC) und Chloroform / Methanol (9:1, v/v) untersucht. Die DC-Platten wurden mit  $\text{KMnO}_4$  (1 %ig in Wasser) angefärbt und die Proben mit gleichem  $R_f$ -Wert zu insgesamt 15 Fraktionen zusammengeführt (Tabelle 30). Die zusammengeführten Fraktionen wurden mit einem Faltenfilter filtriert und die Lösungsmittel anschließend am Rotationsverdampfer abdestilliert. Es wurden rund 80 Gew.-% des eingesetzten Materials aufgetrennt. Die Differenz verblieb auf dem Säulenmaterial.

Tabelle 30: Ausbeuten der Fraktionen nach säulenchromatographischer Trennung des in Methanol und Diethylether löslichen Extraktes R-Me(L)-DEE(L).

Probe	Fraktions- Volumen / ml	Eluent	$R_f$ -Wert	Farbe	Ausbeute / mg	Anteil / Gew-%
R-Me(L)-DEE(L)-S1	25	$\text{CHCl}_3$ / MeOH, 90/10	0,97	grün	87,3	4,4
R-Me(L)-DEE(L)-S1A	21	$\text{CHCl}_3$ / MeOH, 90/10	0,89	grün	127,4	6,4
R-Me(L)-DEE(L)-S1B	15	$\text{CHCl}_3$ / MeOH, 90/10	0,83	gelb	168,9	8,4
R-Me(L)-DEE(L)-S1C	35	$\text{CHCl}_3$ / MeOH, 90/10	0,74	gelb	779,2	39,0
R-Me(L)-DEE(L)-S2	15	$\text{CHCl}_3$ / MeOH, 90/10	0,40	gelb	115,3	5,8
R-Me(L)-DEE(L)-S2A	20	$\text{CHCl}_3$ / MeOH, 90/10	0,40 / 0,37	gelb	69,8	3,5
R-Me(L)-DEE(L)-S3	30	$\text{CHCl}_3$ / MeOH, 90/10	0,37	gelb	33,7	1,7
R-Me(L)-DEE(L)-S3A	45	$\text{CHCl}_3$ / MeOH, 90/10	0,37 / 0,29	gelb	30,2	1,5
R-Me(L)-DEE(L)-S4	70	$\text{CHCl}_3$ / MeOH, 90/10	0,33	gelb	53,7	2,7
R-Me(L)-DEE(L)-S5	80	$\text{CHCl}_3$ / MeOH, 80/20	0,33 / 0,22	gelb	19,0	1,0
R-Me(L)-DEE(L)-S6	45	$\text{CHCl}_3$ / MeOH, 80/20	0,22	gelb	22,4	1,1
R-Me(L)-DEE(L)-S7	100	$\text{CHCl}_3$ / MeOH, 70/30	-	gelb	10,7	0,5
R-Me(L)-DEE(L)-S8	100	$\text{CHCl}_3$ / MeOH, 70/30	-	gelb	5,8	0,3
R-Me(L)-DEE(L)-S9	200	Methanol	0,00	rotbraun	53,6	2,7
R-Me(L)-DEE(L)-S10	300	Methanol	0,00	braun	20,8	1,0
Summe	1101				1597,8	79,9

#### 5.6.4.2 Säulenchromatographische Trennung von Fraktion R-Me(L)-DEE(L)-S4 mit Diethylether

Fraktion R-Me(L)-DEE(L)-S4 (35 mg, Tabelle 30) wurde in Diethylether (2 ml) gelöst und über Kieselgel 60 (12 g) geleitet. Als Eluent diente Diethylether. Es wurden insgesamt 90 ml Diethylether und anschließend 50 ml Methanol über die Säule geleitet und 65 Fraktionen gesammelt. Die einzelnen Fraktionen wurden via Kieselgel-Dünnschichtchromatographie (DC) (Eluent: Diethylether) untersucht, die DC-Platten mit  $\text{KMnO}_4$  (1%ig in Wasser) angefärbt und die Proben mit gleichem  $R_f$ -Wert zu insgesamt 7 Fraktionen zusammengeführt (Tabelle 31). Die zusammengeführten Fraktionen wurden mit einem Faltenfilter filtriert und das Lösungsmittel anschließend am Rotationsverdampfer abdestilliert.

**Fraktion R-Me(L)-DEE(L)-S4-S2** (siehe Tabelle 31)**Gefundene Hauptkomponente:** 1,7-Bis(4-hydroxyphenyl)heptan-3-ol**GC-MS** nach Trimethylsilylierung: Retentionszeit in Minuten; *m/z* (% relative Intensität):22,2; 516 (M<sup>+</sup>; 0,4), 501 (1,9), 426 (18,2), 260 (3,0), 247 (9,8), 233 (11,4), 205 (52,0), 192 (19,3), 179 (100), 73 (100)**ESI-MS:** Positiv Mode (35 eV): *m/z* = 337,14 [M+Na<sup>+</sup>]; 651,29 [M+M+Na<sup>+</sup>]**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>) δ = 8.0 (s, 2H), 7.0 (d, 4H), 6.7 (d, 4H), 3.5 (m, 1H), 3.4 (d, 2H), 2.4 – 2,8 (m, 4H), 1,2 – 1,7 (m, 8H)**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>) δ [ppm] = 156.2, 134.2, 130.0, 115.9, 70.7, 40.8, 38.3, 35.7, 32.8, 31.9, 26.1**Fraktion R-Me(L)-DEE(L)-S4-S3** (siehe Tabelle 31)**Gefundene Hauptkomponente:** 5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanon**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>) δ = 8.1 (s, 1H), 8.0 (s, 1H), 7.0 (d, 4H), 6.7 (d, 4H), 4.0 (sx, 1H), 3.7 (d, 1H), 2.5 – 2.8 (m, 8H), 1.7 (dt, 2H)**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>) δ [ppm] = 210.0, 156.4, 156.3, 133.9, 133.0, 130.1, 130.0, 116.0, 115.9, 67.7, 50.9, 45.9, 40.3, 31.6, 29.3**IR:** [cm<sup>-1</sup>] = 3440, 3344, 3180, 2941, 1694, 1612, 1595, 1513, 1444, 1365, 1225, 1200, 1170, 1037, 814, 780, 562, 542

Tabelle 31: Ausbeuten der Fraktionen nach der zweiten säulenchromatographischen Trennung der vierten Fraktion des in Methanol und Diethylether löslichen Extraktes R-Me(L)-DEE(L)-S4.

Probe	Fraktions- Volumen / ml	Eluent	R <sub>f</sub> -Wert	Farbe	Ausbeute / mg	Anteil / Gew-%
R-Me(L)-DEE(L)-S4-S1	23	Diethylether	-	farblos	2,4	6,9
R-Me(L)-DEE(L)-S4-S2	9	Diethylether	0,81	farblos	3,6	10,3
R-Me(L)-DEE(L)-S4-S2A	1	Diethylether	0,81 / 0,70	farblos	1,1	3,1
R-Me(L)-DEE(L)-S4-S3	12	Diethylether	0,70	farblos	10,4	29,7
R-Me(L)-DEE(L)-S4-S3A	7	Diethylether	0,70	farblos	1,0	2,9
R-Me(L)-DEE(L)-S4-S4	48	Diethylether	-	farblos	1,6	4,6
R-Me(L)-DEE(L)-S4-S5	40	Methanol	0,00	braun	3,6	10,3

## 5.6.5 Untersuchung des in Diethylether löslichen Extraktes R-Me(L)-DEE(L) – Weg 2

## 5.6.5.1 Soxhlet-Extraktion des Diethylether-Extraktes R-Me(L)-DEE(L) mit Wasser

Der in Diethylether lösliche methanolische Extrakt R-Me(L)-DEE(L) (3,11 g) wurde mit Wasser in einer Soxhlet-Apparatur für 3 Stunden extrahiert. Das Wasser wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand bei Raumtemperatur und 5 mbar für 18 Stunden getrocknet.

**Ausbeute** Me(L)-DEE(L)-W100(L): 0,46 g (14,8 %)

## 5.6.5.2 Lösen des Wasser-Extraktes aus 5.6.5.1 in Wasser, Extraktion mit Diethylether

Der Wasser-Extrakt Me(L)-DEE(L)-W100(L) (100 mg) wurden 30 Minuten in Wasser (10 ml) bei Raumtemperatur suspendiert und anschließend zentrifugiert. Der Überstand wurde mit

Diethylether (10 ml) extrahiert. Zur Beschleunigung der Phasentrennung wurde zentrifugiert (2 Minuten, 6000 rpm). Die Extraktion wurde ein zweites Mal wiederholt. Der Diethylether wurde abdestilliert und der Rückstand 18 Stunden bei 5 mbar und 40°C getrocknet.

**Ausbeute** Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L): 19,5 mg (19,5 %)

### 5.6.5.3 Säulenchromatographische Trennung des Extraktes aus 5.6.5.2

Der Extrakt Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L) (12,0 mg) wurde über eine 18 cm lange Kieselgelsäule geleitet. Als Eluent diente eine Mischung aus Methylenchlorid und Methanol (9 : 1, v/v). Es wurden ein Vorlauf (20 ml) und anschließend 30 Fraktionen (je 1,5 ml) genommen. Im Nachgang wurden 15 ml Methanol über die Säule geleitet. Nach Überprüfung via DC-Platten wurden die Fraktionen mit gleichem R<sub>f</sub>-Wert vereint, so dass schlussendlich 4 Fraktionen gebildet wurden. Die Lösungsmittel wurden abdestilliert und die Rückstände 18 Stunden bei 5 mbar und 25 °C getrocknet.

Tabelle 32: Ausbeuten der Fraktionen nach säulenchromatographischer Trennung des in Methanol, Diethylether und Wasser löslichen Extraktes Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)

Probe	Eluent	R <sub>f</sub> -Wert	Ausbeute / mg	Anteil / Gew-%
Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)-S1	DCM / MeOH	0,56 / 0,40	2,9	24,2
Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)-S2	DCM / MeOH	0,40	3,8	31,7
Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)-S3	DCM / MeOH	0,25	1,5	12,5
Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)-S4	DCM / MeOH	-	0,6	5,0
Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)-S5	Methanol	-	0,4	3,3

#### Fraktion R-Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)-S2 (siehe Tabelle 32)

**Hauptkomponente:** 5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanon

**GC-MS** nach Trimethylsilylierung: Retentionszeit in Minuten; *m/z* (% relative Intensität):

22,9; 530 (M<sup>+</sup>; 0,4), 515 (0,4), 440 (11,4), 261 (8,4), 248 (6,7), 234 (8,3), 219 (26,8), 205 (27,9), 192 (34,4), 179 (100), 73 (100)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, Acetonitril-d<sub>3</sub>) δ = 8.1 (s, 1H), 8.0 (s, 1H), 7.0 (d, 4H), 6.7 (d, 4H), 4.0 (sx, 1H), 3.7 (d, 1H), 2.5 – 2.8 (m, 8H), 1.7 (dt, 2H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, Acetonitril-d<sub>3</sub>) δ [ppm] = 210.0, 156.0, 134.4, 133.5, 130.2, 116.0, 67.7, 50.6, 45.8, 39.9, 31.4, 29.2

#### Fraktion R-Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)-S3 (siehe Tabelle 32)

**Hauptkomponente:** 1,7-bis(4-hydroxyphenyl)heptan-3,5-diol

**GC-MS** nach Trimethylsilylierung: Retentionszeit in Minuten; *m/z* (% relative Intensität):

22,6, 22,8; (604 (M<sup>+</sup>, 0,0)), 589 (0,2), 514 (0,9), 424 (4,7), 293 (9,3), 245 (2,5), 232 (27,9), 219 (2,8), 205 (11,9), 192 (6,6), 179 (100), 73 (74,7)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, Acetonitril-d<sub>3</sub>) δ = 7.0 (d, 4H), 6.7 (d, 4H), 3.7 (m, 2H), 3.3 (s, 2H), 2.5 (m, 4H), 1.6 (m, 4H), 1.5 (m, 2H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, Acetonitril-d<sub>3</sub>) δ [ppm] = 155.8, 134.7, 130.3, 116.0, 68.5, 44.5, 40.8, 31.8

## 5.6.6 Untersuchung des in Diethylether unlöslichen Rückstandes R-Me(L)-DEE(U) – Weg 3

### 5.6.6.1 Extraktion des in Diethylether unlöslichen Rückstandes R-Me(L)-DEE(U) mit Wasser

Der in Diethylether unlösliche Rückstand R-Me(L)-DEE(U) (2,00 g) aus Kap. 5.6.2 wurde in destilliertem Wasser (50 ml) bei 23 °C für 2 Stunden gerührt. Nach 2 Stunden war der Rückstand nur teilweise gelöst. Der pH-Wert betrug 4,0. Die Probe wurde abgesaugt und das Filtrat dreimal mit Diethylether (je 50 ml) extrahiert. Anschließend wurde die wässrige Phase mit Natriumchlorid gesättigt und dreimal mit frisch destilliertem THF (je 50 ml) extrahiert. Die Filterkuchen wurden in Diethylether (je 20 ml) für 16 Stunden gerührt und anschließend filtriert. Die Lösungsmittel wurden aus allen Proben am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand bei 25 °C und 8 mbar für 20 Stunden im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Tabelle 33: Ausbeuten nach Rühren in Wasser und Extraktion der löslichen Bestandteile mit Diethylether und THF aus Wasser der in Methanol löslichen und in Diethylether unlöslichen Fraktion R-Me(L)-DEE(U)

Nr.	Probe	Ausbeute
1	R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L) <sup>a</sup>	68 mg (3,4 %)
2	R-Me(L)-DEE(U)-W(U)-DEE(L) <sup>b</sup>	55 mg (2,8 %)
3	R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-THF(L) <sup>c</sup>	650 mg (32,5 %)
4	Rückstand	889 mg (44,5 %)
	Differenz (Verlust / nicht extrahiert)	337 mg (16,9 %)

<sup>a</sup> Mit Diethylether aus der wässrigen Lösung extrahiert. <sup>b</sup> mit Diethylether aus dem wasserunlöslichen Rückstand extrahiert. <sup>c</sup> mit THF aus mit Kochsalz gesättigtem Wasser extrahiert.

### 5.6.6.2 Säulenchromatographische Auftrennung der Diarylheptanoide aus 5.6.6.1

Der in Diethylether lösliche Extrakt R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L) aus 5.6.6.1 ist nicht vollständig im Eluenten bestehend aus Chloroform und Methanol (9 : 1, v/v) löslich. Daher wurde R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L) (64 mg) zunächst in Aceton gelöst, zusammen mit ca. 400 mg Kieselgel in einen Rundkolben gegeben und Aceton am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Pulver wurde auf die Kieselgelsäule bestehend aus 12 g Kieselgel 60 (20 - 45 µm) gegeben. Es wurden insgesamt 98 ml Eluent verwendet.

#### Fraktion R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S5 (siehe Tabelle 34)

**Hauptkomponente:** 5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanon

**GC-MS** nach Trimethylsilylierung Retentionszeit in Minuten; *m/z* (% relative Intensität):

22,9; 530 (M<sup>+</sup>; 0,1), 515 (0,1), 440 (8,2), 234 (2,9), 219 (8,0), 205 (9,8), 192 (15,2), 179 (100), 73 (65,6)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>) δ = 8,0 (s, 2H), 7,0 (s, 4H), 6,7 (s, 4H), 6,7 (d, 4H), 4,0 (sx, 1H), 2,5 – 2,85 (m, 8H), 1,7 (dt, 2H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>) δ [ppm] = 210,0, 156,2, 133,8, 133,0, 130,0, 115,9, 67,7, 50,9, 45,9, 40,3, 31,6

#### Fraktion R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S9 (siehe Tabelle 34)

**Hauptkomponente:** 1,7-Bis(4-hydroxyphenyl)heptan-3,5-diol

**GC-MS** nach Trimethylsilylierung Retentionszeit in Minuten; *m/z* (% relative Intensität):

22,6, 22,8; (604 (M<sup>+</sup>, 0,0)), 589 (0,4), 514 (2,7), 424 (6,2), 293 (17,0), 245 (5,7), 232 (71,5), 217 (7,9), 205 (24,2), 192 (11,4), 179 (100), 73 (100)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>) δ = 8.0 (s, 2H), 7.0 (d, 4H), 6.7 (d, 4H), 4.2 (d, 1H), 3.8 (m, 2H), 3.3 (d, 1H), 2.6 (m, 4H), 1.55-1.75 (m, 6H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>) δ [ppm] = 156.2, 134.1, 130.1, 115.9, 71.7, 44.4, 41.3, 31.5

**Fraktion R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S11** (siehe Tabelle 34)

**Hauptkomponente:** 1,7-Bis(4-hydroxyphenyl)heptan-3,5-diol

**GC-MS** nach Trimethylsilylierung Retentionszeit in Minuten; *m/z* (% relative Intensität):

22,6, 22,8; (604 (M<sup>+</sup>, 0,0)), 589 (0,5), 514 (2,9), 424 (5,4), 293 (16,2), 245 (6,7), 232 (86,2), 217 (9,0), 205 (28,2), 192 (12,8), 179 (100), 73 (100)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>) δ = 8.0 (s, 2H), 7.0 (d, 4H), 6.7 (d, 4H), 3.9 (m, 2H), 3.8 (m, 2H), 1.7 (m, 4H), 1,6 (m, 2H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>) δ [ppm] = 156.2, 134.2, 130.1, 115.9, 68.3, 44.9, 41.1, 31.9

Tabelle 34: Ausbeuten der Fraktionen nach Säulenchromatographischer Trennung der in Methanol löslichen, in Diethylether unlöslichen und aus Wasser mit Diethylether extrahierten Fraktion R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)

Fraktionen	Fraktions- Volumen / ml	Eluent	R <sub>f</sub> -Wert	Ausbeute / mg	Anteil / Gew.-%
R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S0	27	CHCl <sub>3</sub> / MeOH 90:10	-	< 0,1	< 0,2
R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S1	1	CHCl <sub>3</sub> / MeOH 90:10	0,59	1,9	3,0
R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S2	2	CHCl <sub>3</sub> / MeOH 90:10	0,46	5,1	8,0
R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S3	5	CHCl <sub>3</sub> / MeOH 90:10	0,42	2,4	3,8
R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S4	3	CHCl <sub>3</sub> / MeOH 90:10	0,42 / 0,33	2,2	3,4
R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S5	5	CHCl <sub>3</sub> / MeOH 90:10	0,33	19,7	30,8
R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S6	1	CHCl <sub>3</sub> / MeOH 90:10	0,33 / 0,31	1,5	2,3
R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S7	4	CHCl <sub>3</sub> / MeOH 90:10	0,31	4,4	6,9
R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S8	6	CHCl <sub>3</sub> / MeOH 90:10	-	2,6	4,1
R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S9	10	CHCl <sub>3</sub> / MeOH 90:10	0,11	3,5	5,5
R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S10	3	CHCl <sub>3</sub> / MeOH 90:10	(0,11)	1,9	3,0
R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S11	11	CHCl <sub>3</sub> / MeOH 90:10	0,11	4,4	6,9
R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S12	20	CHCl <sub>3</sub> / MeOH 90:10	-	1,4	2,2
R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S13	40	Methanol	-	2,0	3,1

## 5.6.7 Gewinnung von 4-(4-Hydroxyphenyl)-butan-3-on aus R-Me(L)-DEE(U)

### 5.6.7.1 Spaltung des in Diethylether unlöslichen Rückstandes R-Me(L)-DEE(U) mit NaOH

Es wurden 5 parallele Versuche durchgeführt. Der in Diethylether unlösliche Rückstand R-Me(L)-DEE(U) (100 mg) wurden in Natronlauge (20 ml, 0,5 M und 2,0 M) bei 30 °C und 90 °C für 2 Stunden gerührt (Tabelle 35). Ein Blindversuch (Probe 0) wurde in 20 ml Wasser bei 30°C durchgeführt. Nach 2 Stunden wurden die Proben auf Raumtemperatur abgekühlt und zentrifugiert. Nur Probe 0 und Probe D (90 °C; 2,0 M) enthielten Partikel, alle weiteren Proben waren vollständig gelöst. Mit HCl wurde bis pH = 2 angesäuert, zentrifugiert und der Überstand mit je 2 x 50 ml Diethylether extrahiert. Der Diethylether wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand bei 25 °C und 8 mbar für 3 Tage im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Tabelle 35: Extrakte nach Aufschluss von R-Me(L)-DEE(U) mit Natronlauge <sup>a</sup>

Probe	c(NaOH) / mol · L <sup>-1</sup>	Temp. / °C	Farbe	Ausbeute / Gew.-%
1 R-Me(L)-DEE(U)-W30-DEE(L)-0	0,0	30	blassgelb	5,7
2 R-Me(L)-DEE(U)-NaOH-HCl-DEE(L)-A	0,5	30	dunkelrot	8,7
3 R-Me(L)-DEE(U)-NaOH-HCl-DEE(L)-B	2,0	30	dunkelrot	11,2
4 R-Me(L)-DEE(U)-NaOH-HCl-DEE(L)-C	0,5	90	dunkelrot	9,5
5 R-Me(L)-DEE(U)-NaOH-HCl-DEE(L)-D	2,0	90	dunkelrot	12,0

<sup>a</sup> R-Me(L)-DEE(U) (100 mg) in Wasser (20 ml, Eintrag 1) bzw. Natronlauge (20 ml, Einträge 2 bis 5) für zwei Stunden gerührt, neutralisiert bis pH =4, mit Diethylether extrahiert.

### Säulenchromatographische Auftrennung

Die Extrakte (Proben R-Me(L)-DEE(U)-NaOH-HCl-DEE(L)-A bis -D) aus 5.6.7.1 (Tabelle 35, Einträge 2-5) wurden vereinigt. Dieses Material (40 mg) wurde in einer Mischung (0,5 ml) aus Chloroform und Methanol (9:1, v/v) gelöst und über 12 g Kieselgel 60 (40 – 45 µm) geleitet. Es wurden insgesamt 110 ml einer Mischung aus Chloroform / Methanol (9:1, v/v) und 40 ml Methanol über die Säule geleitet. Dabei wurden insgesamt 75 Fraktionen gesammelt (Tabelle 36). Die einzelnen Fraktionen wurden via Kieselgel-Dünnschichtchromatographie und Chloroform / Methanol (9:1, v/v) untersucht, die DC-Platten mit KMnO<sub>4</sub> angefärbt und die Proben mit dem gleichen R<sub>f</sub>-Wert zu insgesamt 13 Fraktion zusammengeführt. Die Lösungsmittel wurden anschließend am Rotationsverdampfer abdestilliert. In den Fraktionen S1 bis S3 wurde mittels NMR-Spektroskopie das 4-(4-Hydroxyphenyl)-butan-3-on als Hauptkomponente nachgewiesen. Das 4-(4-Hydroxyphenyl)-butan-3-on hat einen R<sub>f</sub>-Wert von 0,58. **Ausbeute:** 8,3 mg (20,8 %).

**Fraktion R-Me(L)-DEE(U)-NaOH-HCl-DEE(L)-S2** (siehe Tabelle 36)

**Hauptkomponente:** 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on (Himbeerketon)

**GC-MS** Retentionszeit in Minuten; *m/z*: 12,1; 164 (M<sup>+</sup>)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7,0 (d, 2H), 6,8 (d, 2H), 4,7 (s, 1H), 2,8 (m, 4H), 2,1 (s, 3H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] = 208,4; 154,0; 133,3; 129,6; 115,4; 45,6; 30,3; 29,0

**IR:** [cm<sup>-1</sup>] = 3365, 2950, 2922, 2863, 1686, 1615, 1598, 1514, 1442, 1368, 1218, 1165, 821, 762, 626, 538, 488

Tabelle 36: Ausbeuten der Fraktionen nach säulenchromatographischer Trennung der Extrakte R-Me(L)-DEE(U)-NaOH-HCl-DEE(L)-A bis -D

Probe	Fraktions- Volumen / ml	Eluent	R <sub>f</sub> -Wert	Ausbeute / mg	Anteil / Gew.-%
S0	50 ml	CHCl <sub>3</sub> / MeOH 9:1	-	0,9	2,3
S1	4 ml	CHCl <sub>3</sub> / MeOH 9:1	0,58	3,6	9,0
S2	1 ml	CHCl <sub>3</sub> / MeOH 9:1	0,58	1,3	3,3
S3	4 ml	CHCl <sub>3</sub> / MeOH 9:1	0,58 / (0,46)	3,4	8,5
S4	3 ml	CHCl <sub>3</sub> / MeOH 9:1	-	< 0,1	0,0
S5	8 ml	CHCl <sub>3</sub> / MeOH 9:1	0,35	0,6	1,5
S6	1 ml	CHCl <sub>3</sub> / MeOH 9:1	-	0,4	1,0
S7	6 ml	CHCl <sub>3</sub> / MeOH 9:1	0,31	1,7	4,3
S8	4 ml	CHCl <sub>3</sub> / MeOH 9:1	0,27 / 0,21	< 0,1	0,0
S9	10 ml	CHCl <sub>3</sub> / MeOH 9:1	0,21	2,4	6,0
S10	13 ml	CHCl <sub>3</sub> / MeOH 9:1	0,21 / 0,13	0,6	1,5
S11	8 ml	CHCl <sub>3</sub> / MeOH 9:1	0,13	0,9	2,3
S12	20 ml	Methanol	0,13 ... 0,00	0,4	1,0
S13	20 ml	Methanol	0,00	7,0	17,5
Summe				23,2	58,0

#### 5.6.7.2 Gewinnung von 4-(4-Hydroxyphenyl)-butan-3-on

Der in Diethylether unlösliche Rückstand R-Me(L)-DEE(U) (2,00 g) aus 5.6.2 wurde in 50 ml Natronlauge 2,0 M bei Raumtemperatur (23 °C) für 2 Stunden gerührt. Nach 2 Stunden wurde eine homogene Lösung vorgefunden. Mit HCl wurde bis pH = 4 neutralisiert, hierbei fiel ein Feststoff aus. Die Probe wurde abgesaugt und das Filtrat dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Anschließend wurde die wässrige Phase mit Natriumchlorid gesättigt und dreimal mit je 50 ml frisch destilliertem THF extrahiert. Die Filterkuchen wurden in je 20 ml Diethylether für 16 Stunden gerührt und anschließend filtriert. Die Lösungsmittel wurden aus allen Proben am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand bei 25 °C und 8 mbar für 20 Stunden im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Tabelle 37: Extrakte nach Aufschluss von R-Me(L)-DEE(U) mit zweimolarer Natronlauge bei Raumtemperatur

1	R-Me(L)-DEE(U)-NaOH-HCl(L)-DEE(L) <sup>a</sup>	108 mg (5,4 %)
2	R-Me(L)-DEE(U)-NaOH-HCl(U)-DEE(L) <sup>b</sup>	70 mg (3,5 %)
3	R-Me(L)-DEE(U)-NaOH-HCl(L)-THF(L) <sup>c</sup>	701 mg (35,1 %)
4	Rückstand	583 mg (29,2 %)
5	Differenz (Verlust / nicht extrahiert)	538 mg (26,9 %)

<sup>a</sup> Mit Diethylether aus der wässrigen Lösung extrahiert. <sup>b</sup> mit Diethylether aus dem wasserunlöslichen Rückstand extrahiert. <sup>c</sup> mit THF aus mit Kochsalz gesättigtem Wasser extrahiert.

### Säulenchromatographische Reinigung des 4-(4-Hydroxyphenyl)-butan-3-on

Das Diethyletherextrakt R-Me(L)-DEE(U)-NaOH-HCl-W(L)-DEE(L) ist nicht vollständig im Eluenten bestehend aus Chloroform und Methanol (95 : 5, v/v) löslich. Daher wurden 87 mg des Diethyletherextrakts aus 5.6.6.1 in Aceton gelöst, zusammen mit ca. 200 mg Kieselgel in einen Rundkolben gegeben und Aceton am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Pulver wurde auf die Kieselgelsäule aus 12 g Kieselgel 60 (20 – 45 µm) gegeben. Es wurden insgesamt 52 ml Eluent verwendet. Das 4-(4-Hydroxyphenyl)-butan-3-on hatte einen R<sub>F</sub>-Wert von 0,60.

**Ausbeute:** 21,1 mg (24,3 Gew.-%).

**Schmelzpunkt:** 81,8 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>) δ = 7,0 (d, 2H), 6,8 (d, 2H), 5,3 (s, 1H), 2,8 (m, 4H), 2,1 (s, 3H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>) δ [ppm] = 208,4; 154,0; 133,3; 129,6; 115,4; 45,6; 30,3; 29,0

**IR:** [cm<sup>-1</sup>] = 3365, 2950, 2922, 2863, 1686, 1615, 1598, 1514, 1442, 1368, 1218, 1165, 821, 762, 626, 538, 488

### Umkristallisation von 4-(4-Hydroxyphenyl)-butan-3-on

Das 4-(4-Hydroxyphenyl)-butan-3-on (12,7 mg) wurde in 25 µl Ethanol gelöst. Anschließend wurde 473 mg Wasser zugegeben, worauf sich eine Trübung ergab. Das Gemisch wurde im offenen Kolben bis zur Siedehitze erwärmt. Es setzte zunächst eine weiße Trübung ein (wie Milch), anschließend kristallisierte das 4-(4-Hydroxyphenyl)-butan-3-on aus. Am folgenden Tag wurden die Kristalle über Filterpapier abgetrennt, auf einer Tonscherbe zerrieben und im Vakuum-Trockenschrank für 3 Tage bei 40 °C und 8 mbar getrocknet.

**Ausbeute:** 2,0 mg (15,7 Gew.-%).

**Schmelzpunkt:** 82,6 °C

#### 5.6.7.3 Retroaldolreaktion von 5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanon

R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S5 (5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanon, 5 mg) aus Kap. 5.6.6.2 wurde in Natronlauge (10 ml, 2 M) gelöst. Zwei Stunden wurde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Salzsäure (2 M) bis pH = 3 neutralisiert. Es wurde dest. Wasser (10 ml) zugegeben und anschließend dreimal mit Diethylether (je 20 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Extrakt im Vakuumtrockenschrank bei 8 mbar und 25 °C für 16 Stunden getrocknet. Mittels GC-MS wurden die Retroaldolprodukte 4-(4-Hydroxyphenyl)-butan-3-on und 3-(4-Hydroxyphenyl)propanal nachgewiesen (Abbildung 47-B). **Ausbeute** von R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S5-NaOH-HCl-DEE(L): 4 mg (80 %).

### Umkristallisation des 4-(4-Hydroxyphenyl)-butan-3-on

Das Produkt (R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S5-NaOH-HCl-DEE(L), 5 mg) aus Kap. 5.6.7.3 wurde in 10 µl Ethanol gelöst. Anschließend wurde Wasser (280 mg) zugegeben, worauf sich eine Trübung ergab. Das Gemisch wurde im offenen Kolben erwärmt und anschließend in ein

2 ml Mikroreaktionsgefäß überführt. Es setzte zunächst eine weiße Trübung ein. Das Gefäß wurde in den Kühlschrank bei 4 °C gestellt. Am folgenden Tag wurden die Kristalle über Filterpapier abgetrennt, auf einer Tonscherbe zerrieben und im Vakuum-Trockenschrank für 3 Tage bei 40 °C und 8 mbar getrocknet. **Ausbeute:** 0,2 mg (4 %).

## 5.7 Synthese und Polymerisation von 4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat (ObpMA)

### 5.7.1 Synthese von 4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat

Der Versuch wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von Phenylmethacrylat durchgeführt.<sup>[276]</sup> 4-(4-Hydroxyphenyl)-butan-3-on (8,2 g, 50 mmol) und 1,15 eq. (5,8 g, 57 mmol) Triethylamin wurden in 30 ml Methylenchlorid gelöst. Eine Lösung von Methacryloylchlorid (6,3 g, 60 mmol) in Methylenchlorid (5 ml) wurde über einen Zeitraum von 30 Minuten zugetropft und die Temperatur durch Eiskühlung bei 0 °C gehalten. Nach vollständiger Zugabe wurde die Eiskühlung entfernt und bei Raumtemperatur für 16 Stunden gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und der Filterkuchen mit 30 ml Chloroform gewaschen. Die Filtrate wurden vereint und nacheinander mit 30 ml Salzsäure (0,5 M), 20 ml Kaliumcarbonatlösung (1 M) und 2 x 10 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. **Ausbeute** (Rohprodukt): 12,0 g.

### Säulenchromatographische Reinigung des 4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat

Das rohe 4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat (ObpMA) wurde mit 3 ml Eluent, bestehend aus Hexan und Ethylacetat (4 : 1, v/v), verdünnt und über 120 g Kieselgel 60 geleitet. Die Fraktionen mit gleichem  $R_f$ -Wert wurden vereint, die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und das Produkt bei 0,1 mbar für 8 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet.

**Ausbeute:** 10,0 g (86,1 %)

**Schmelzpunkt:** 26,1 °C

**GC-MS** Retentionszeit in Minuten;  $m/z$  (% relative Intensität): 13,2; 232 ( $M^+$ , 8,0), 174 (12,0), 146 (1,5), 107 (6,8), 91 (5,1), 69 (100), 43 (20,2), 41 (37,2), 39 (17,1)

**$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 7,2 (d, 2H), 7,0 (d, 2H), 6,3 (s, 1H), 5,7 (s, 1H), 2,9 (m, 2H), 2,8 (m, 2H), 2,1 (s, 3H), 2,1 (s, 3H)

**$^{13}C$ -NMR** (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  [ppm] = 207,8, 166,0, 149,2, 138,6, 135,9, 129,3, 127,3, 121,6, 45,2, 30,2, 29,1, 18,5

**IR:** [ $cm^{-1}$ ] = 3035, 2929, 1732, 1714, 1507, 1319, 1294, 1200, 1166, 1123, 1017, 946, 881, 804, 520

### Umkristallisation des 4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat

4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat (4,2 g) wurden in Hexan (220 ml) gelöst und bei -20°C über Nacht auskristallisiert. Der Überstand wurde dekantiert und die Kristalle bei Raumtemperatur und 0,1 mbar für 12 Stunden getrocknet.

**Ausbeute:** 2,9 g (69,0 %)

**Schmelzpunkt:** 29,3 °C

### 5.7.2 Typische Prozedur zur radikalischen Polymerisation eines Monomers in Masse

#### *Synthese von Poly(4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat) als Massenpolymerisation*

4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat (1,0 g, 4,3 mmol) und 1 mol-% AIBN (7,1 mg, 0,043 mmol) wurden bei Raumtemperatur durch abwechselndes Evakuieren und Belüften mit Argon der Anlage unter Rühren entgast. Anschließend wurde der Kolben innerhalb von 15 Minuten auf 70 °C erwärmt und bei dieser Temperatur für 4 Stunden gerührt. Bereits nach 15 Minuten drehte sich aufgrund zunehmender Viskosität des Reaktionsgemisches der Rührfisch nicht mehr. Das transparente Produkt wurde in 50 ml Chloroform gelöst und in einem 10-fachen Überschuss Methanol gefällt. Dieser Vorgang wurde einmal wiederholt.

Tabelle 38: Ergebnisse der Synthese von Poly(4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat) in Masse

	Ausbeute / mg (%)	$M_n$ / kg·mol <sup>-1</sup>	$M_w \cdot M_n^{-1}$	$T_g$ / °C
erster Versuch	888 (88,8)	565	3,2	86,6
zweiter Versuch	920 (92,0)	570	3,7	85,3

$M_n$ : Zahlenmittel, mittels GPC und PS-Standards ermittelt;

$M_w \cdot M_n^{-1}$ : Polydispersität, mittels GPC und PS-Standards ermittelt

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7,1 (d, 2H), 7,0 (d, 2H), 3,0 – 2,6 (m, 4H), 2,6 – 1,7 (m, 5H), 1,6 – 0,8 (m, 3H)

**IR:** [cm<sup>-1</sup>] = 3000, 2932, 1745, 1712, 1507, 1365, 1195, 1164, 1100, 1017, 882, 802, 545, 518

#### *Synthese von Poly(benzylmethacrylat) als Massenpolymerisation*

Tabelle 39: Ergebnisse der Synthese von Poly(benzylmethacrylat) in Masse

	Ausbeute / mg (%)	$M_n$ / kg·mol <sup>-1</sup>	$M_w \cdot M_n^{-1}$	$T_g$ / °C
erster Versuch	875 (87,5)	115	5,5	66,3
zweiter Versuch	857 (85,7)	119	4,9	65,7

$M_n$ : Zahlenmittel, mittels GPC und PS-Standards ermittelt;

$M_w \cdot M_n^{-1}$ : Polydispersität, mittels GPC und PS-Standards ermittelt

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7,3 (s, 5H), 4,9 (s, 2H), 2,2 – 1,1 (m, 2H), 1,1 – 0,6 (m, 3H)

**IR:** [cm<sup>-1</sup>] = 3032, 2952, 1725, 1454, 1262, 1239, 1170, 1139, 966, 748, 695

### 5.7.3 Typische Prozedur zur radikalischen Polymerisation eines Monomers in Lösung

#### *Synthese von Poly(4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat) als 30%ige Lösung in 1,4-Dioxan*

4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat (1,0 g, 4,3 mmol), 1,4-Dioxan (2,3 g) und 1 mol-% AIBN (7,1 mg, 0,043 mmol) wurde mit flüssigem Stickstoff eingefroren, die Apparatur evakuiert, im statischen Vakuum aufgetaut und anschließend mit Argon geflutet. Dieser Prozess wurde dreimal wiederholt. Anschließend wurde auf 80°C erwärmt und 19 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das Produkt wurde in 1,4-Dioxan (6,7 g) gelöst und in Methanol (100 ml) gefällt. Anschließend wurde zweimal in Chloroform (10 ml) gelöst und in Methanol (100 ml) gefällt.

Tabelle 40: Ergebnisse der Synthese von Poly(4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat) als 30%ige Lösung in 1,4-Dioxan

	Ausbeute / mg (%)	$M_n$ / kg·mol <sup>-1</sup>	$M_w \cdot M_n^{-1}$	$T_g$ / °C
erster Versuch	704 (70,4)	25,8	3,3	77,2
zweiter Versuch	804 (80,4)	27,3	3,2	80,4
dritter Versuch	861 (86,1)	26,5	2,9	82,0

$M_n$ : Zahlenmittel, mittels GPC und PS-Standards ermittelt;

$M_w \cdot M_n^{-1}$ : Polydispersität, mittels GPC und PS-Standards ermittelt

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7,1 (d, 2H), 7,0 (d, 2H), 3,0 – 2,6 (m, 4H), 2,6 – 1,7 (m, 5H), 1,6 – 0,8 (m, 3H)

**IR:** [cm<sup>-1</sup>] = 3000, 2932, 1745, 1712, 1507, 1365, 1195, 1164, 1100, 1017, 882, 802, 545, 518

#### *Synthese von Poly(4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat) als 10%ige Lösung in 1,4-Dioxan*

4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat (1,0 g, 4,3 mmol), 1,4-Dioxan (9,0 g) und 1 mol-% AIBN (7,1 mg, 0,043 mmol) wurden mit flüssigem Stickstoff eingefroren, die Apparatur evakuiert, im statischen Vakuum aufgetaut und anschließend mit Argon geflutet. Dieser Prozess wurde dreimal wiederholt. Anschließend wurde auf 80°C erwärmt und 19 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das Produkt wurde in Methanol (100 ml) gefällt und anschließend zweimal in Chloroform (10 ml) gelöst und in Methanol (100 ml) gefällt.

Tabelle 41: Ergebnisse der Synthese von Poly(4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat) als 10%ige Lösung in 1,4-Dioxan

	Ausbeute / mg (%)	$M_n$ / kg·mol <sup>-1</sup>	$M_w \cdot M_n^{-1}$	$T_g$ / °C
erster Versuch	599 (59,9)	17,0	2,9	71,8
zweiter Versuch	700 (70,0)	14,8	2,8	69,3
dritter Versuch	615 (61,5)	15,9	2,5	69,3

$M_n$ : Zahlenmittel, mittels GPC und PS-Standards ermittelt;

$M_w \cdot M_n^{-1}$ : Polydispersität, mittels GPC und PS-Standards ermittelt

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7,1 (d, 2H), 7,0 (d, 2H), 3,0 – 2,6 (m, 4H), 2,6 – 1,7 (m, 5H), 1,6 – 0,8 (m, 3H)

**IR:** [cm<sup>-1</sup>] = 3000, 2932, 1745, 1712, 1507, 1365, 1195, 1164, 1100, 1017, 882, 802, 545, 518

#### *Synthese von Poly(benzylmethacrylat) als 10%ige Lösung in 1,4-Dioxan*

Tabelle 42: Ergebnisse der Synthese von Poly(benzylmethacrylat) als 10%ige Lösung in 1,4-Dioxan

	Ausbeute / mg (%)	$M_n$ / kg·mol <sup>-1</sup>	$M_w \cdot M_n^{-1}$	$T_g$ / °C
erster Versuch	656 (65,6)	12,5	2,4	54,1
zweiter Versuch	671 (67,1)	11,5	2,6	59,8

$M_n$ : Zahlenmittel, mittels GPC und PS-Standards ermittelt;

$M_w \cdot M_n^{-1}$ : Polydispersität, mittels GPC und PS-Standards ermittelt

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7,3 (s, 5H), 4,9 (s, 2H), 2,2 – 1,1 (m, 2H), 1,1 – 0,6 (m, 3H)

**IR:** [cm<sup>-1</sup>] = 3032, 2952, 1725, 1454, 1262, 1239, 1170, 1139, 966, 748, 695

#### 5.7.4 Typische Prozedur zur enzymatisch initiierten radikalischen Polymerisation eines Monomers

##### *Synthese von Poly(4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat) mit enzymatischem Initiatorsystem*

ObpMA (232 mg, 1 mmol), destilliertes Wasser (312 mg), THF (112 mg), 2,4 mol-% Acetylaceton (2,4 mg, 24  $\mu\text{mol}$ ) und 1,8 mol-% Wasserstoffperoxid 50%ig (1,2 mg, 18  $\mu\text{mol}$ ) wurden 30 Minuten mit Argon gespült, welches mit den Lösungsmitteln angereichert war. Pro 1 mmol Monomer wurden 2,8 mg Meerrettichperoxidase (624 U) in Wasser (70 mg) gelöst und unter Rühren zugegeben. Die Lösung wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur und Argonatmosphäre gerührt, wobei der Argonstrom bereits nach 6 Stunden abgeschaltet wurde. Nach 24 Stunden wurde das Produkt in THF (10 ml) gelöst und in Methanol (100 ml) gefällt. Anschließend wurde der Niederschlag in Chloroform (10 ml) gelöst, dreimal mit Wasser (je 1 ml) gewaschen und in Methanol (100 ml) gefällt.

Tabelle 43: Ergebnisse der Synthese von Poly(4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat) mit enzymatischem Initiatorsystem

	Ausbeute / mg (%)	$M_n$ / $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_w\cdot M_n^{-1}$	$T_g$ / $^{\circ}\text{C}$
erster Versuch	179 (77,2)	68,9	7,7	83,8
zweiter Versuch	202 (87,1)	65,8	6,7	81,8

$M_n$ : Zahlenmittel, mittels GPC und PS-Standards ermittelt;

$M_w\cdot M_n^{-1}$ : Polydispersität, mittels GPC und PS-Standards ermittelt

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7,1 (d, 2H), 7,0 (d, 2H), 3,0 – 2,6 (m, 4H), 2,6 – 1,7 (m, 5H), 1,6 – 0,8 (m, 3H)

**IR:** [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3000, 2932, 1745, 1712, 1507, 1365, 1195, 1164, 1100, 1017, 882, 802, 545, 518

##### *Synthese von Poly(benzylmethacrylat) mit enzymatischem Initiatorsystem*

Tabelle 44: Ergebnisse der Synthese von Poly(benzylmethacrylat) mit enzymatischem Initiatorsystem

	Ausbeute / mg (%)	$M_n$ / $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_w\cdot M_n^{-1}$	$T_g$ / $^{\circ}\text{C}$
erster Versuch	226 (76,8)	38,3	4,4	63,8
zweiter Versuch	224 (75,9)	39,6	5,4	66,1

$M_n$ : Zahlenmittel, mittels GPC und PS-Standards ermittelt;

$M_w\cdot M_n^{-1}$ : Polydispersität, mittels GPC und PS-Standards ermittelt

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7,3 (s, 5H), 4,9 (s, 2H), 2,2 – 1,1 (m, 2H), 1,1 – 0,6 (m, 3H)

**IR:** [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3032, 2952, 1725, 1454, 1262, 1239, 1170, 1139, 966, 748, 695

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] R. Luque, J. C. Lovett, B. Datta, J. Clancy, J. M. Campelo, A. A. Romero, *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3, 1706.
- [2] K. K. Gupta, A. Rehman, R. M. Sarviya, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2010**, 14, 2946.
- [3] J. Mol, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, 213, 39.
- [4] R. A. Rudel, L. J. Perovich, *Atmospheric environment (Oxford, England : 1994)* **2009**, 43, 170.
- [5] M. A Sainna, A. MK, *J Thermodyn Catal* **2016**, 7.
- [6] M. E. Dry, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2002**, 77, 43.
- [7] C. Song, *Catalysis Today* **2003**, 86, 211.
- [8] W. C. White, *Chemico-biological interactions* **2007**, 166, 10.
- [9] J. Sheehan, V. Camobreco, J. Duffield, M. Graboski, H. Shapouri, *An Overview of Biodiesel and Petroleum Diesel Life Cycles*, **1998**.
- [10] A. Demirbas, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* **2008**, 30, 1473.
- [11] M. Bellini, M. Bevilacqua, M. Innocenti, A. Lavacchi, H. A. Miller, J. Filippi, A. Marchionni, W. Oberhauser, L. Wang, F. Vizza, *Journal of the Electrochemical Society* **2014**, 161, D3032-D3043.
- [12] R. Busch, T. Hirth, A. Liese, S. Nordhoff, J. Puls, O. Pulz, D. Sell, C. Syldatk, R. Ulber, *Chemie Ingenieur Technik* **2006**, 78, 219.
- [13] P. J. Westfall, T. S. Gardner, *Current opinion in biotechnology* **2011**, 22, 344.
- [14] J. D. Adjaye, N. N. Bakhshi, *Fuel Processing Technology* **1995**, 45, 161.
- [15] Y.-H. E. Sheu, R. G. Anthony, E. J. Soltes, *Fuel Processing Technology* **1988**, 19, 31.
- [16] P. A. Krasutsky, *Natural product reports* **2006**, 23, 919.
- [17] E. W.H. Hayek, U. Jordis, W. Moche, F. Sauter, *Phytochemistry* **1989**, 28, 2229.
- [18] I. Kilpeläinen, H. Xie, A. King, M. Granstrom, S. Heikkinen, D. S. Argyropoulos, *Journal of agricultural and food chemistry* **2007**, 55, 9142.
- [19] S. H. Lee, T. V. Doherty, R. J. Linhardt, J. S. Dordick, *Biotechnology and bioengineering* **2009**, 102, 1368.
- [20] A. Pinkert, D. F. Goeke, K. N. Marsh, S. Pang, *Green Chem.* **2011**, 13, 3124.
- [21] B. J. Cox, J. G. Ekerdt, *Bioresource technology* **2012**, 118, 584.
- [22] T.-Q. Yuan, W. Wang, F. Xu, R.-C. Sun, *Bioresource technology* **2013**, 144, 429.
- [23] S. H. Lee, T. V. Doherty, R. J. Linhardt, J. S. Dordick, *Biotechnol. Bioeng.* **2009**, 102, 1368.
- [24] E. C. Achinivu, R. M. Howard, G. Li, H. Gracz, W. A. Henderson, *Green Chem* **2014**, 16, 1114.
- [25] Q.-P. Liu, X.-D. Hou, N. Li, M.-H. Zong, *Green Chem* **2012**, 14, 304.
- [26] X.-D. Hou, J. Xu, N. Li, M.-H. Zong, *Biotechnology and bioengineering* **2015**, 112, 65.
- [27] Y.-X. An, N. Li, H. Wu, W.-Y. Lou, M.-H. Zong, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, 3, 2951.

- [28] R. Ferreira, H. Garcia, A. F. Sousa, C. S.R. Freire, A. J.D. Silvestre, L. P. N. Rebelo, C. Silva Pereira, *Industrial Crops and Products* **2013**, *44*, 520.
- [29] M. Nič, J. Jirát, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught (Hrsg.) *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, IUPAC, Research Triangle Park, NC, **2009**.
- [30] M. Nič, J. Jirát, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught (Hrsg.) *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, IUPAC, Research Triangle Park, NC, **2009**.
- [31] P. McKendry, *Bioresource technology* **2002**, *83*, 37.
- [32] Nishant Shahi, Adria Hasan, Salman Akhtar, M. H. Siddiqui, Usman Sayeed, M. Khan, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* **2016**, *8*, 334.
- [33] E. L. Hirst, *Pure and Applied Chemistry* **1962**, *5*.
- [34] L. R. S. Moreira, E. X. F. Filho, *Applied microbiology and biotechnology* **2016**, *100*, 5205.
- [35] H. Pereira, *Wood Sci. Technol.* **1988**, *22*, 211.
- [36] J. A. Heredia-Guerrero, A. Athanassiou, *Non-Polysaccharide Plant Polymeric Materials*, Frontiers Media SA, [S.l.], **2016**.
- [37] A. Gandini, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9491.
- [38] R. Ferreira, H. Garcia, A. F. Sousa, C. S.R. Freire, A. J.D. Silvestre, L. P. N. Rebelo, C. Silva Pereira, *Industrial Crops and Products* **2013**, *44*, 520.
- [39] H. Lappi, *Forest Refine* **2013**.
- [40] J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongerius, B. M. Weckhuysen, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3552.
- [41] H.-Z. Chen, Z.-H. Liu, *Biotechnol Biofuels* **2014**, *7*, 556.
- [42] R. A. Sheldon, *Green Chem* **2014**, *16*, 950.
- [43] A. Brandt, J. Gräsvik, J. P. Hallett, T. Welton, *Green Chem.* **2013**, *15*, 550.
- [44] Z. C. Zhang, *WENE* **2013**, *2*, 655.
- [45] A. Xu, J. Wang, H. Wang, *Green Chem* **2010**, *12*, 268.
- [46] Z. Z. Chowdhury, S. M. Zain, S. B. Abd Hamid, K. Khalid, *BioResources* **2013**, *9*.
- [47] A. L. Horvath, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2006**, *35*, 77.
- [48] A. S. Chegolya, D. D. Grinshpan, E. Z. Burd, *Textile Research Journal* **2016**, *59*, 501.
- [49] H.-P. Fink, P. Weigel, H.J. Purz, J. Ganster, *Progress in Polymer Science* **2001**, *26*, 1473.
- [50] T. Rosenau, A. Potthast, H. Sixta, P. Kosma, *Progress in Polymer Science* **2001**, *26*, 1763.
- [51] S. P. Teong, G. Yi, Y. Zhang, *Green Chem.* **2014**, *16*, 2015.
- [52] B. Saha, *Dissertation*, Universität Hamburg.
- [53] Y. Su, H. M. Brown, X. Huang, X.-d. Zhou, J. E. Amonette, Z. C. Zhang, *Applied Catalysis A: General* **2009**, *361*, 117.
- [54] L. Hu, Y. Sun, L. Lin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 1099.
- [55] R. L. Mitchell, G. J. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1958.
- [56] R. Sun, *Carbohydrate Polymers* **2002**, *49*, 415.
- [57] Y. Yang, C.-W. Hu, M. M. Abu-Omar, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 405.
- [58] L. Zhang, H. Yu, P. Wang, Y. Li, *Bioresource technology* **2014**, *151*, 355.
- [59] L. Zhang, H. Yu, P. Wang, H. Dong, X. Peng, *Bioresource technology* **2013**, *130*, 110.
- [60] J. N. Chheda, Y. Román-Leshkov, J. A. Dumesic, *Green Chem* **2007**, *9*, 342.
- [61] S. Zhou, L. Liu, B. Wang, F. Xu, R. Sun, *Process Biochemistry* **2012**, *47*, 1799.

- [62] E. Adler, *Wood Science and Technology* **1977**, 169.
- [63] E. A. Capanema, M. Y. Balakshin, J. F. Kadla, *Journal of agricultural and food chemistry* **2005**, 53, 9639.
- [64] Z. Yinghuai, K. Tang, N. S.
- [65] H. Liu, H. Chung, *Macromolecules* **2016**.
- [66] G. Chatel, R. D. Rogers, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, 2, 322.
- [67] J. D. Nguyen, B. S. Matsuura, C. R. J. Stephenson, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136, 1218.
- [68] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chemical reviews* **2006**, 106, 4044.
- [69] Z. Jiang, T. He, J. Li, C. Hu, *Green Chem.* **2014**, 16, 4257.
- [70] J. Giesen, DE922710.
- [71] D. Min, Z. Xiang, J. Liu, H. Jameel, V. Chiang, Y. Jin, H.-m. Chang, *Journal of Wood Chemistry and Technology* **2014**, 35, 52.
- [72] D. V. Evtuguin, C. P. Neto, A. M. S. Silva, P. M. Domingues, F. M. L. Amado, D. Robert, O. Faix, *J. Agric. Food Chem.* **2001**, 49, 4252.
- [73] M. B. Hocking, *J. Chem. Educ.* **1997**, 74, 1055.
- [74] G. M. Lampman, J. Andrews, W. Bratz, O. Hanssen, K. Kelley, D. Perry, A. Ridgeway, *J. Chem. Educ.* **1977**, 54, 776.
- [75] F. Napoly, N. Kardos, L. Jean-Gérard, C. Goux-Henry, B. Andrioletti, M. Draye, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, 54, 6046.
- [76] W.-J. Gao, C. M. Lam, B.-G. Sun, R. D. Little, C.-C. Zeng, *Tetrahedron* **2017**, 73, 2447.
- [77] S. Stiefel, C. Marks, T. Schmidt, S. Hanisch, G. Spalding, M. Wessling, *Green Chem* **2016**, 18, 531.
- [78] S. Stiefel, J. Lölsberg, L. Kipshagen, R. Möller-Gulland, M. Wessling, *Electrochemistry Communications* **2015**, 61, 49.
- [79] S. Stiefel, A. Schmitz, J. Peters, D. Di Marino, M. Wessling, *Green Chem* **2016**, 18, 4999.
- [80] S. M. Geib, T. R. Filley, P. G. Hatcher, K. Hoover, J. E. Carlson, M. d. M. Jimenez-Gasco, A. Nakagawa-Izumi, R. L. Sleighter, M. Tien, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2008**, 105, 12932.
- [81] J. M. W. Chan, S. Bauer, H. Sorek, S. Sreekumar, K. Wang, F. D. Toste, *ACS Catal.* **2013**, 3, 1369.
- [82] H. Wang, M. Tucker, Y. Ji, *Journal of Applied Chemistry* **2013**, 2013, 1.
- [83] L. Liguori, T. Barth, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2011**, 92, 477.
- [84] W. Xu, S. J. Miller, P. K. Agrawal, C. W. Jones, *ChemSusChem* **2012**, 5, 667.
- [85] Q. Song, F. Wang, J. Cai, Y. Wang, J. Zhang, W. Yu, J. Xu, *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 994.
- [86] Q. Song, F. Wang, J. Xu, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2012**, 48, 7019.
- [87] R. Beauchet, F. Monteil-Rivera, J. M. Lavoie, *Bioresource technology* **2012**, 121, 328.
- [88] J.-M. Lavoie, W. Baré, M. Bilodeau, *Bioresource technology* **2011**, 102, 4917.
- [89] V. M. Roberts, V. Stein, T. Reiner, A. Lemonidou, X. Li, J. A. Lercher, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2011**, 17, 5939.
- [90] A. Toledano, L. Serrano, J. Labidi, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2012**, 87, 1593.

- [91] D. Forchheim, J. R. Gasson, U. Hornung, A. Kruse, T. Barth, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 15053.
- [92] J. R. Gasson, D. Forchheim, T. Sutter, U. Hornung, A. Kruse, T. Barth, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 10595.
- [93] A. B. Cramer, M. J. Hunter, H. Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 509.
- [94] E. West, A. S. MacInnes, H. Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 1187.
- [95] B. J. Cox, S. Jia, Z. C. Zhang, J. G. Ekerdt, *Polymer Degradation and Stability* **2011**, *96*, 426.
- [96] B. Li, J. Asikkala, I. Filpponen, D. S. Argyropoulos, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 2477.
- [97] B. Wang, L. Qin, T. Mu, Z. Xue, G. Gao, *Chemical reviews* **2017**, *117*, 7113.
- [98] P. Walden.
- [99] P. Wasserscheid, T. Welton, G. Frank (Hrsg.) *Ionic liquids in synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **op. 2004**.
- [100] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965.
- [101] J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **1998**, *68*, 1765.
- [102] D. R. MacFarlane, S. A. Forsyth, J. Golding, G. B. Deacon, *Green Chem.* **2002**, *4*, 444.
- [103] A. S. Larsen, J. D. Holbrey, F. S. Tham, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7264.
- [104] K. R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres, *Pure and Applied Chemistry* **2000**, *72*.
- [105] B. Y. Hui, M. Raoov, N. N. M. Zain, S. Mohamad, H. Osman, *Critical reviews in analytical chemistry* **2017**, *1*.
- [106] S. Chen, X. Zhang, Z. Ling, F. Xu, *Molecules (Basel, Switzerland)* **2017**, *22*.
- [107] R. Ratti, *Advances in Chemistry* **2014**, *2014*, 1.
- [108] V. N. Emel'yanenko, G. Boeck, S. P. Verevkin, R. Ludwig, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2014**, *20*, 11640.
- [109] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 5192.
- [110] M. J. Earle, C. M. Gordon, N. V. Plechkova, K. R. Seddon, T. Welton, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 758.
- [111] M. Watanabe, M. L. Thomas, S. Zhang, K. Ueno, T. Yasuda, K. Dokko, *Chemical reviews* **2017**, *117*, 7190.
- [112] Q. Zhang, K. de Oliveira Vigier, S. Royer, F. Jérôme, *Chemical Society reviews* **2012**, *41*, 7108.
- [113] R. Ludwig, U. Kragl, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2007**, *46*, 6582.
- [114] H. D. B. Jenkins, *Science progress* **2011**, *94*, 265.
- [115] M. A. P. Martins, C. P. Frizzo, D. N. Moreira, N. Zanatta, H. G. Bonaccorso, *Chemical reviews* **2008**, *108*, 2015.
- [116] D. J. Adams, P. J. Dyson, S. J. Tavener, *Chemistry in Alternative Reaction Media*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2003**.
- [117] F. Kerton, R. Marriott, *Alternative Solvents for Green Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2013**.
- [118] J. P. Hallett, T. Welton, *Chemical reviews* **2011**, *111*, 3508.

- [119] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
- [120] M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nature* **2008**, *451*, 652.
- [121] J. B. Goodenough, Y. Kim, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 587.
- [122] D. R. MacFarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J. M. Pringle, P. C. Howlett, G. D. Elliott, J. H. Davis, M. Watanabe, P. Simon, C. A. Angell, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 232.
- [123] G. Cui, J. Wang, S. Zhang, *Chemical Society reviews* **2016**, *45*, 4307.
- [124] F. Zhou, Y. Liang, W. Liu, *Chemical Society reviews* **2009**, *38*, 2590.
- [125] Q. Zhang, S. Zhang, Y. Deng, *Green Chem.* **2011**, *13*, 2619.
- [126] P. Zhang, T. Wu, B. Han, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2014**, *26*, 6810.
- [127] X. Sun, H. Luo, S. Dai, *Chemical reviews* **2012**, *112*, 2100.
- [128] F. Jutz, J.-M. Andanson, A. Baiker, *Chemical reviews* **2011**, *111*, 322.
- [129] H. Lateef, S. Grimes, P. Kewcharoenwong, B. Feinberg, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2009**, *84*, 1818.
- [130] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4974.
- [131] S. Köhler, T. Liebert, M. Schöbitz, J. Schaller, F. Meister, W. Günther, T. Heinze, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 2311.
- [132] Y. Fukaya, A. Sugimoto, H. Ohno, *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 3295.
- [133] Y. Fukaya, K. Hayashi, M. Wada, H. Ohno, *Green Chem* **2008**, *10*, 44.
- [134] N. Sun, M. Rahman, Y. Qin, M. L. Maxim, H. Rodríguez, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2009**, *11*, 646.
- [135] D. Fu, G. Mazza, Y. Tamaki, *Journal of agricultural and food chemistry* **2010**, *58*, 2915.
- [136] W. Lan, C.-F. Liu, R.-C. Sun, *Journal of agricultural and food chemistry* **2011**, *59*, 8691.
- [137] H. Wu, M. Mora-Pale, J. Miao, T. V. Doherty, R. J. Linhardt, J. S. Dordick, *Biotechnol. Bioeng.* **2011**, *108*, 2865.
- [138] X.-D. Hou, N. Li, M.-H. Zong, *Biotechnology and bioengineering* **2013**, *110*, 1895.
- [139] D. A. Fort, R. C. Remsing, R. P. Swatloski, P. Moyna, G. Moyna, R. D. Rogers, *Green Chem* **2007**, *9*, 63.
- [140] N. Sun, M. Rahman, Y. Qin, M. L. Maxim, H. Rodríguez, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2009**, *11*, 646.
- [141] K. Stärk, N. Taccardi, A. Bösmann, P. Wasserscheid, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 719.
- [142] Y. Yang, H. Fan, J. Song, Q. Meng, H. Zhou, L. Wu, G. Yang, B. Han, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2015**, *51*, 4028.
- [143] J. Zakzeski, A. L. Jongorius, B. M. Weckhuysen, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1225.
- [144] S. Liu, Z. Shi, L. Li, S. Yu, C. Xie, Z. Song, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 5789.
- [145] R. Prado, A. Brandt, X. Erdocia, J. Hallet, T. Welton, J. Labidi, *Green Chem* **2015**.
- [146] M. M. Hossain, L. Aldous, *Aust. J. Chem.* **2012**, *65*, 1465.
- [147] S. Jia, B. J. Cox, X. Guo, Z. C. Zhang, J. G. Ekerdt, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 1078.
- [148] S. Jia, B. J. Cox, X. Guo, Z. C. Zhang, J. G. Ekerdt, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 849.
- [149] S. Jia, B. J. Cox, X. Guo, Z. C. Zhang, J. G. Ekerdt, *Holzforschung* **2010**, *64*.
- [150] S. R. Chandrasekaran, P. K. Hopke, L. Rector, G. Allen, L. Lin, *Energy Fuels* **2012**, *26*, 4932.

- [151] D. Krutul, T. Zielenkiewicz, J. Zawadzki, A. Radomski, A. Antczak, M. Drozdze, *Forestry and Wood Technology* **2015**, 2015, 223.
- [152] A. B. Anderson, *J. Chem. Educ.* **1958**, 35, 487.
- [153] H.-I. Jun, H. Jang, D. Ahn, D. K. Kim, J.-H. Yang, B.-S. Yun, Y.-S. Kim, *Food Sci Biotechnol* **2015**, 24, 2031.
- [154] P. Saini, P. Gayen, A. Nayak, D. Kumar, N. Mukherjee, B. C. Pal, S. P. Sinha Babu, *Parasitology international* **2012**, 61, 520.
- [155] T. Mishra, R. K. Arya, S. Meena, P. Joshi, M. Pal, B. Meena, D. K. Upreti, T. S. Rana, D. Datta, *PloS one* **2016**, 11, e0159430.
- [156] E. Hiltunen, T. T. Pakkanen, L. Alvila, *Holzforschung* **2004**, 58, 3651.
- [157] I. Miranda, J. Gominho, I. Mirra, H. Pereira, *Industrial Crops and Products* **2013**, 41, 299.
- [158] J. Liimatainen, J. Sinkkonen, M. Karonen, K. Pihlaja, *Magnetic resonance in chemistry : MRC* **2008**, 46, 195.
- [159] W. H. Awad, J. W. Gilman, M. Nyden, R. H. Harris, T. E. Sutto, J. Callahan, P. C. Trulove, H. C. DeLong, D. M. Fox, *Thermochimica Acta* **2004**, 409, 3.
- [160] M. Isik, H. Sardon, D. Mecerreyes, *International journal of molecular sciences* **2014**, 15, 11922.
- [161] J. Vitz, T. Erdmenger, C. Haensch, U. S. Schubert, *Green Chem.* **2009**, 11, 417.
- [162] S. S. Y. Tan, D. R. MacFarlane, J. Upfal, L. A. Edye, W. O. S. Doherty, A. F. Patti, J. M. Pringle, J. L. Scott, *Green Chem.* **2009**, 11, 339.
- [163] C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, Aki, Sudhir N. V. K., J. F. Brennecke, *J. Chem. Eng. Data* **2004**, 49, 954.
- [164] P. Rani, R. Srivastava, *New J. Chem.* **2016**, 40, 7162.
- [165] C. C. Cassol, G. Ebeling, B. Ferrera, J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 243.
- [166] M. Javaherian, F. Kazemi, M. Ghaemi, *Chinese Chemical Letters* **2014**, 25, 1643.
- [167] M. Blesic, M. Swadźba-Kwaśny, T. Belhocine, H. Q. N. Gunaratne, J. N. C. Lopes, M. F. C. Gomes, A. A. H. Pádua, K. R. Seddon, L. P. N. Rebelo, *Phys Chem Chem Phys* **2009**, 11, 8939.
- [168] S. Men, J. Jiang, P. Licence, *Chemical Physics Letters* **2017**, 674, 86.
- [169] E. P. Grishina, A. M. Pimenova, L. M. Ramenskaya, *Russ J Electrochem* **2009**, 45, 1358.
- [170] T. R. Prasad, B. Sethuram, T. N. Rao, *Current Science* **1982**, 51, 749.
- [171] S. P. Pinho, E. A. Macedo, *J. Chem. Eng. Data* **2005**, 50, 29.
- [172] K. G. Bogolitsyn, T. A. Makhova, T. E. Skrebets, *Russ J Gen Chem* **2010**, 80, 1355.
- [173] K. G. Bogolitsyn, T. E. Skrebets, T. A. Makhova, *Russ J Gen Chem* **2009**, 79, 125.
- [174] G. V.S.M. Carrera, R. F.M. Frade, J. Aires-de-Sousa, C. A.M. Afonso, L. C. Branco, *Tetrahedron* **2010**, 66, 8785.
- [175] V. Strehmel, A. Laschewsky, H. Krudelt, H. Wetzel, E. Görnitz in *ACS Symposium Series* (Hrsg.: C. S. Brazel, R. D. Rogers), American Chemical Society, Washington, DC, **2005**, S. 17–36.
- [176] P. Zhang, S.-J. Dong, H.-H. Ma, B.-X. Zhang, Y.-F. Wang, X.-M. Hu, *Industrial Crops and Products* **2015**, 76, 688.

- [177] A. Brandt, M. J. Ray, T. Q. To, D. J. Leak, R. J. Murphy, T. Welton, *Green Chem.* **2011**, *13*, 2489.
- [178] Y. Ahn, S.-Y. Kwak, Y. Song, H. Kim, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2016**, *18*, 1460.
- [179] S. Eminov, P. Filippousi, A. Brandt, J. Wilton-Ely, J. Hallett, *Inorganics* **2016**, *4*, 32.
- [180] P. Wang, H. Yu, S. Zhan, S. Wang, *Bioresource technology* **2011**, *102*, 4179.
- [181] C. Sievers, M. B. Valenzuela-Olarte, T. Marzioletti, I. Musin, P. K. Agrawal, C. W. Jones, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 1277.
- [182] M. J. Taherzadeh, K. Karimi, *BioResources* **2007**, 472.
- [183] K. Akpınar, B. Karakaş, H. Akça, M. Certel, *Food Chemistry* **2011**, *128*, 790.
- [184] G. Durmaz, V. Gökmen, *Food Chemistry* **2010**, *123*, 912.
- [185] E. Teixido, F. J. Santos, L. Puignou, M. T. Galceran, *Journal of chromatography. A* **2006**, *1135*, 85.
- [186] B. Saha, M. M. Abu-Omar, *Green Chem* **2014**, *16*, 24.
- [187] H. Yu, J. Hu, J. Fan, J. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 3452.
- [188] P. J. Deuss, M. Scott, F. Tran, N. J. Westwood, J. G. de Vries, K. Barta, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 7456.
- [189] X. Huang, T. I. Korányi, M. D. Boot, E. J. M. Hensen, *Green Chem* **2015**, *17*, 4941.
- [190] C. W. Lahive, P. J. Deuss, C. S. Lancefield, Z. Sun, D. B. Cordes, C. M. Young, F. Tran, A. M. Z. Slawin, J. G. de Vries, P. C. J. Kamer et al., *Journal of the American Chemical Society* **2016**.
- [191] R. A. Hoffman, S. Gronowitz, S. Eriksson, C.-G. Hedén, B. Malmgren, H. Palmstierna, *Acta Chem. Scand.* **1959**, *13*, 1477.
- [192] C. Li, Q. Wang, Z. K. Zhao, *Green Chem* **2008**, *10*, 177.
- [193] S. Morales-delaRosa, J. M. Campos-Martin, J. L.G. Fierro, *Chemical Engineering Journal* **2012**, *181-182*, 538.
- [194] J. B. Binder, R. T. Raines, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2010**, *107*, 4516.
- [195] P. M. Grande, J. Viell, N. Theyssen, W. Marquardt, P. Domínguez de María, W. Leitner, *Green Chem* **2015**, *17*, 3533.
- [196] J. B. Binder, M. J. Gray, J. F. White, Z. C. Zhang, J. E. Holladay, *Biomass and Bioenergy* **2009**, *33*, 1122.
- [197] A. Björkman, *Nature* **1954**, 1057.
- [198] da Costa Lopes, Andre M., K. G. João, D. F. Rubik, E. Bogel-Łukasik, L. C. Duarte, J. Andreaus, R. Bogel-Łukasik, *Bioresource technology* **2013**, *142*, 198.
- [199] da Costa Lopes, André M., K. G. João, E. Bogel-Łukasik, L. B. Roseiro, R. Bogel-Łukasik, *J. Agric. Food Chem.* **2013**, *61*, 7874.
- [200] F. Peng, J.-L. Ren, F. Xu, J. Bian, P. Peng, R.-C. Sun, *J. Agric. Food Chem.* **2009**, *57*, 6305.
- [201] R. C. Sun, J. M. Fang, J. Tomkinson, *Journal of Wood Chemistry and Technology* **1999**, *19*, 335.
- [202] T.-Q. Yuan, S.-N. Sun, F. Xu, R.-C. Sun, *J. Agric. Food Chem.* **2011**, *59*, 6605.
- [203] A.-P. Zhang, C.-F. Liu, R.-C. Sun, *Industrial Crops and Products* **2010**, *31*, 357.
- [204] A.-P. Zhang, C.-F. Liu, R.-C. Sun, J. Xie, *BioResources* **2013**, 8.

- [205] R. W. Taft, J.-L. M. Abboud, M. J. Kamlet, M. H. Abraham, *J Solution Chem* **1985**, *14*, 153.
- [206] L. Crowhurst, P. R. Mawdsley, J. M. Perez-Arlandis, P. A. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2790.
- [207] Q. Chen, A. Xu, Z. Li, J. Wang, S. Zhang, *Green Chem.* **2011**, *13*, 3446.
- [208] A. W. T. King, A. Parviainen, P. Karhunen, J. Matikainen, L. K. J. Hauru, H. Sixta, I. Kilpeläinen, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 8020.
- [209] H. Rodríguez, G. Gurau, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Chem. Commun. (Camb.)* **2011**, *47*, 3222.
- [210] G. Ebner, S. Schiehser, A. Potthast, T. Rosenau, *Tetrahedron Letters* **2008**, *49*, 7322.
- [211] P. Yan, Z. Xu, C. Zhang, X. Liu, W. Xu, Z. C. Zhang.
- [212] A. George, K. Tran, T. J. Morgan, P. I. Benke, C. Berruoco, E. Lorente, B. C. Wu, J. D. Keasling, B. A. Simmons, B. M. Holmes, *Green Chem.* **2011**, *13*, 3375.
- [213] Q. Xin, K. Pfeiffer, J. M. Prausnitz, D. S. Clark, H. W. Blanch, *Biotechnol. Bioeng.* **2012**, *109*, 346.
- [214] a) J. N. Meine; b) N. Meine, F. Benedito, R. Rinaldi, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1711.
- [215] A. W. T. King, A. Parviainen, P. Karhunen, J. Matikainen, L. K. J. Hauru, H. Sixta, I. Kilpeläinen, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 8020.
- [216] M. T. Clough, K. Geyer, P. A. Hunt, J. Mertes, T. Welton, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2013**, *15*, 20480.
- [217] L. Cecchi, F. de Sarlo, F. Machetti, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 4852.
- [218] S. Bylin, T. Wells, Q. Sun, A. Ragauskas, H. Theliander, *BioResources* **2014**, *9*.
- [219] D. Diedericks, E. van Rensburg, J. F. Görgens, *Appl Biochem Biotechnol* **2012**, *167*, 1921.
- [220] S. A. Lisboa, D. V. Evtuguin, C. P. Neto, B. J. Goodfellow, *Carbohydrate Polymers* **2005**, *60*, 77.
- [221] Magalhães da Silva, Sara P., da Costa Lopes, André M., L. B. Roseiro, R. Bogel-Lukasik, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 16040.
- [222] L. Moghaddam, Z. Zhang, R. M. Wellard, J. P. Bartley, I. M. O'Hara, W. O.S. Doherty, *Biomass and Bioenergy* **2014**, *70*, 498.
- [223] Gustav Grob, *Energy Systems Comparison and Clean High Tech Evolution. The application of ionic liquids in dissolution*, INTECH Open Access Publisher, **2010**.
- [224] C. Wu, J. Wang, Y. Pei, H. Wang, Z. Li, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 5004.
- [225] Sen S. M., J. B. Binder, R. T. Raines, C. T. Maravelias, *Biofuels, Bioprod. Bioref.* **2012**, *444*.
- [226] M. Lawoko, G. Henriksson, G. Gellerstedt, *Holzforschung* **2006**, *60*.
- [227] M. Ďuranová, S. Špániková, H. A. B. Wösten, P. Biely, R. P. de Vries, *Arch Microbiol* **2009**, *191*, 133.
- [228] P. Zhang, S.-J. Dong, H.-H. Ma, B.-X. Zhang, Y.-F. Wang, X.-M. Hu, *Industrial Crops and Products* **2015**, *76*, 688.
- [229] J. C. del Rio, J. Rencoret, P. Prinsen, A. T. Martinez, J. Ralph, A. Gutierrez, *Journal of agricultural and food chemistry* **2012**, *60*, 5922.
- [230] F. Lu, J. Ralph, *Plant J* **2003**, *35*, 535.
- [231] K. Lundquist, *Acta Chemica Scandinavia* **1981**, 497.

- [232] T. Yamagaki, M. Maeda, K. Kanazawa, Y. Ishizuka, H. Nakanishi, *Biosci. Biotech. Biochem.* **1997**, 1077.
- [233] T. Yamagaki, Y. Tsun, M. Maeda, H. Nakanishi, *Biosci. Biotech. Biochem.* **1997**, 1281.
- [234] S. Barthel, T. Heinze, *Green Chem* **2006**, 8, 301.
- [235] K. Lundquist, *Acta Chemica Scandinavia* **1980**, 21.
- [236] P. Sannigrahi, A. J. Ragauskas, S. J. Miller, *Energy Fuels* **2010**, 24, 683.
- [237] K. Schluffer, H.-P. Schmauder, S. Dorn, T. Heinze, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, 27, 1670.
- [238] J. Wu, J. Zhang, H. Zhang, J. He, Q. Ren, M. Guo, *Biomacromolecules* **2004**, 5, 266.
- [239] K. Lundquist, K. Stern, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **1989**, 210.
- [240] W. G. Glasser, V. Davé, C. E. Frazier, *Journal of Wood Chemistry and Technology* **1993**, 13, 545.
- [241] S. Nanayakkara, A. F. Patti, K. Saito, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, 2, 2159.
- [242] Ö. P. Çetinkol, D. C. Dibble, G. Cheng, M. S. Kent, B. Knierim, M. Auer, D. E. Wemmer, J. G. Pelton, Y. B. Melnichenko, J. Ralph et al., *Biofuels* **2010**, 1, 33.
- [243] A. Llevot, P.-K. Dannecker, M. von Czapiewski, L. C. Over, Z. Soyler, M. A. R. Meier, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2016**, 22, 11510.
- [244] H. Chung, N. R. Washburn, *Green Materials* **2013**, 1, 137.
- [245] D. Kai, M. J. Tan, P. L. Chee, Y. K. Chua, Y. L. Yap, X. J. Loh, *Green Chem* **2016**, 18, 1175.
- [246] S. Sen, S. Patil, D. S. Argyropoulos, *Green Chem* **2015**, 17, 4862.
- [247] İ. E. Dönmez, J. Hemming, S. Willför, *BioResources* **2015**, 11.
- [248] P. Mämmelä, *Analyst* **2001**, 126, 1535.
- [249] R. T. Palo, *Journal of chemical ecology* **1984**, 10, 499.
- [250] J. Liimatainen, M. Karonen, J. Sinkkonen, M. Helander, J.-P. Salminen, *Holzforschung* **2012**, 66, 4867.
- [251] J. Liimatainen, M. Karonen, J. Sinkkonen, M. Helander, J.-P. Salminen, *Journal of chemical ecology* **2012**, 38, 1410.
- [252] S. A. Popov, L.' P. Kozlova, L.' M. Kornaukhova, A. V. Shpatov, *Industrial Crops and Products* **2016**, 92, 197.
- [253] K.-C. Kao, Y.-L. Ho, I.-H. Lin, L.-K. Ho, Y.-S. Chang, *Jnl Chinese Chemical Soc* **2004**, 51, 199.
- [254] V. Mshvildadze, J. Legault, S. Lavoie, C. Gauthier, A. Pichette, *Phytochemistry* **2007**, 68, 2531.
- [255] S. SHIRATORI, S. NAGUMO, T. INOUE, M. NAGAI, H. J. CHI, *Chem. Pharm. Bull.* **1994**, 42, 960.
- [256] E. Šmite, L. N. Lundgren, R. Andersson, *Phytochemistry* **1993**, 32, 365.
- [257] D. Park, H. J. Kim, S. Y. Jung, C.-S. Yook, C. Jin, Y. S. Lee, *Chem. Pharm. Bull.* **2010**, 58, 238.
- [258] H.-K. Han, S.-S. Choi, Y.-R. Kim, H.-J. Kim, G.-M. Kang, M.-S. Dong, C.-S. Na, H. S. Chung, *J Food Science and Nutrition* **2006**, 2006, 171.
- [259] S.-H. Dong, D. Nikolić, C. Simmler, F. Qiu, R. B. van Breemen, D. D. Soejarto, G. F. Pauli, S.-N. Chen, *Journal of natural products* **2012**, 75, 2168.

- [260] S. I. Hoehle, E. Pfeiffer, A. M. Solyom, M. Metzler, *Journal of agricultural and food chemistry* **2006**, *54*, 756.
- [261] E. Pfeiffer, S. I. Hoehle, S. G. Walch, A. Riess, A. M. Solyom, M. Metzler, *Journal of agricultural and food chemistry* **2007**, *55*, 538.
- [262] S.-I. UEHARA, I. YASUDA, K. AKIYAMA, H. MORITA, K. TAKEYA, H. ITOKAWA, *Chem. Pharm. Bull.* **1987**, *35*, 3298.
- [263] H. Lv, G. She, *Rec. Nat. Prod.* **2012**, *2012*, 321.
- [264] D. Hayashi, T. Narisawa, Y. Masui, M. Onaka, *BCSj* **2016**, *89*, 460.
- [265] E. V. Vashchenko, I. V. Knyazeva, A. I. Krivoshey, V. V. Vashchenko, *Monatsh Chem* **2012**, *143*, 1545.
- [266] J.A. Marco, O. Barberá, S. Rodríguez, C. Domingo, J. Adell, *Phytochemistry* **1988**, *27*, 3155.
- [267] J. Beekwilder, van der Meer, Ingrid M, O. Sibbesen, M. Broekgaarden, I. Qvist, J. D. Mikkelsen, R. D. Hall, *Biotechnology journal* **2007**, *2*, 1270.
- [268] M. Larsen, L. Poll, O. Callesen, M. Lewis, *Acta Agriculturae Scandinavica* **1991**, *41*, 447.
- [269] Jun-ichi Tateiwa, Hiroki Horiuchi, Keiji Hashimoto, Takayoshi Yamauchi, Sakae Uemura, *J. Org. Chem.* **1994**, *1994*, 5901.
- [270] L. R. Smith, *Chem. Educator* **1996**, *1*, 1.
- [271] D. Hayashi, T. Narisawa, Y. Masui, M. Onaka, *BCSj* **2016**, *89*, 460.
- [272] C. Morimoto, Y. Satoh, M. Hara, S. Inoue, T. Tsujita, H. Okuda, *Life sciences* **2005**, *77*, 194.
- [273] Sung-eun Hong, Min-ho Jung, Ki-ho Baik, GB2357512A, **2000**.
- [274] A. Burkhart, H. Ritter, *Polym. Int.* **2015**, *64*, 329.
- [275] A. Goto, N. Hirai, K. Nagasawa, Y. Tsujii, T. Fukuda, H. Kaji, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7971.
- [276] R. Kakuchi, K. Wongsanoh, V. P. Hoven, P. Theato, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 1353.
- [277] J. Loiseau, N. Doërr, J. M. Suau, J. B. Egraz, M. F. Llauro, C. Ladavière, J. Claverie, *Macromolecules* **2003**, *36*, 3066.
- [278] W. Liu, P. Yi, Z. Tang, *QSAR Comb. Sci.* **2006**, *25*, 936.
- [279] R. Benlikaya, M. Alkan, *Polym Compos* **2011**, *32*, 615.
- [280] J. Shan, Y. Kitamura, H. Yoshizawa, *Colloid Polym Sci* **2005**, *284*, 108.
- [281] S. Kobayashi, H. Uyama, S. Kimura, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3793.
- [282] Didier Teixeira, Thierry Lalot, Maryvonne Brigodiot, Ernest Maréchal, *Macromolecules* **1999**, *1998*, 70.
- [283] A. P. Danielson, D. Bailey-Van Kuren, M. E. Lucius, K. Makaroff, C. Williams, R. C. Page, J. A. Berberich, D. Konkolewicz, *Macromolecular rapid communications* **2016**, *37*, 362.
- [284] Z.-Q. Cai, W. Wang, G. Ruan, X. Wen, *Int. J. Chem. Kinet.* **2012**, *44*, 475.
- [285] Thierry Lalot, Maryvonne Brigodiot, Ernest Maréchal, *Polym Int* **1999**, 288.
- [286] A. Singh, D. Ma, D. L. Kaplan, *Biomacromolecules* **2000**, *1*, 592.
- [287] B. Zhang, X. Wang, A. Zhu, K. Ma, Y. Lv, X. Wang, Z. An, *Macromolecules* **2015**, *48*, 7792.

- [288] S. H. Lv, X. L. Yan, Q. Cao, *AMR* **2012**, 502, 203.
- [289] B. Kalra, R. A. Gross, *Biomacromolecules* **2000**, 1, 501.
- [290] A. K. O'Brien, C. N. Bowman, *Macromolecules* **2006**, 39, 2501.
- [291] J. de Laat, H. Gallard, *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 2726.
- [292] Shu-Sung Lin, Mirat D. Gurol, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 1998, 1417.
- [293] Y. Yu, L. Hua, W. Zhu, Y. Shi, T. Cao, Y. Qiao, Z. Hou, *Synthetic Communications* **2013**, 43, 1287.

## 7 Anhang

### 7.1 Weitere NMR-Spektren

#### 7.1.1 Ionische Flüssigkeiten

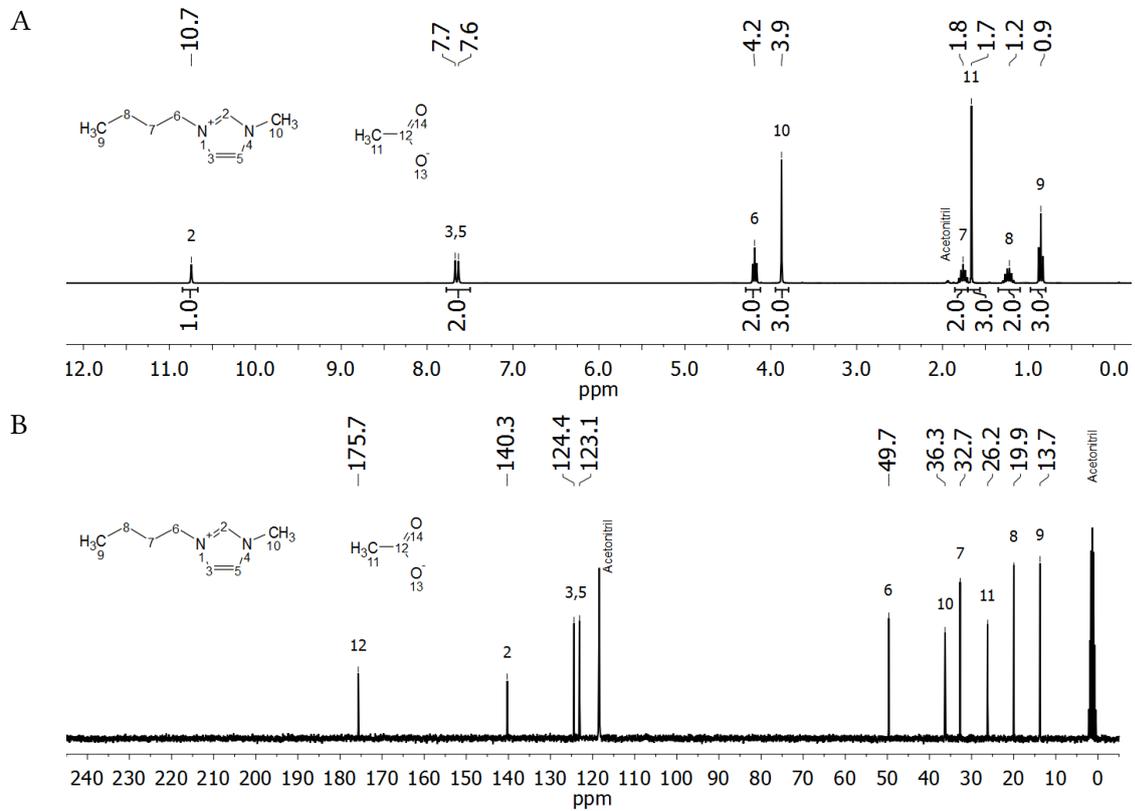


Abbildung 53:  $^1\text{H}$ - (A) und  $^{13}\text{C}$ - (B) NMR-Spektrum von BMImAcO, in Acetonitril- $\text{d}_3$

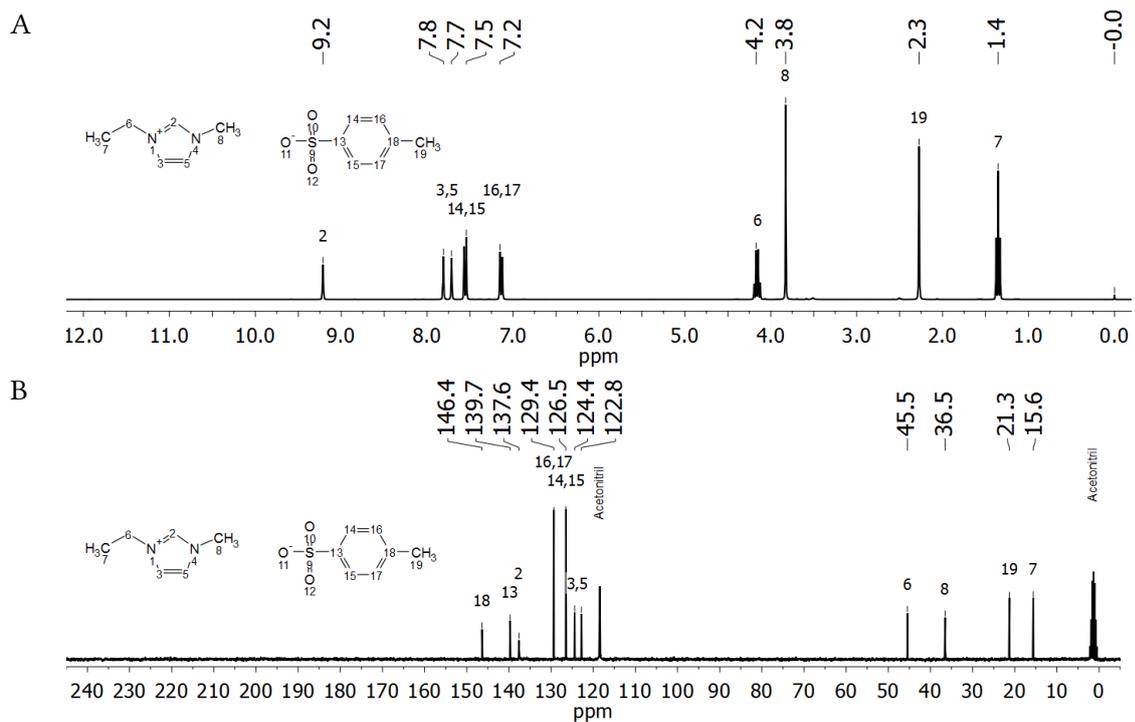


Abbildung 54:  $^1\text{H}$ - (A) und  $^{13}\text{C}$ - (B) NMR-Spektrum von BMImTsO, in Acetonitril- $\text{d}_3$

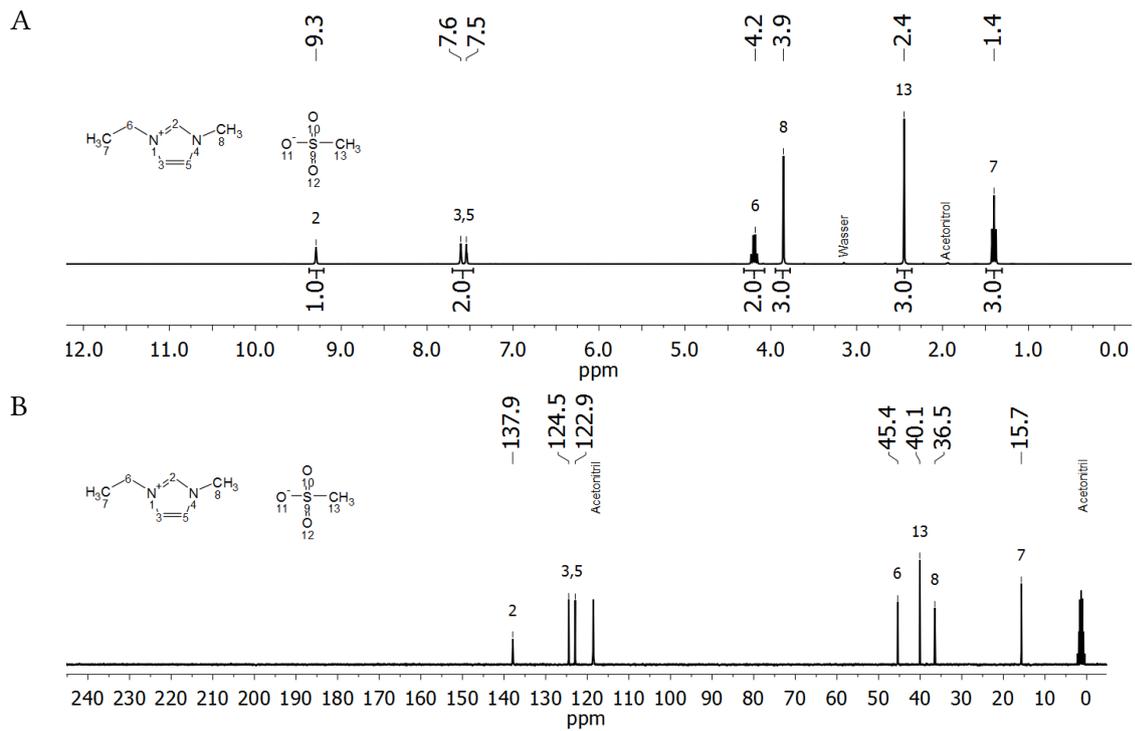


Abbildung 55:  $^1\text{H}$ - (A) und  $^{13}\text{C}$ - (B) NMR-Spektrum von BMImMsO, in Acetonitril- $d_3$

### 7.1.2 Versuche mit dem in Methanol unlöslichen Extrakt der Rinde R-Me(U)

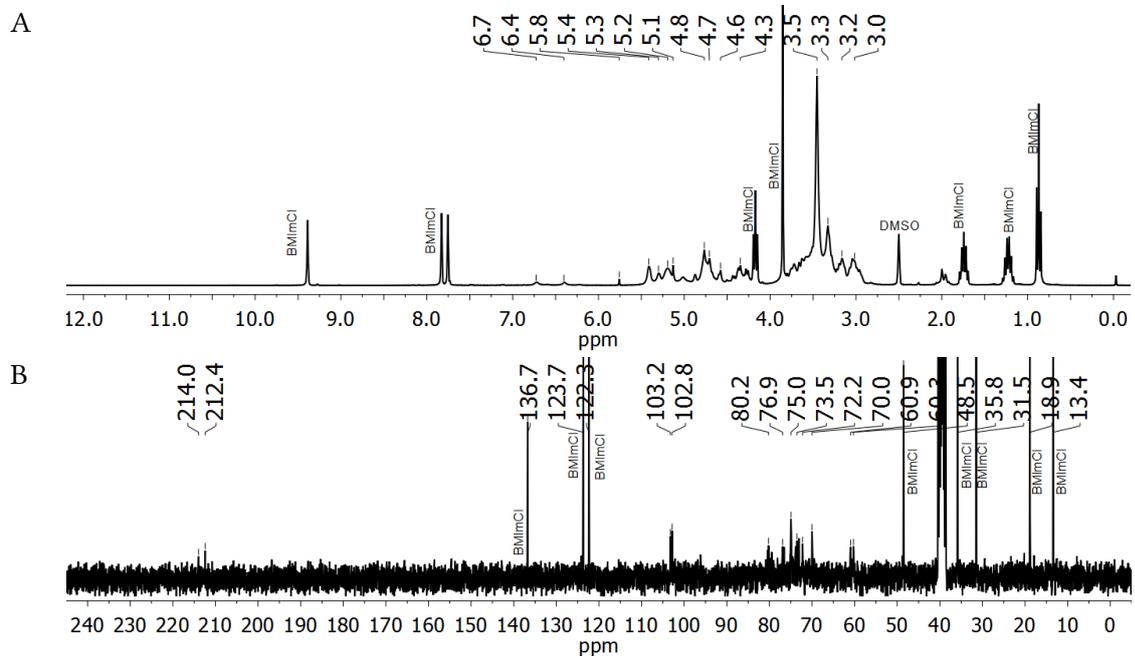


Abbildung 56:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Fraktion H-Me(U)-BMImCl(L)- $\text{H}_2\text{O}$ (L)-DCM(U), in DMSO- $d_6$

## BMImCl / AlCl<sub>3</sub>: In-situ-Destillation von Furfural, Extraktion von HMF

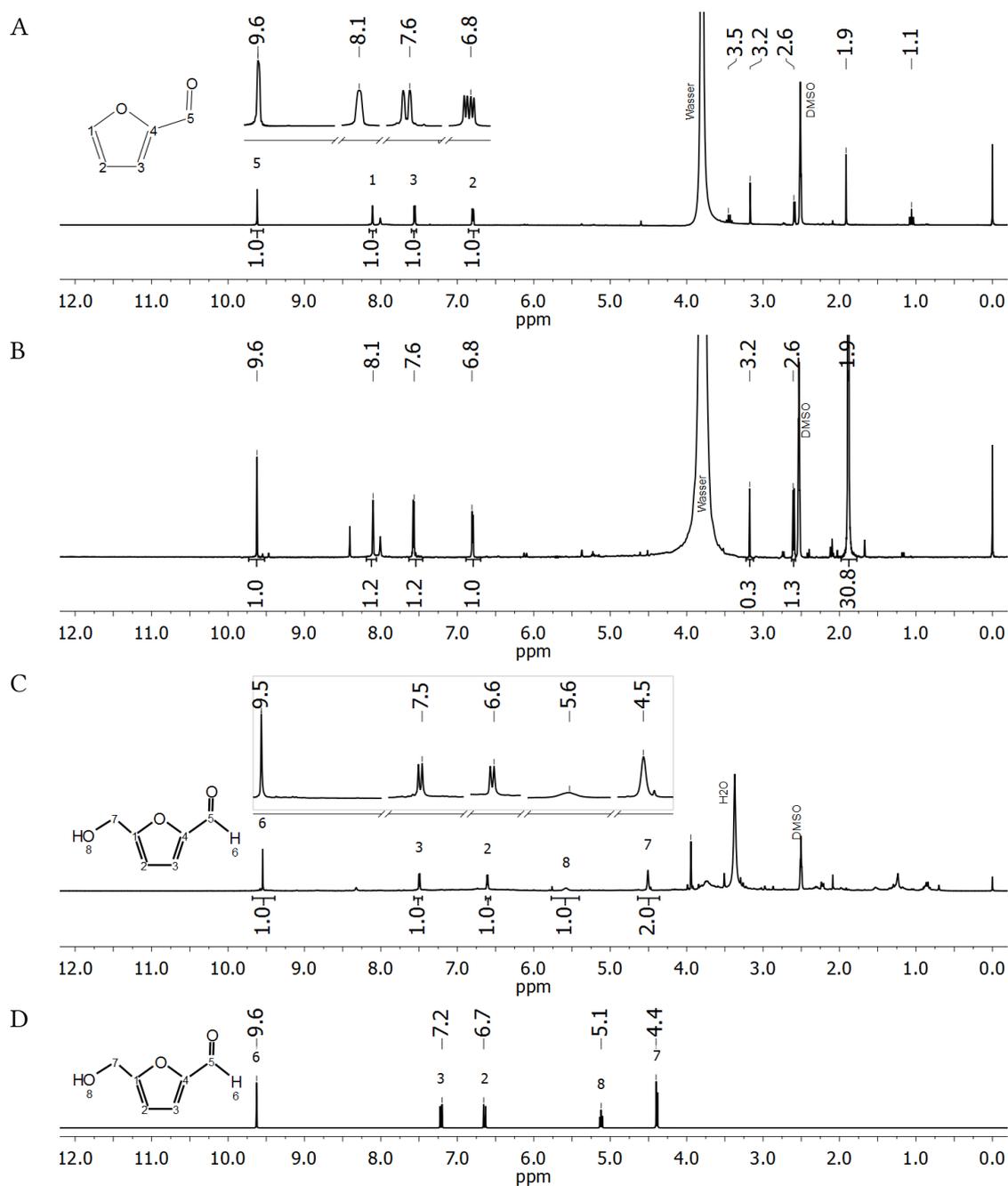


Abbildung 57: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Destillat 1 (A), Destillat 2 (B), Extrakt (C) aus 5.5.4 in DMSO-d<sub>6</sub>; Berechnetes Spektrum von Hydroxymethylfurfural (D)  
 Produktbezeichnungen A, B: H-Me(U)-BMImCl/AlCl<sub>3</sub>(Dest.); C: H-Me(U)-BMImCl/AlCl<sub>3</sub>(L)-DCM(L)

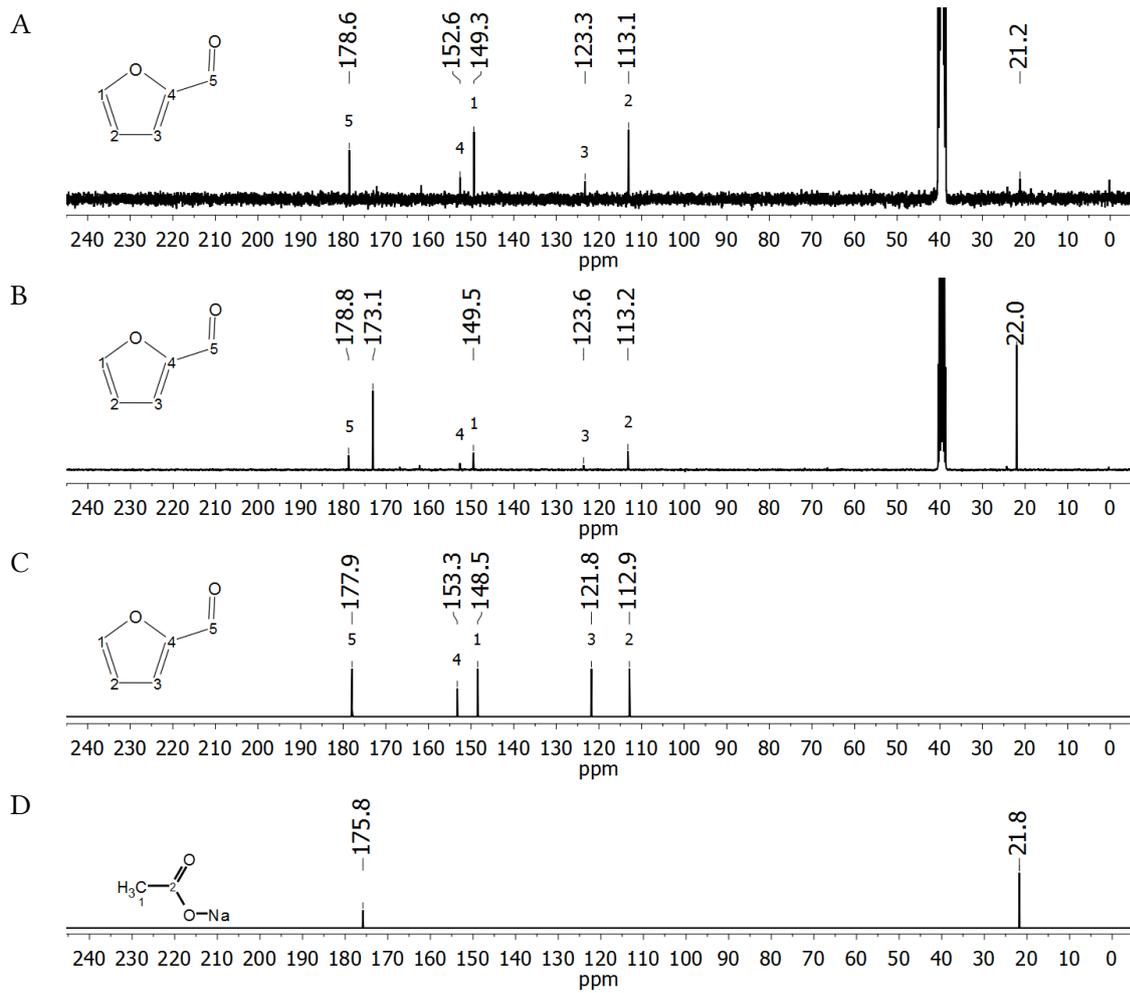


Abbildung 58:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Destillat 1 (A), Destillat 2 (B) aus Kap. 5.5.4, DMSO- $d_6$ ; berechnete  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Furfural (C) und Natriumacetat (D), MestReNova, Version: 9.1.0-14011

**BMImCl / AlCl<sub>3</sub>, Reaktionszeit 2, 3, 4 Stunden: Extrakte mit Ethylacetat und THF**

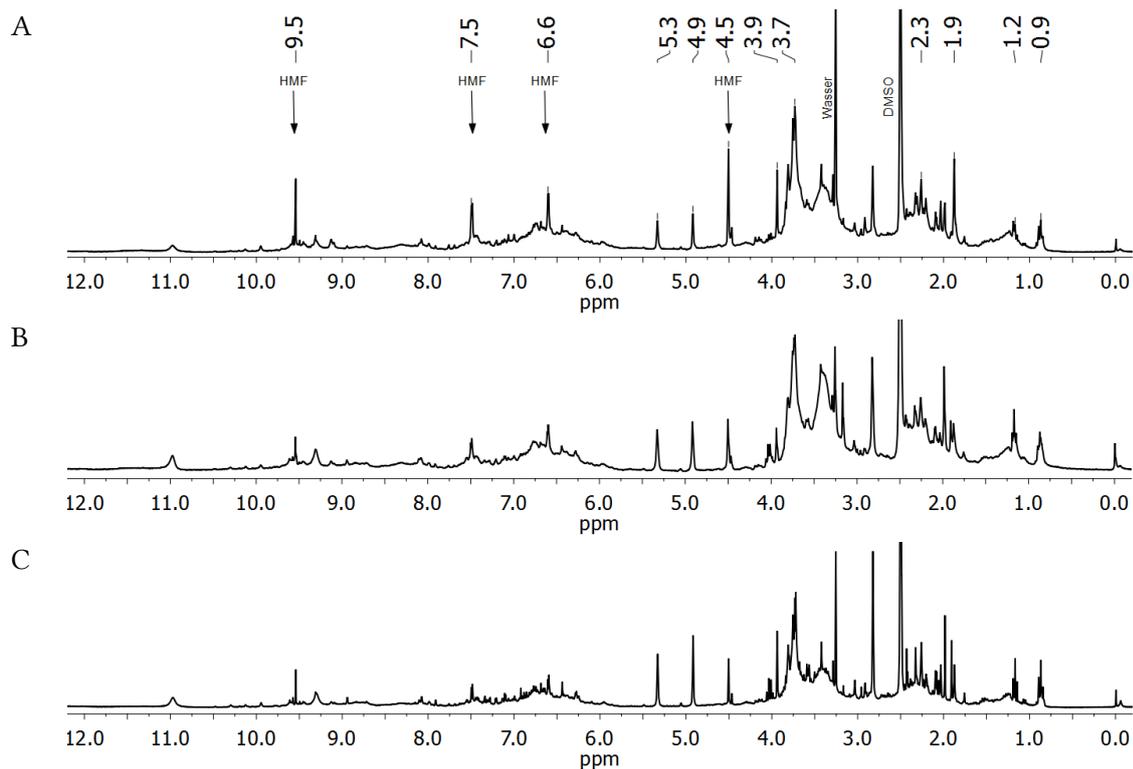


Abbildung 59: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von H-Me(U)-BMImCl/AlCl<sub>3</sub>(L)-W(L)-EE(L), in DMSO-d<sub>6</sub>  
Reaktionszeiten in BMImCl/AlCl<sub>3</sub>: 2h (A), 3h (B), 4h (C)

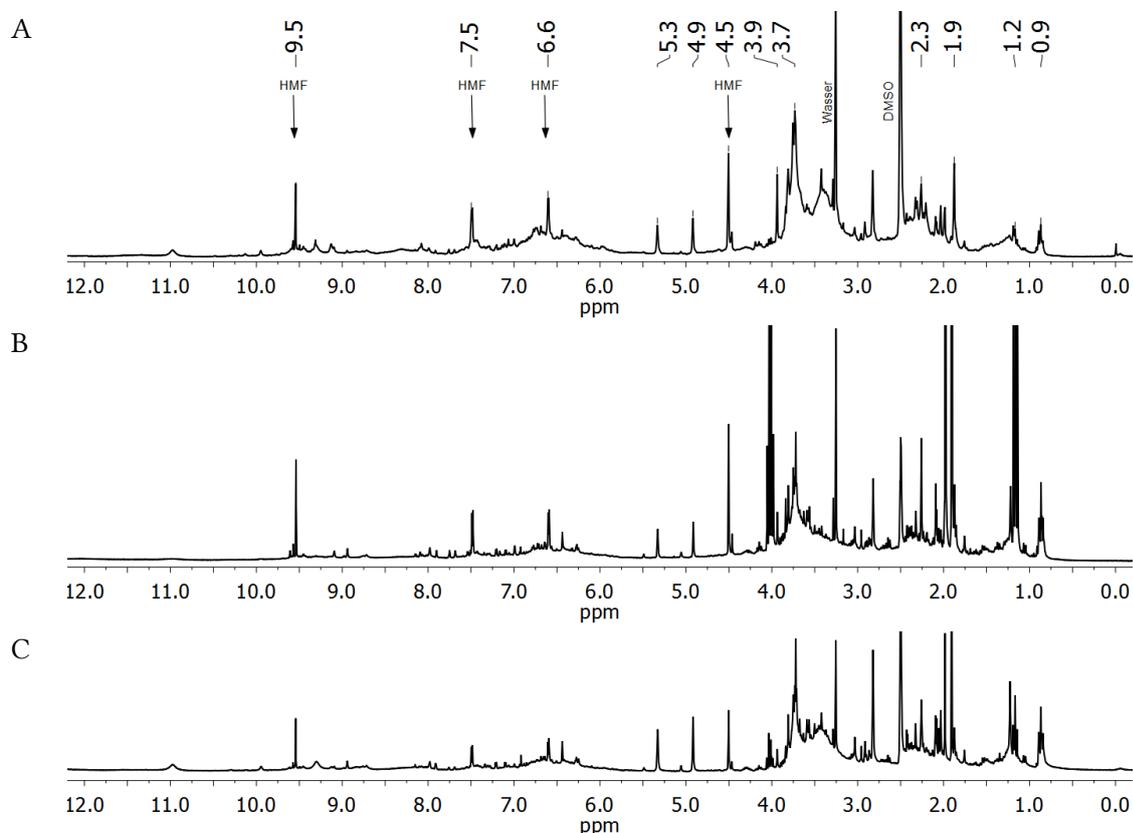


Abbildung 60: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von H-Me(U)-BMImCl/AlCl<sub>3</sub>(L)-W(L)-EE(U)-THF(L), in DMSO-d<sub>6</sub>  
Reaktionszeiten in BMImCl/AlCl<sub>3</sub>: 2h (A), 3h (B), 4h (C)

## Blindversuche IL120(L)-W(L)-EE(L)

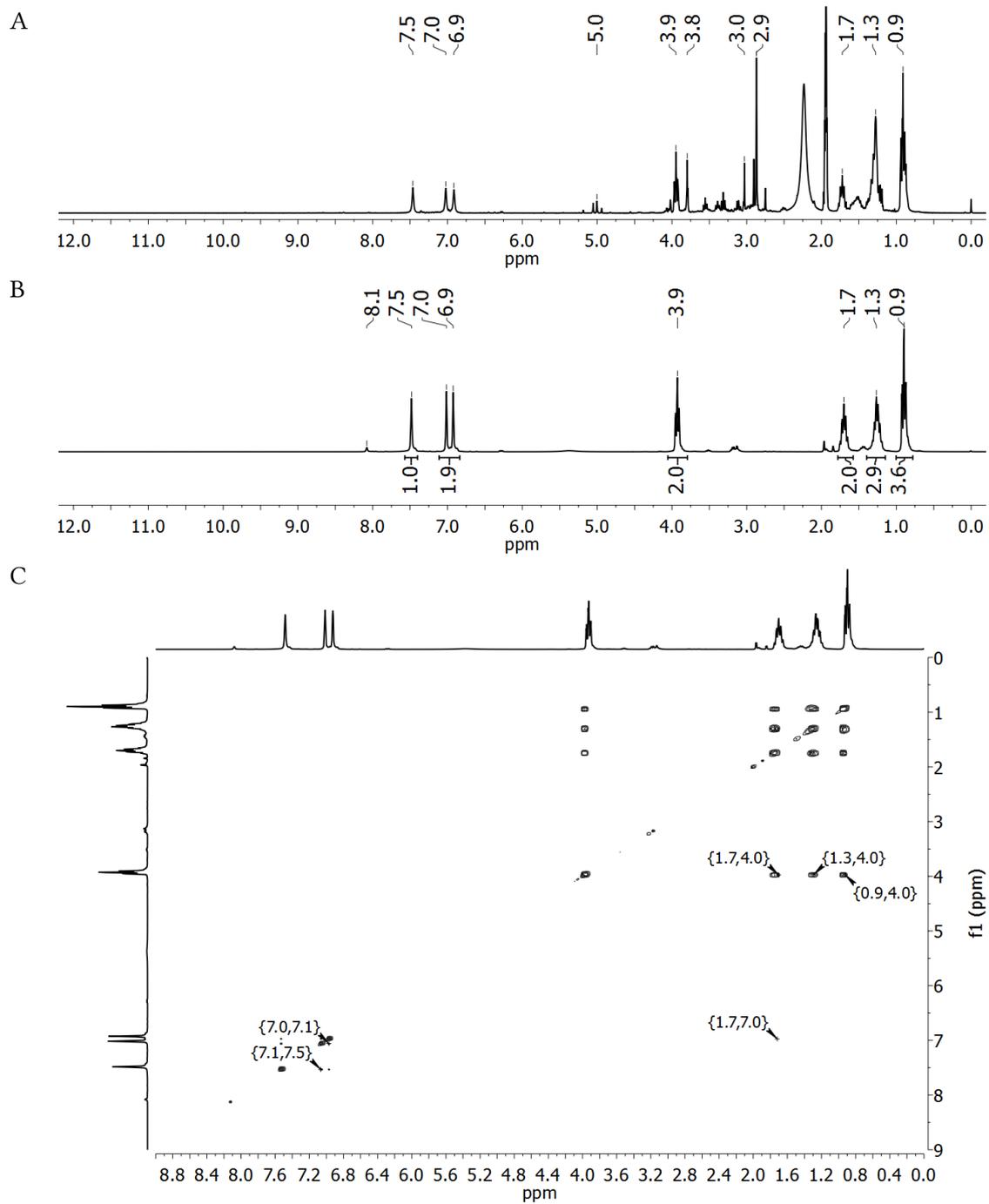


Abbildung 61:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Blindversuche BMImCl120-W(L)-EE(L) (A) und BMImAcO120-W(L)-EE(L) (B), TOCSY-NMR-Spektrum des Blindversuchs BMImAcO120-W(L)-EE(L), in Acetonitril- $d_3$

## H-Me(U)-IL160(L)-W(L)-EE(L)

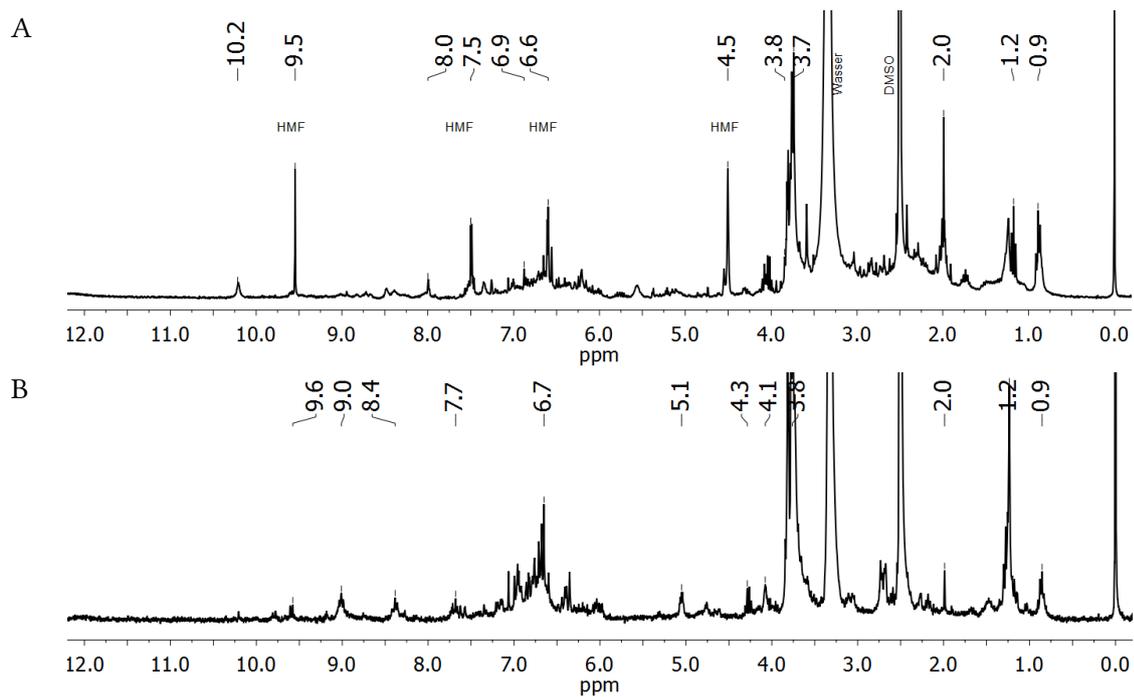


Abbildung 62: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Ethylacetat-Extrakte in DMSO-d<sub>6</sub>:

(A): H-Me(U)-BMImCl160°C(L)-W(L)-EE(L): Signale des HMF bei 9,55; 7,5; 6,6; 4,5 ppm

(B): H-Me(U)-EMImTsO160°C(L)-W(L)-EE(L): keine Signale des HMF

## R-Me(U)-BMImAcO(L)-W(U)-NaOH(L)-HCl(U)-Ex(L)

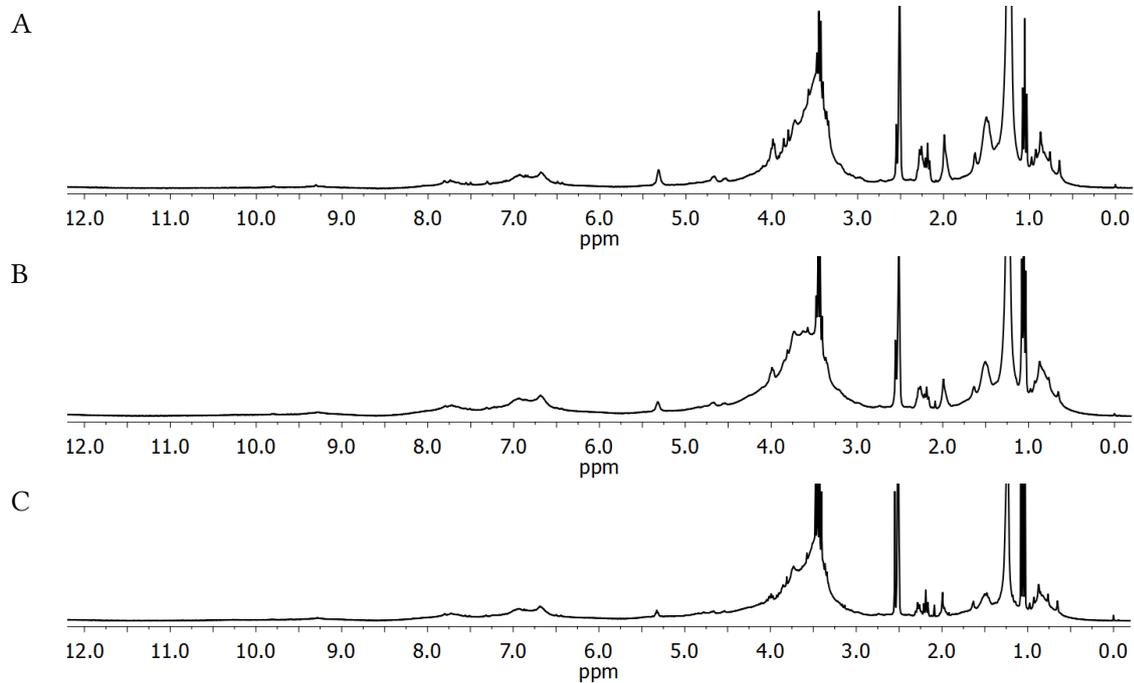


Abbildung 63: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von R-Me(U)-BMImAcO(L)-W(U)-NaOH(L)-HCl(U)-Ex(L) in DMSO-d<sub>6</sub>.

A: Extraktion mit Ethanol 95%ig; B: Extraktion mit Aceton 90%ig; C: Extraktion mit Aceton 50%ig

### H/R-Me(U)-IL(L)-W(U)-NaOH(L)-HCl(U)-Ac(L) (Lignin)

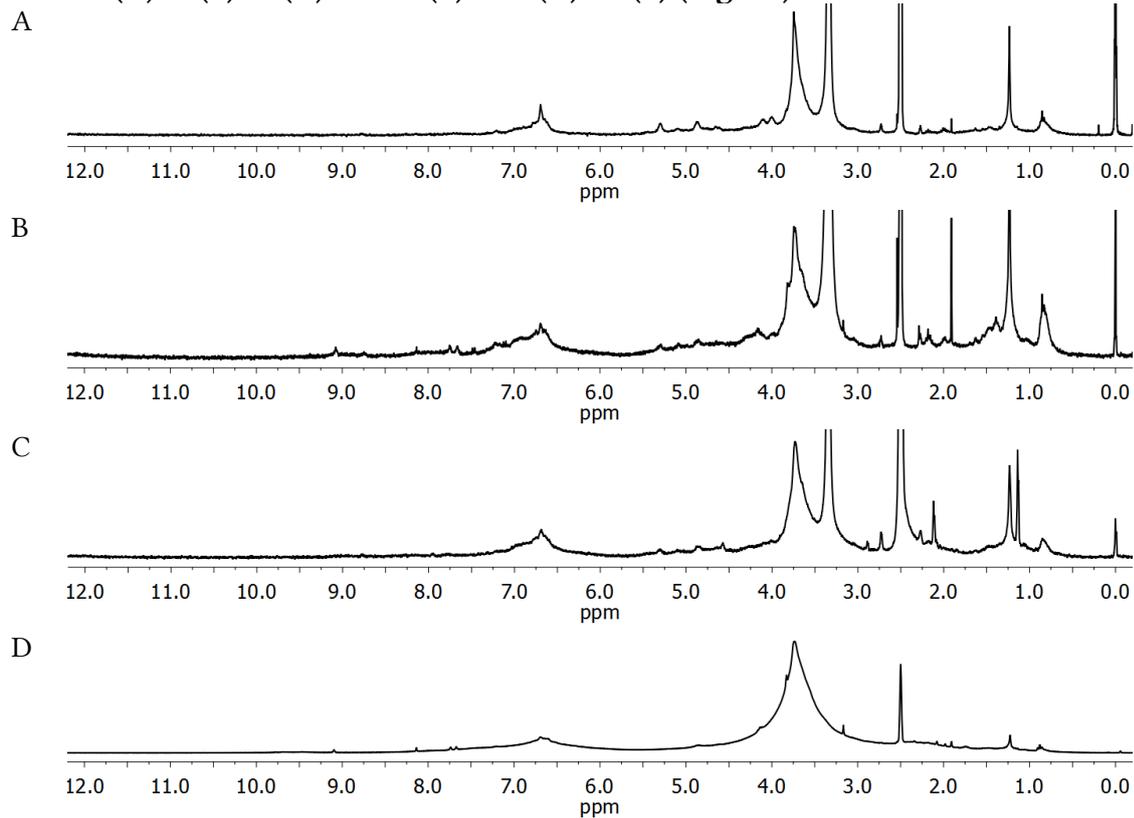


Abbildung 64:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von extrahiertem Lignin aus dem Innenholz in DMSO- $d_6$ , unter Verwendung von BMImAcO, 120 °C (A); EMImTsO, 160 °C (B); EMImMsO, 160 °C (C); BMImCl / AlCl<sub>3</sub>, 120 °C (D)

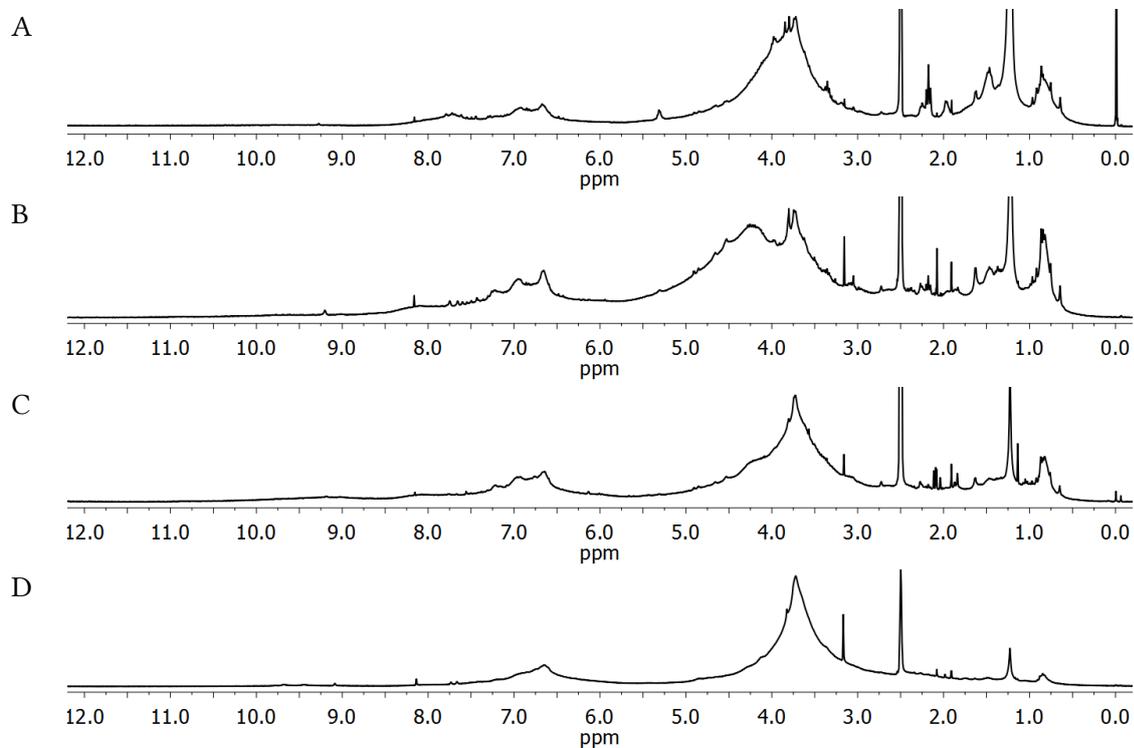


Abbildung 65:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von extrahiertem Lignin aus der Rinde in DMSO- $d_6$ , unter Verwendung von BMImAcO, 120 °C (A); EMImTsO, 160 °C (B); EMImMsO, 160 °C (C); BMImCl / AlCl<sub>3</sub>, 120 °C (D)

## Acetyliertes Lignin

(H/R-Me(U)-IL(L)-W(U)-NaOH(L)-HCl(U)-Ac(L)-Acetyliert)

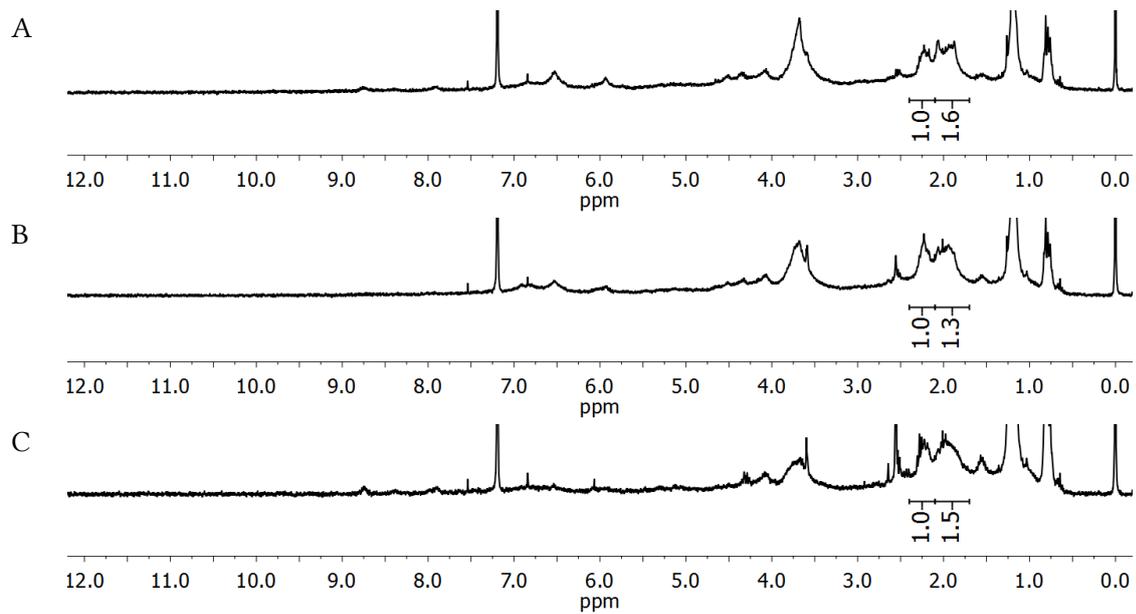


Abbildung 66:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des acetylierten Lignins aus Holz aus Versuchen mit BMImAcO (A), EMImMsO, 160 °C (B) und EMImTsO, 160 °C (C) in  $\text{CDCl}_3$

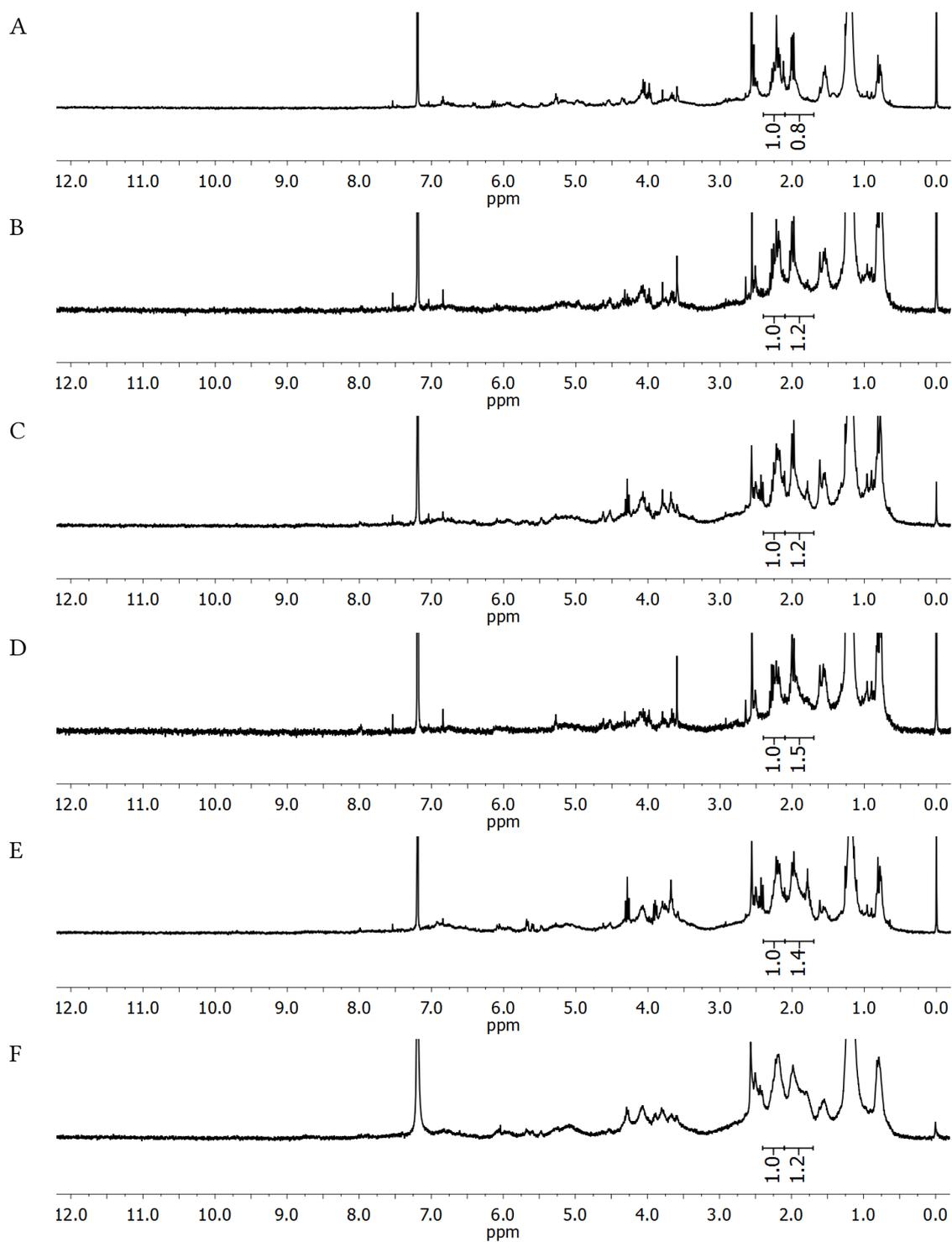


Abbildung 67: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des acetylierten Lignins aus Holz aus Versuchen mit BMImAcO, 120 °C (A); BMImCl, 120 °C (B); EMImMsO, 120 °C (C); EMImTsO, 120 °C (D) EMImMsO, 160 °C (E); EMImTsO, 160 °C (F) in CDCl<sub>3</sub>

### 7.1.3 Versuche mit dem in Methanol löslichen Extrakt der Rinde R-Me(L)

#### 7.1.3.1 Lösungsmittelscreening

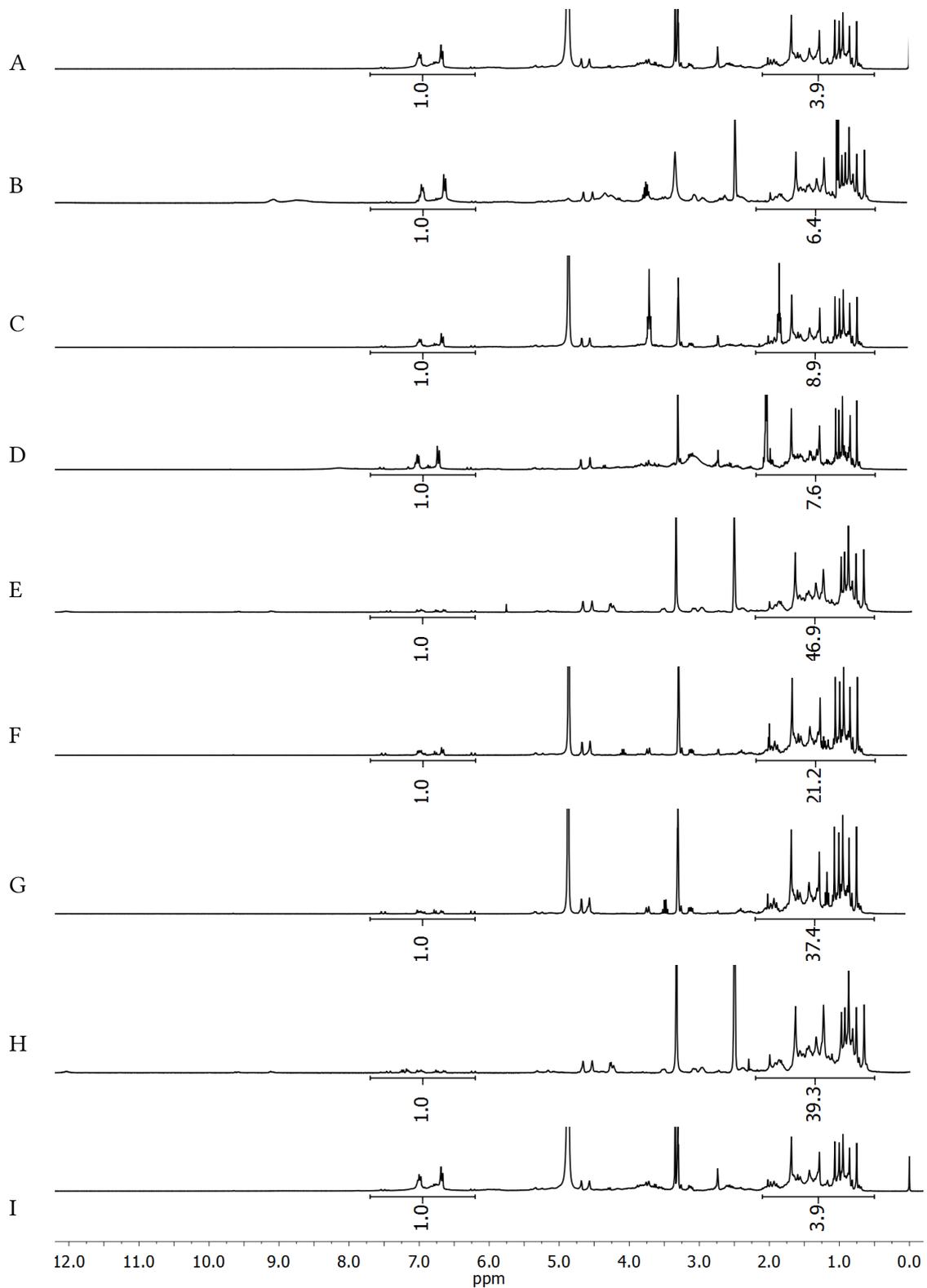


Abbildung 68: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren vom löslichen Anteil von R-Me(L)-DEE(L) in Methanol (A); 2-Propanol (B); THF (C); Aceton (D); Ethylacetat (E); Methylenchlorid (F); Diethylether (G); Toluol (H); Hexan (I), in DMSO-d<sub>6</sub>

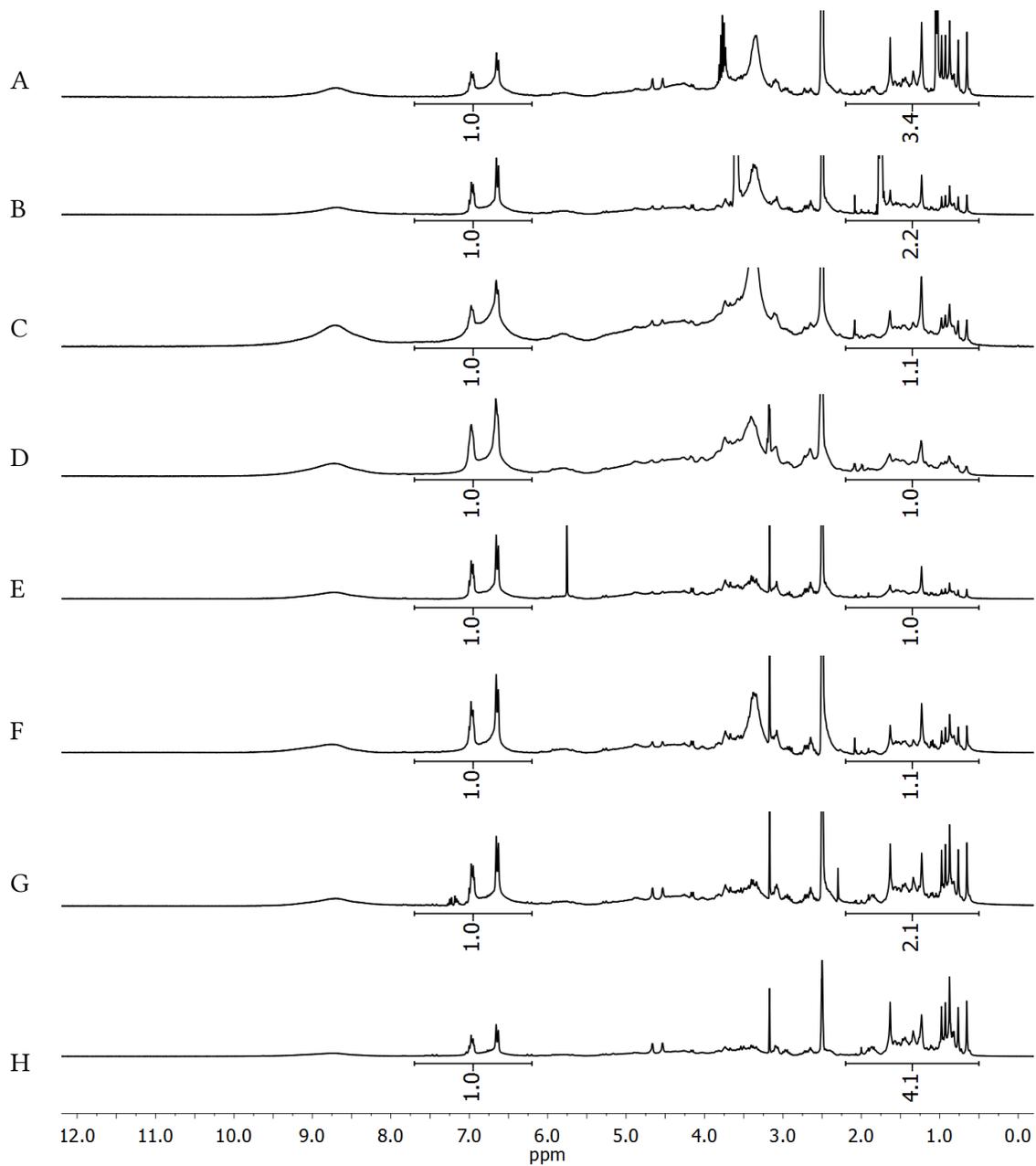


Abbildung 69:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren vom unlöslichen Anteil von R-Me(L)-DEE(L) in 2-Propanol (A); THF (B); Aceton (C); Ethylacetat (D); Methylenchlorid (E); Diethylether (F); Toluol (G); Hexan (H), in DMSO- $d_6$

7.1.3.2 Die in Diethylether unlösliche Fraktion R-Me(L)-DEE(U)

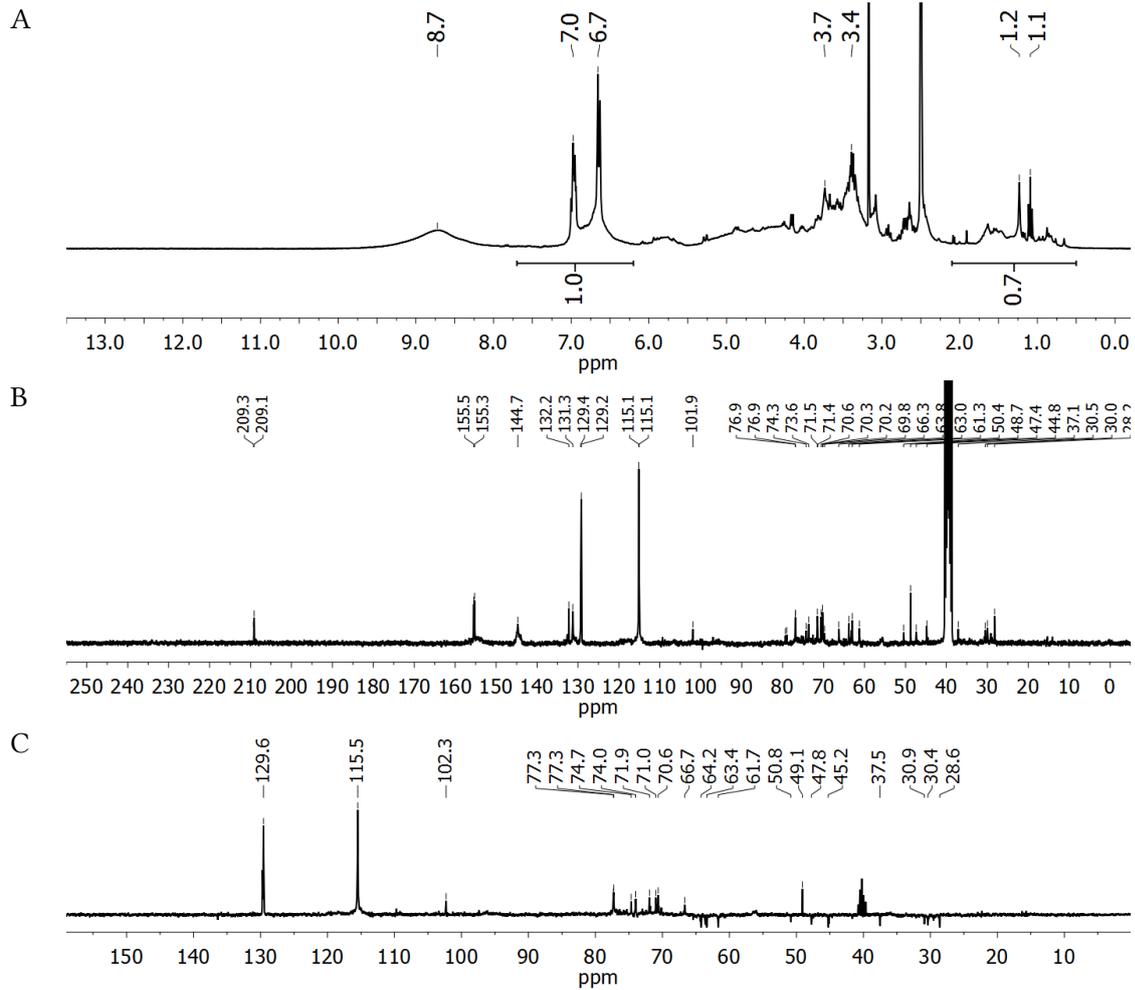


Abbildung 70:  $^1\text{H}$ - (A),  $^{13}\text{C}$ - (B) und DEPT- (C) NMR-Spektrum der in Diethylether unlöslichen Fraktionen der Rinde R-Me(L)-DEE(U), in DMSO- $d_6$

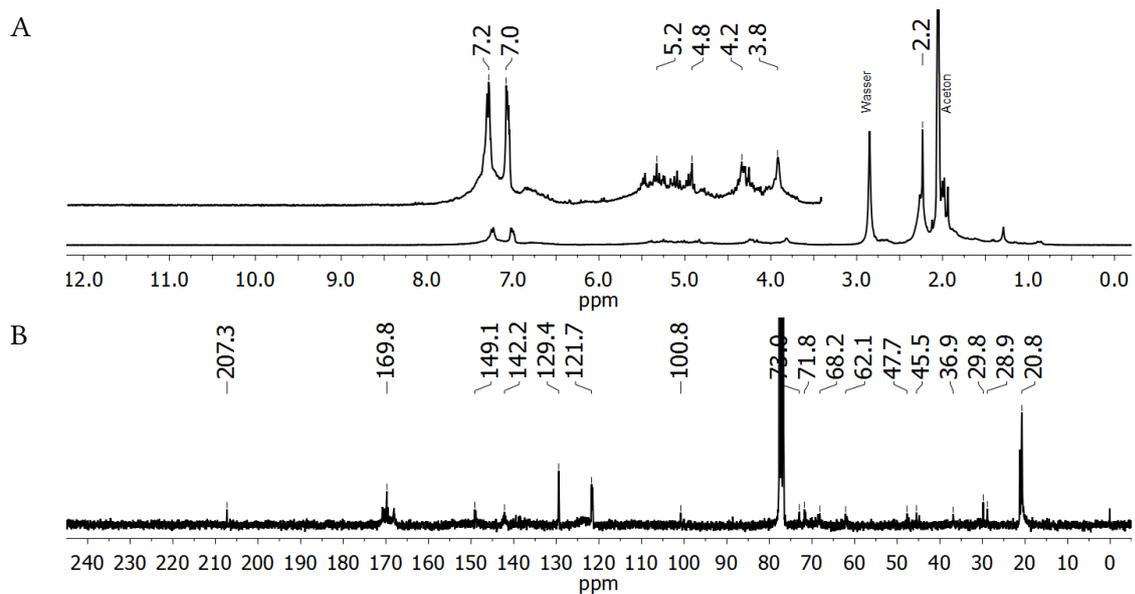


Abbildung 71:  $^1\text{H}$ - (A) und  $^{13}\text{C}$ - (B) NMR-Spektrum der in Methanol löslichen und in Diethylether unlöslichen Bestandteile der Rinde R-Me(L)-DEE(U) nach Acetylierung, in Aceton- $d_6$

### 7.1.3.3 Die in Diethylether lösliche Fraktion R-Me(L)-DEE(L)

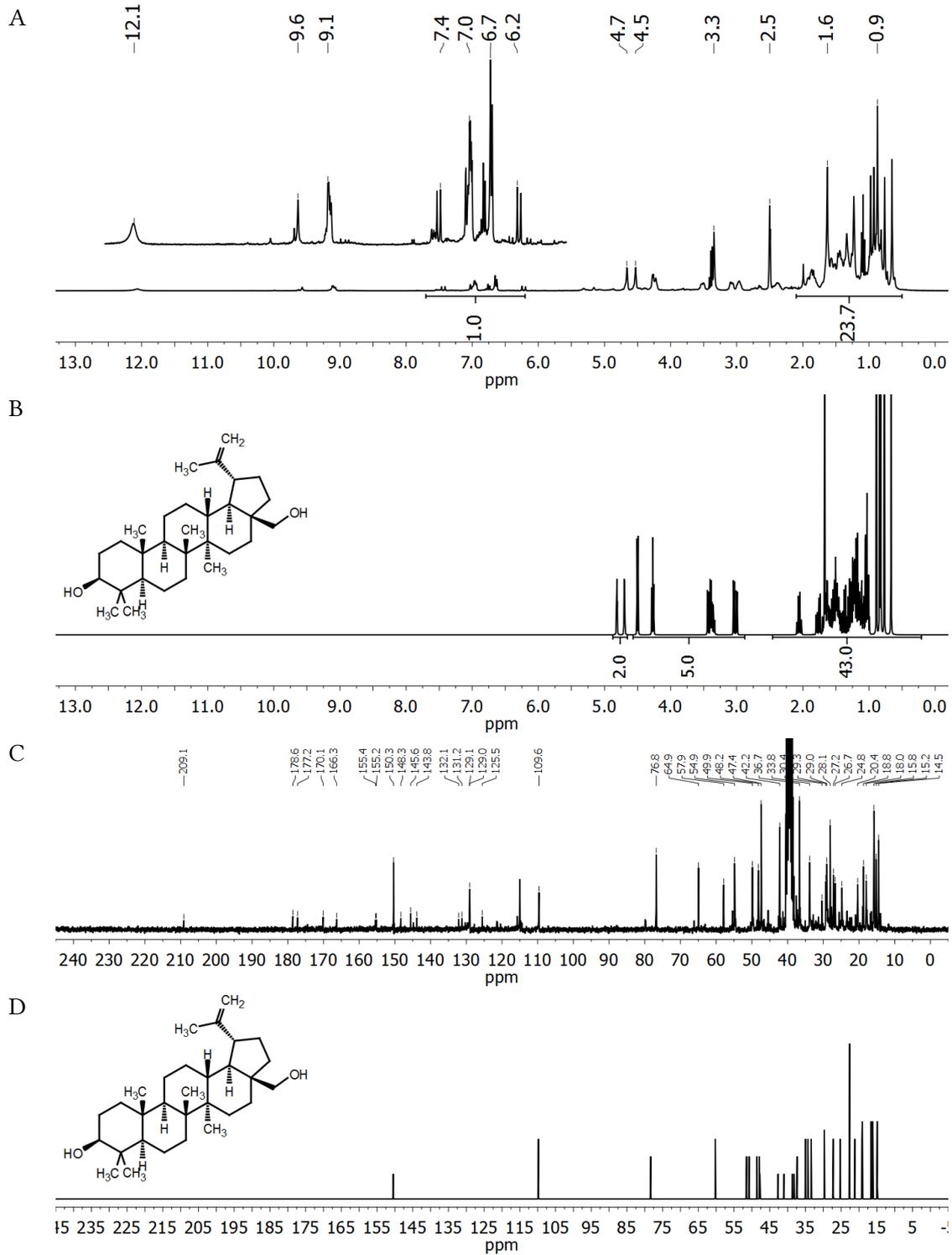


Abbildung 72:  $^1\text{H}$ - (A),  $^{13}\text{C}$ - (C) NMR-Spektrum der in Diethylether unlöslichen Fraktionen der Rinde R-Me(L)-DEE(U), in DMSO- $d_6$ ; berechnete  $^1\text{H}$ - (B) und  $^{13}\text{C}$ - (D) NMR-Spektren von Betulin, MestReNova, Version: 9.1.0-14011

### 7.1.3.4 Weg 1: Säulenchromatographische Trennung von R-Me(L)-DEE(L)

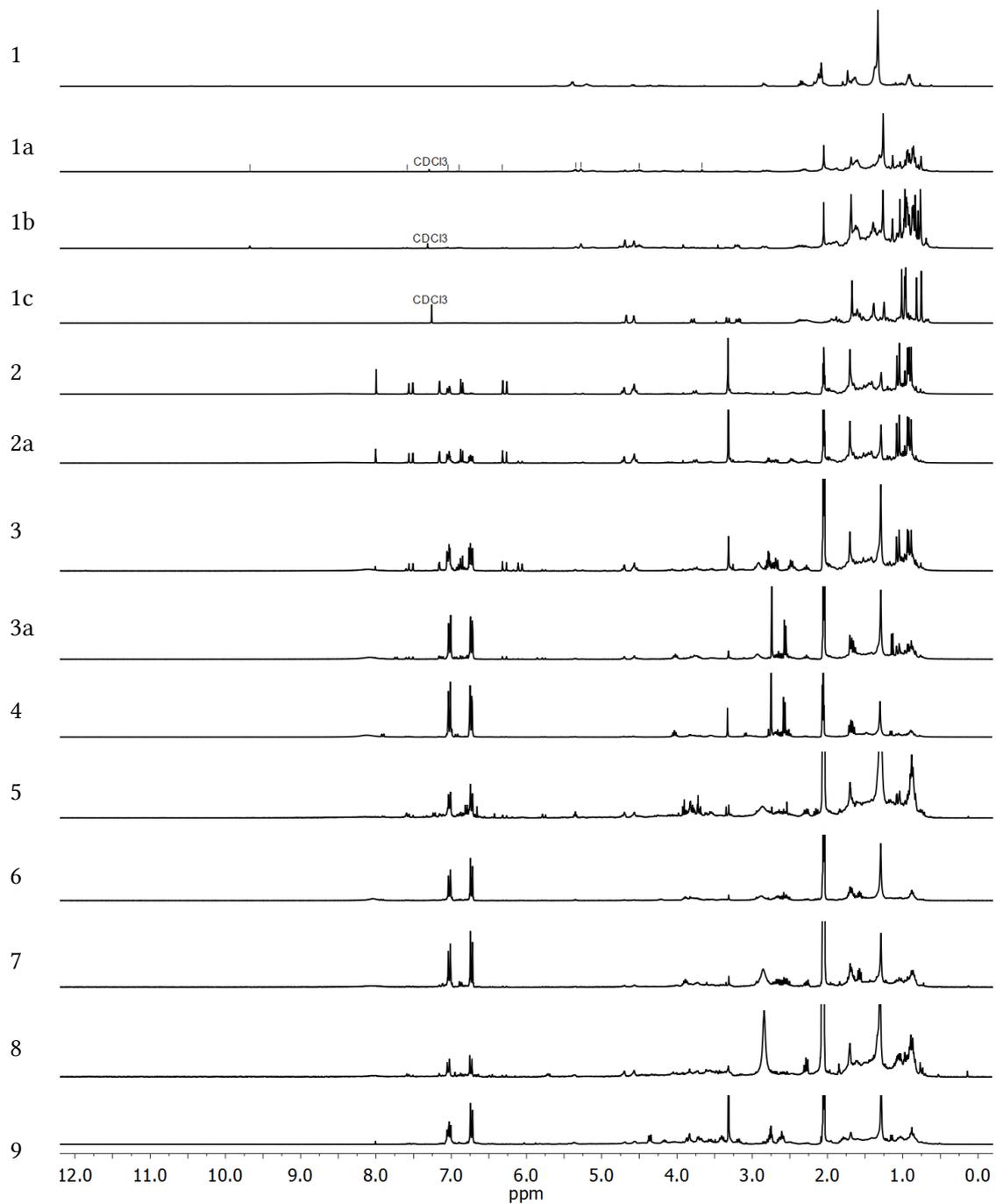


Abbildung 73: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der vereinten Säulenfraktionen R-Me(L)-DEE(L)-S1 bis -S9 (1-9), Fraktionen 1 bis 1c in CDCl<sub>3</sub>; Fraktionen 2 bis 9 in Aceton-d<sub>6</sub>

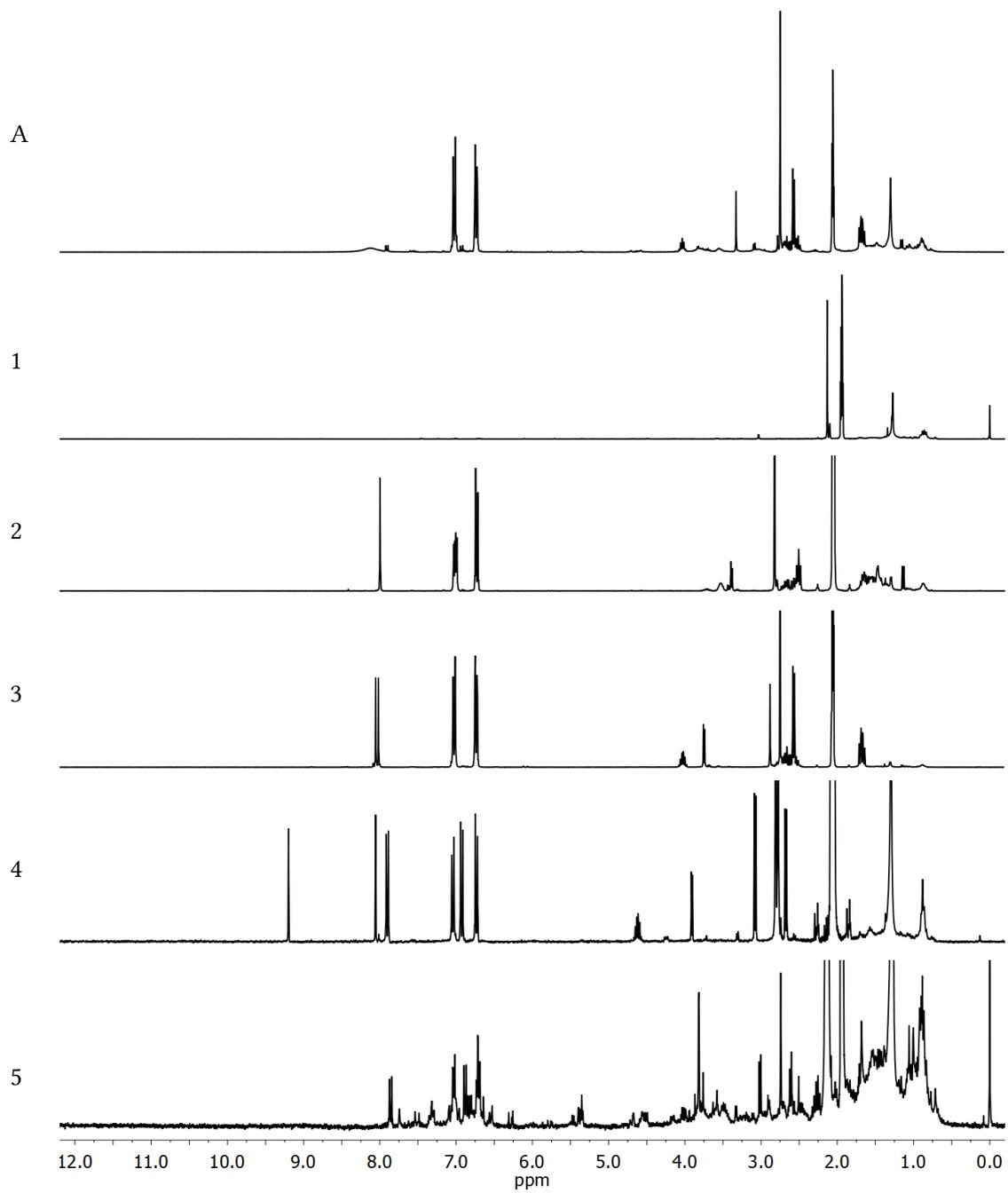
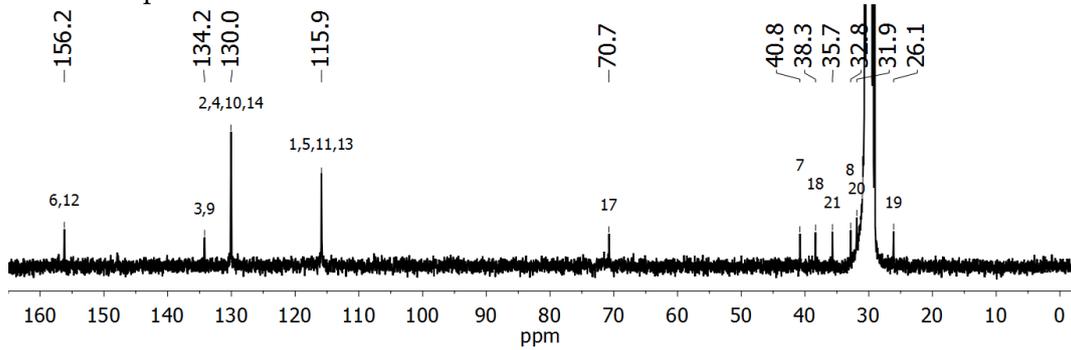


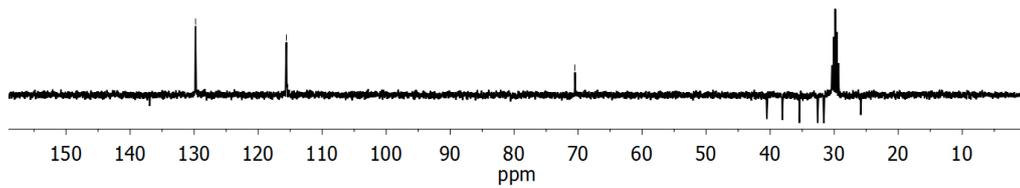
Abbildung 74: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Ausgangsmaterials R-Me(L)-DEE(L)-S4 (A) und der vereinten Säulenfraktionen R-Me(L)-DEE(L)-S4-S1 bis S5 (1-5), in Aceton-d<sub>6</sub>

## NMR-Spektren von R-Me(L)-DEE(L)-S4-S2

### A $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum



### B DEPT135-NMR-Spektrum



### C Berechnetes $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum

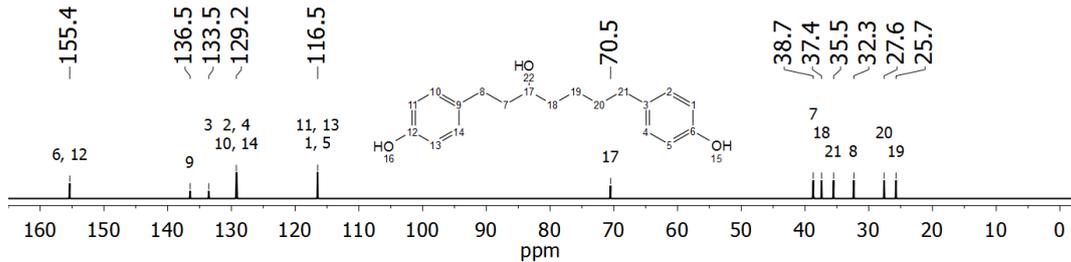
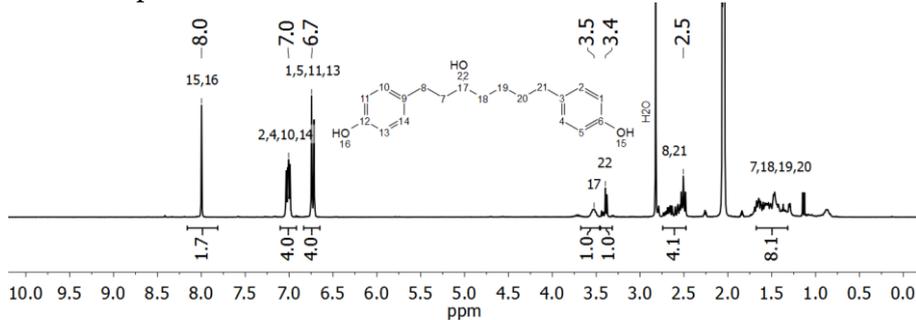


Abbildung 75:  $^{13}\text{C}$ - (A) und DEPT135- (B) NMR-Spektrum von R-Me(L)-DEE(L)-S4-S2 in Aceton-d<sub>6</sub>; berechnetes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 1,7-Bis(4-Hydroxyphenyl)heptan-3-ol (C)

### A $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum



### B Berechnetes $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum

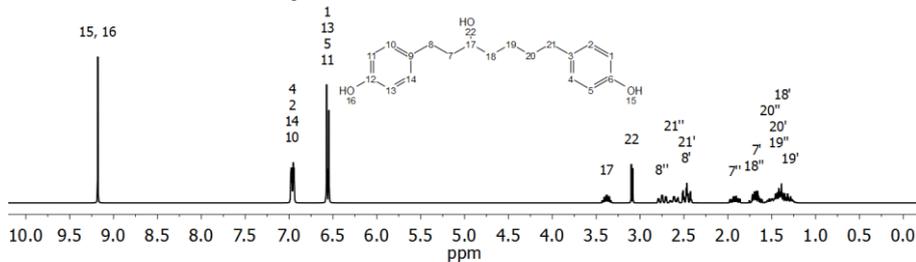


Abbildung 76:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von R-Me(L)-DEE(L)-S4-S2 in Aceton-d<sub>6</sub>

# NMR-Spektren von R-Me(L)-DEE(L)-S4-S3

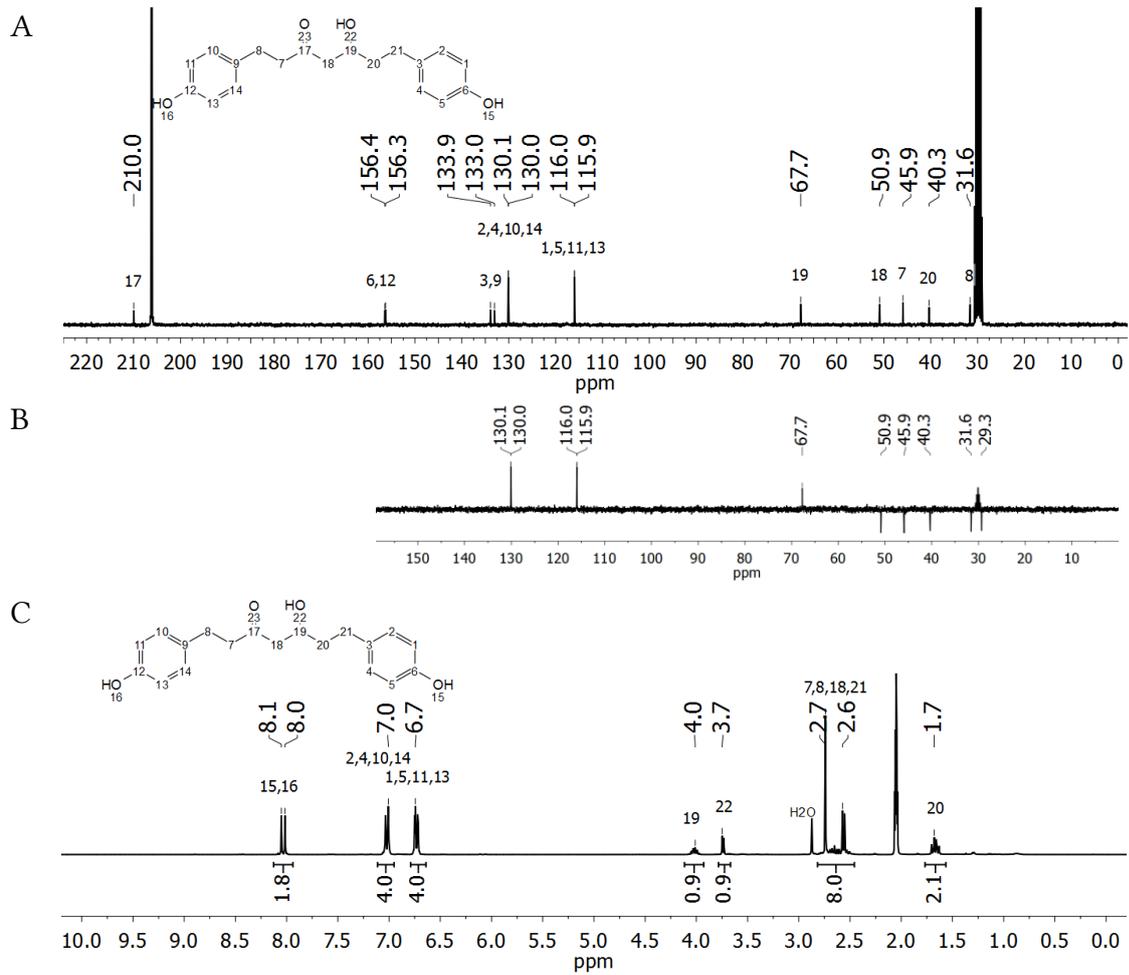


Abbildung 77: <sup>13</sup>C- (A), DEPT135- (B) und <sup>1</sup>H- (C) NMR Spektrum von R-Me(L)-DEE(L)-S4-S3, in Aceton-d<sub>6</sub>

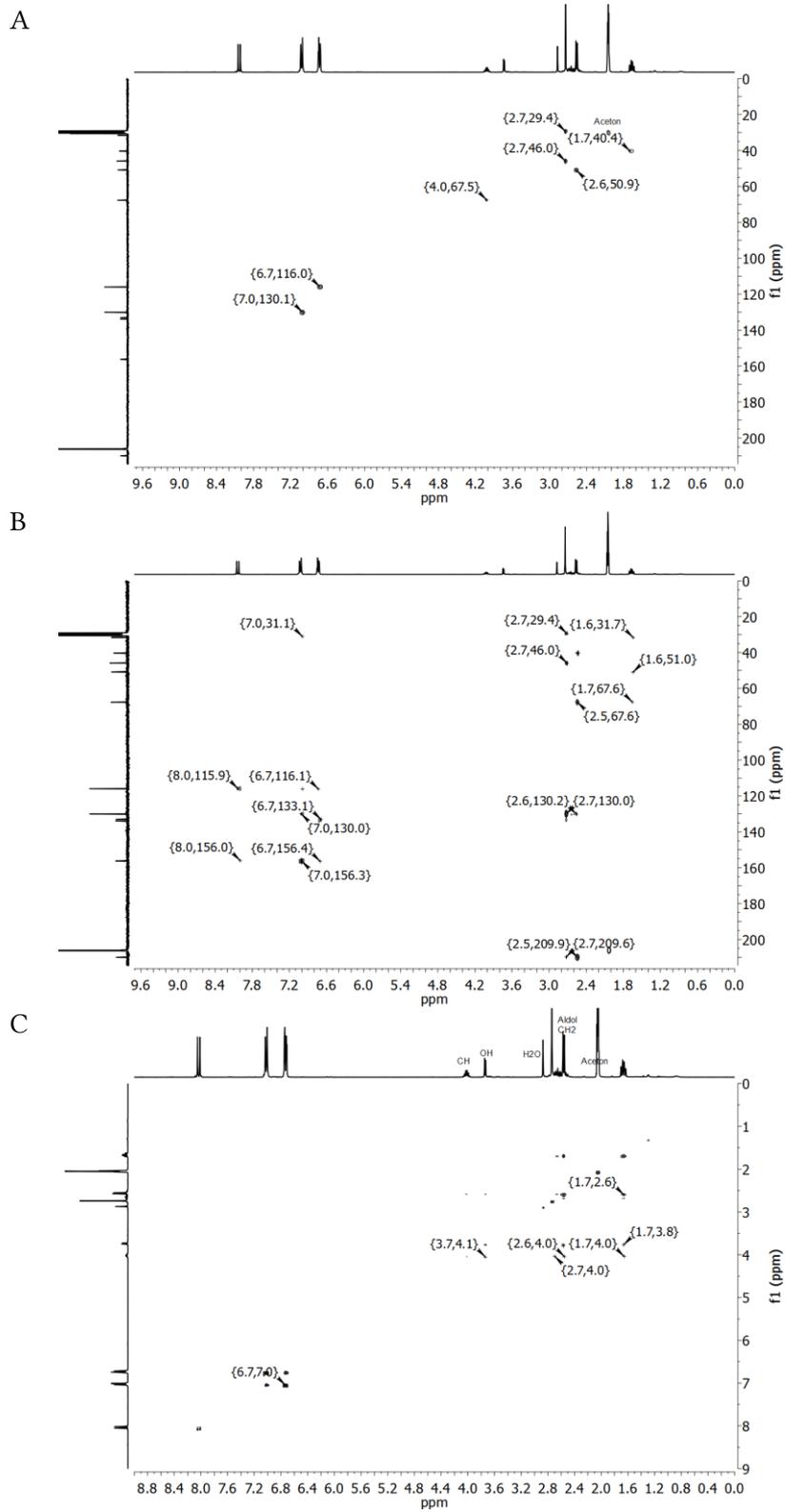


Abbildung 78: HSQC- (A), HMBC- (B), TOCSY- (C) NMR Spektrum von R-Me(L)-DEE(L)-S4-S3, in Aceton-d<sub>6</sub>

7.1.3.5 Weg 2: Extraktion von R-Me(L)-DEE(L) mit Wasser

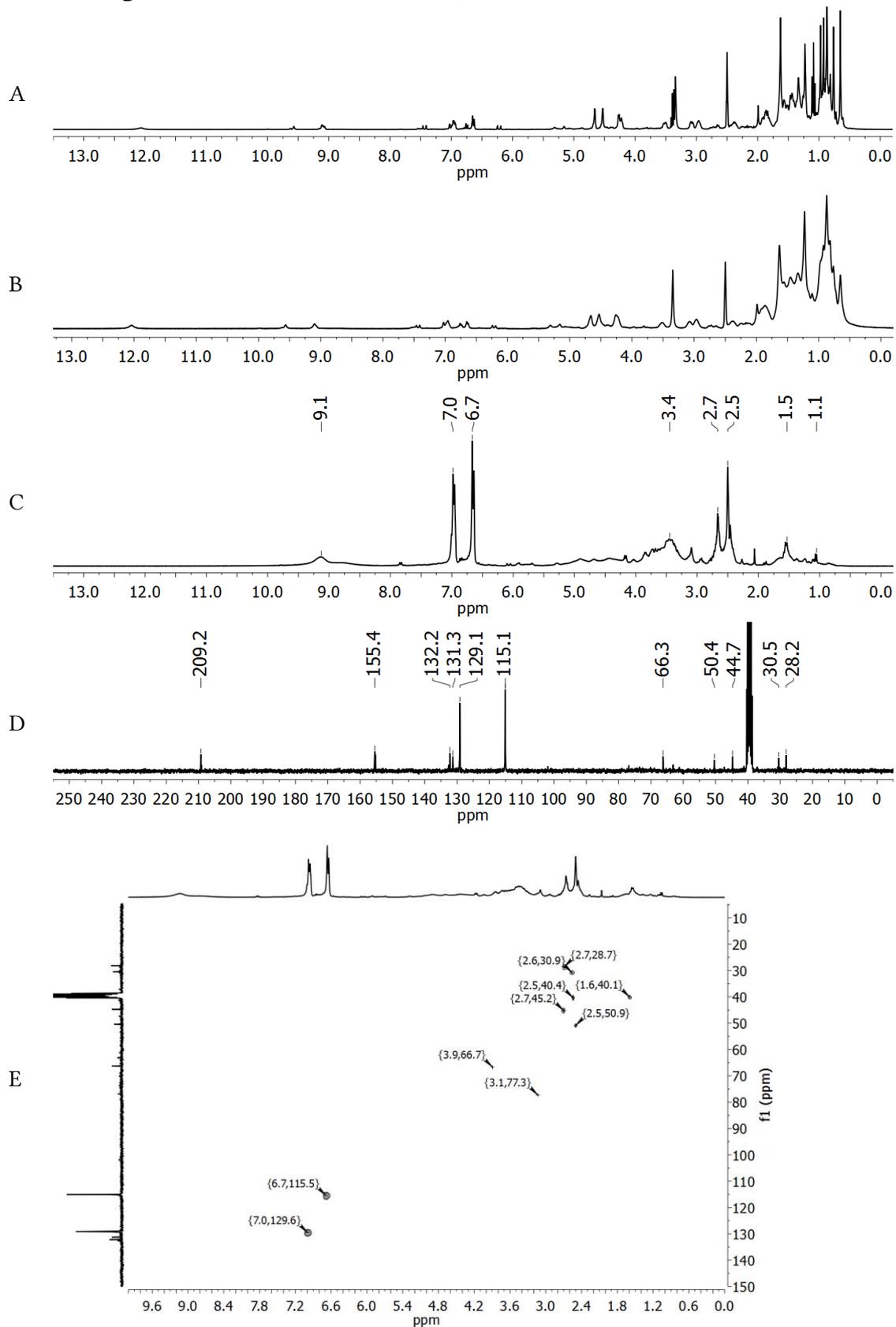


Abbildung 79:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vom Ausgangsmaterial R-Me(L)-DEE(L) (A), des Rückstandes nach Extraktion mit Wasser R-Me(L)-DEE(L)-W(U) (B), des Extraktes R-Me(L)-DEE(L)-W100(L) (C);  $^{13}\text{C}$ - (D) und HSQC- (E) NMR-Spektrum des Extraktes R-Me(L)-DEE(L)-W(L) (D), in DMSO- $d_6$

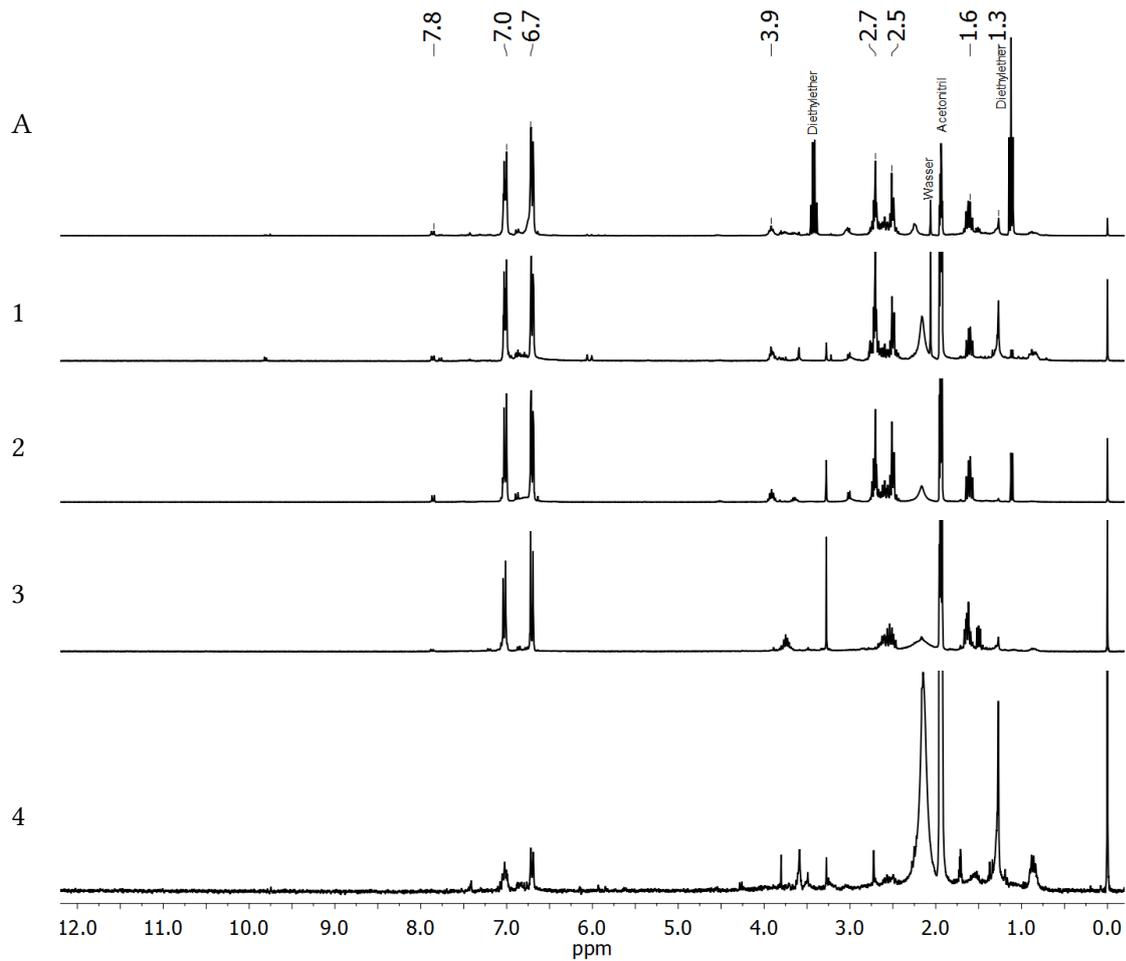


Abbildung 80: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Ausgangsmaterials R-Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L) (A) und der Säulenfraktionen R-Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)-S1 bis S4 (1-4), in Acetonitril-d<sub>3</sub>

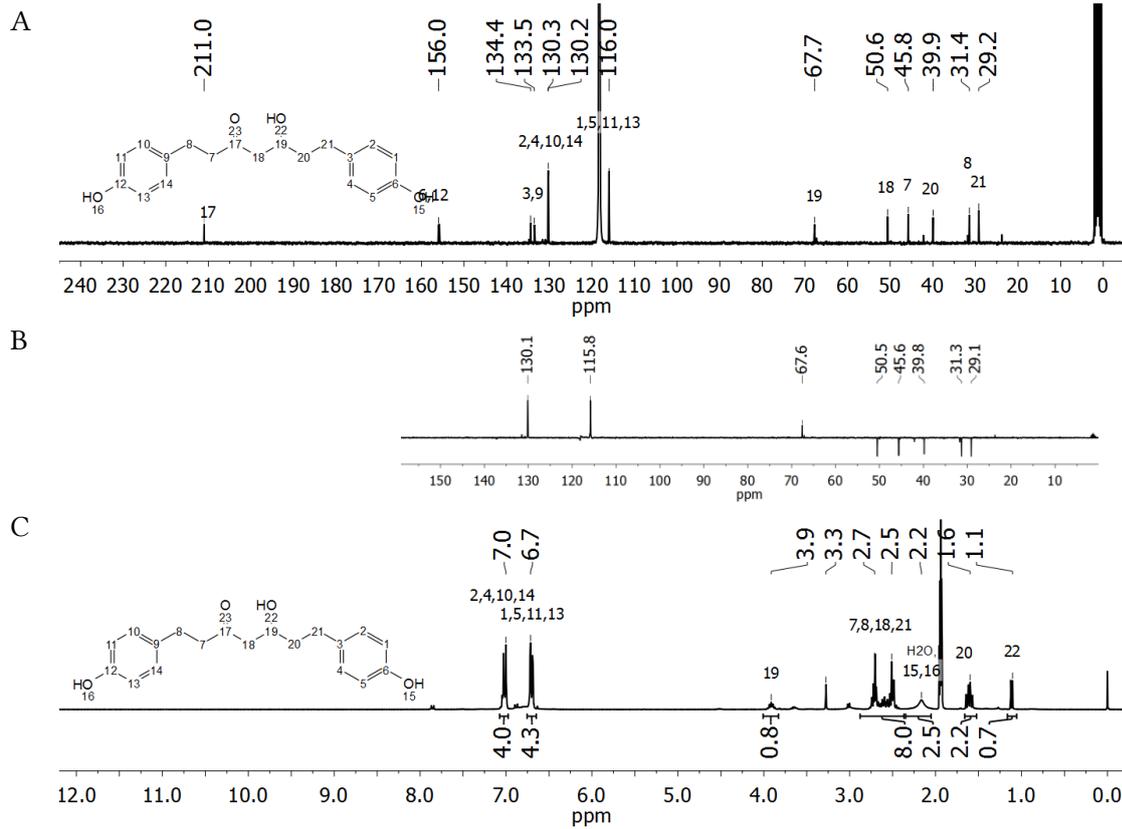


Abbildung 81:  $^{13}\text{C}$ -(A), DEPT135-(B) und  $^1\text{H}$ -(C) NMR-Spektrum von R-Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)-S2 in Acetonitril- $d_3$

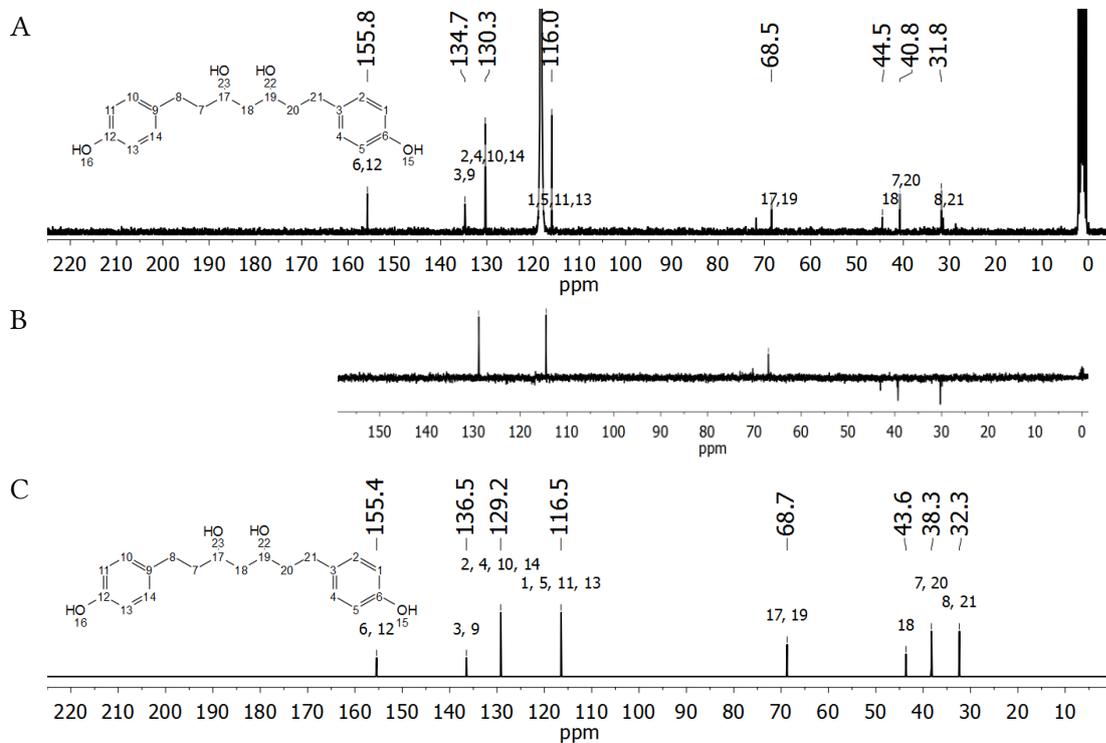


Abbildung 82:  $^{13}\text{C}$ -(A) und DEPT135-(B) NMR-Spektrum von R-Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)-S3 in Acetonitril- $d_3$ ; berechnetes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (C)

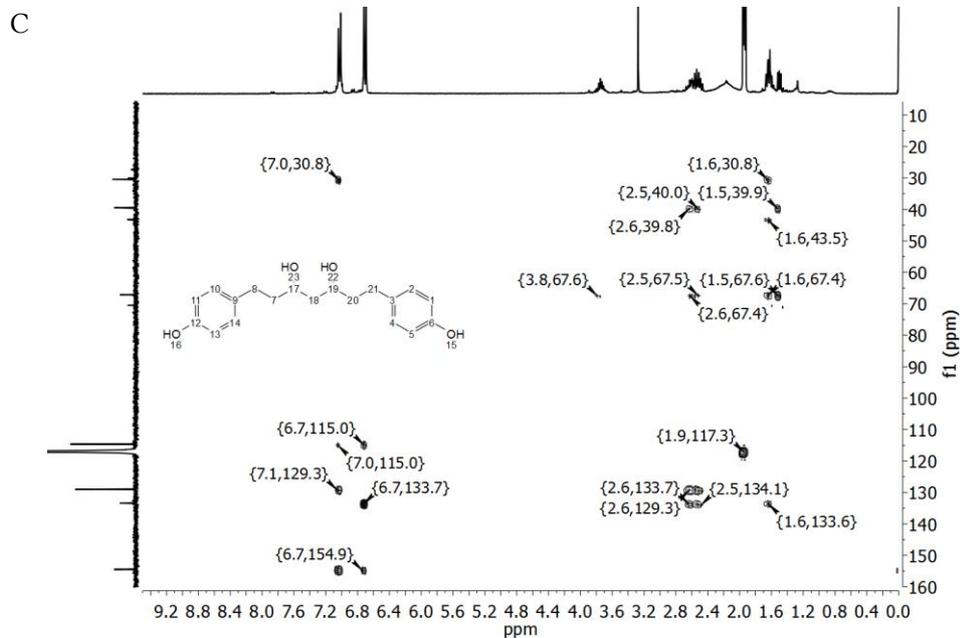
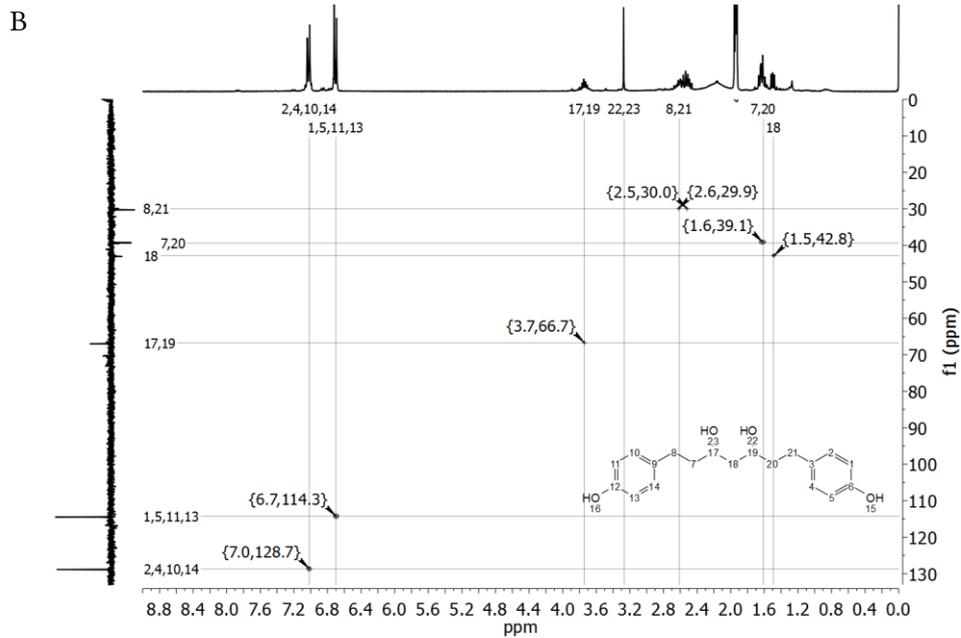
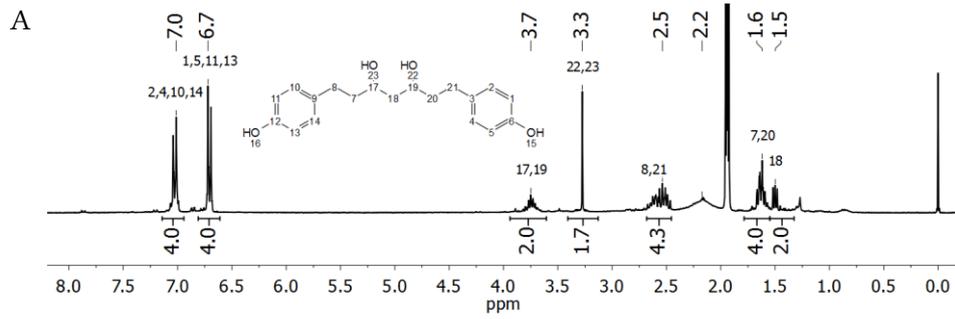


Abbildung 83:  $^1\text{H}$ -(A) und HSQC-(B) und HMBC-(C) NMR-Spektrum von Me(L)-DEE(L)-W100(L)-W(L)-DEE(L)-S3 in Acetonitril- $d_3$

7.1.3.6 Weg 3: Extraktion von R-Me(L)-DEE(U) mit Wasser

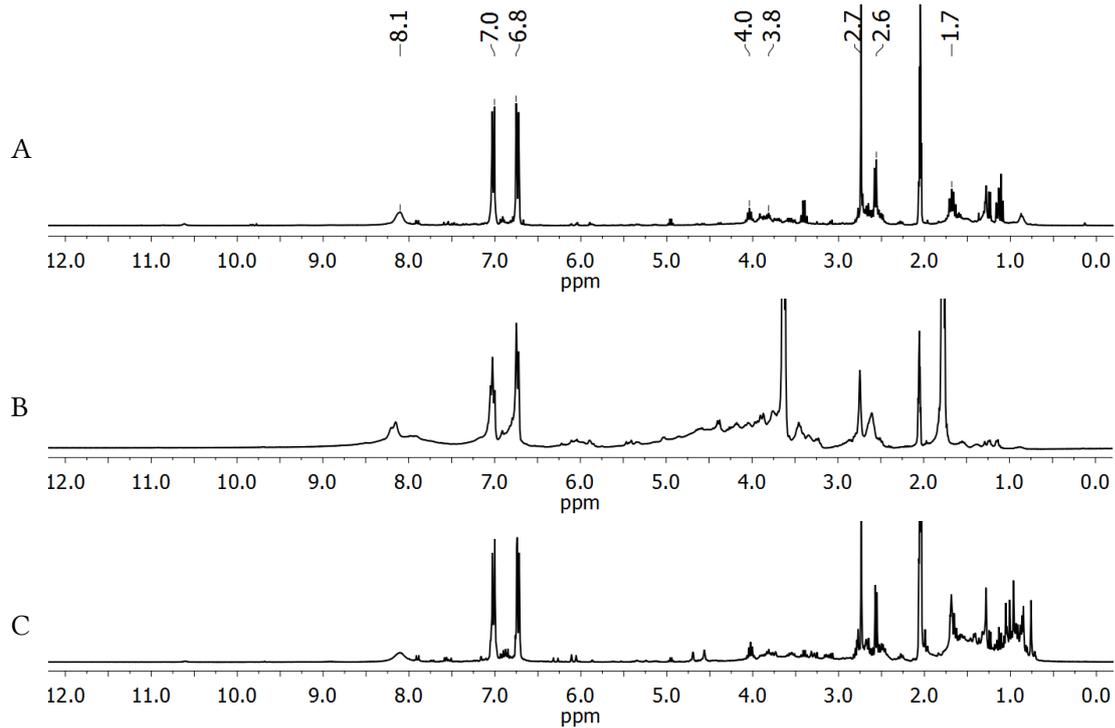


Abbildung 84:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Diethylether-Extraktes (A), des THF-Extraktes (B) und des Rückstandes (C) nach Extraktion von R-Me(L)-DEE(U)-W(L) mit Wasser, in Aceton- $d_6$

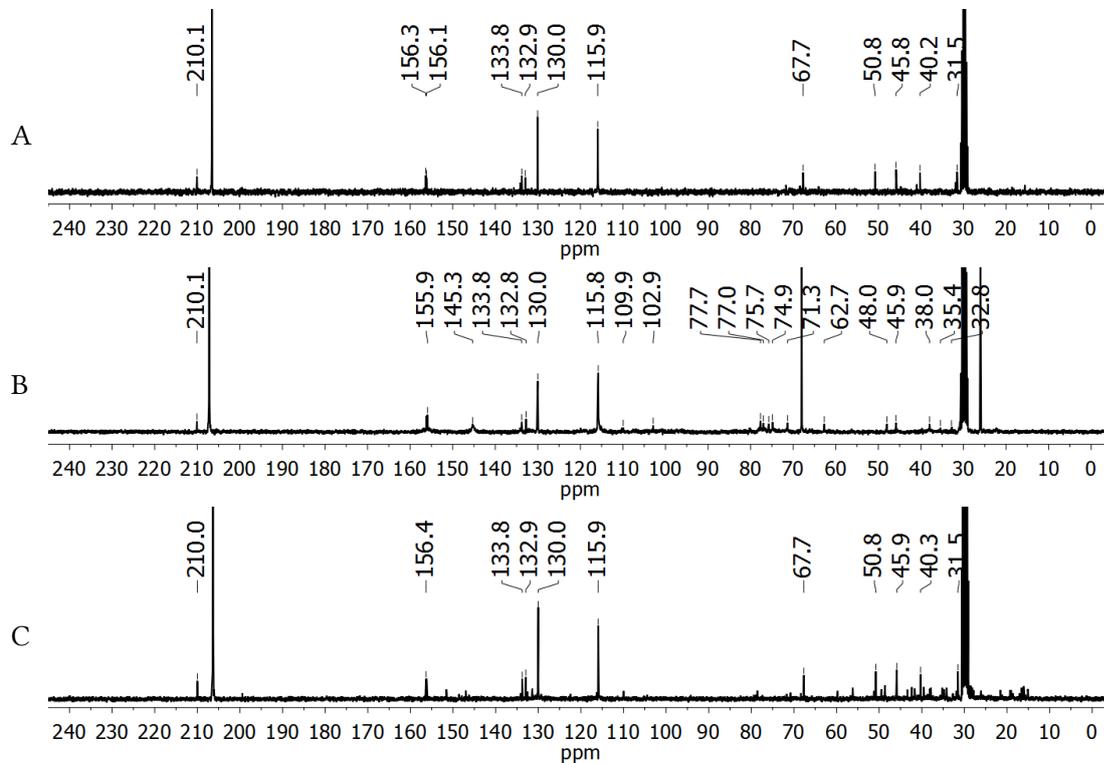


Abbildung 85:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren des Diethylether-Extraktes (A), des THF-Extraktes (B) und des Rückstandes (C) nach Extraktion von R-Me(L)-DEE(U)-W(L) mit Wasser, in Aceton- $d_6$

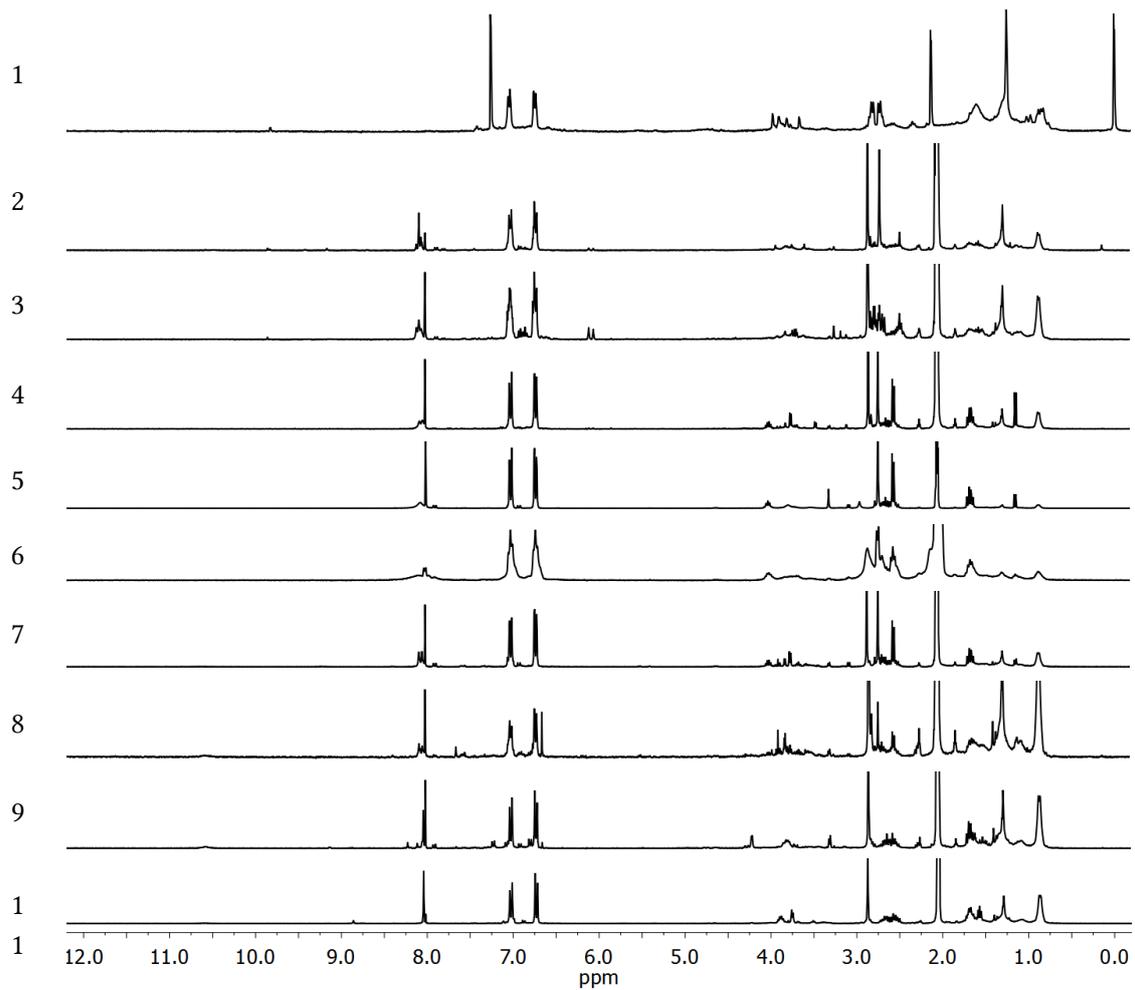


Abbildung 86: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Fraktionen R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S1 bis S9 (1-9), Fraktion 1 in CDCl<sub>3</sub>, Fraktionen 2 bis 11 in Aceton-d<sub>6</sub> gemessen

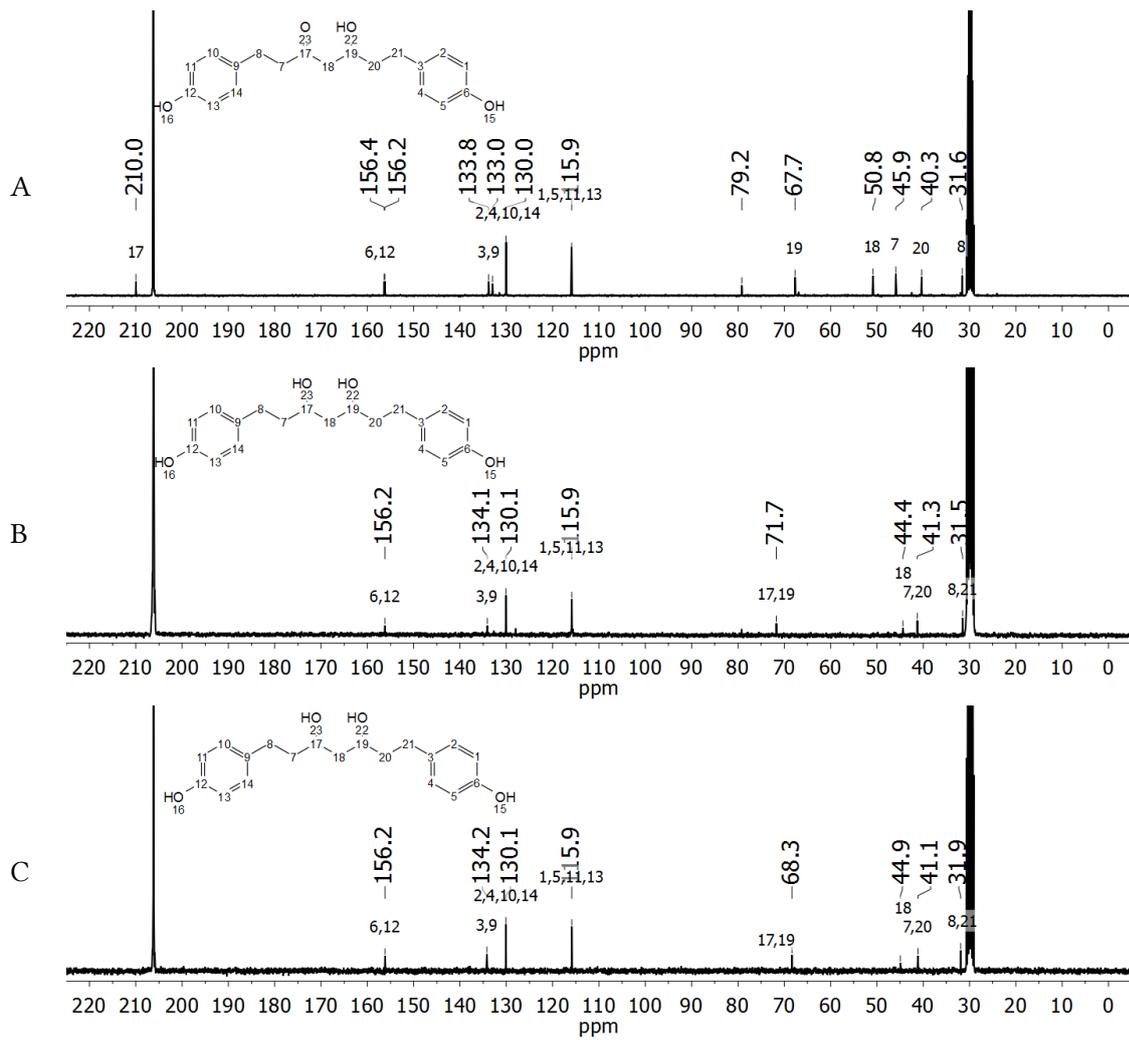


Abbildung 87:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S5 (A), -S9 (B) und -S11 (C) in Aceton- $d_6$

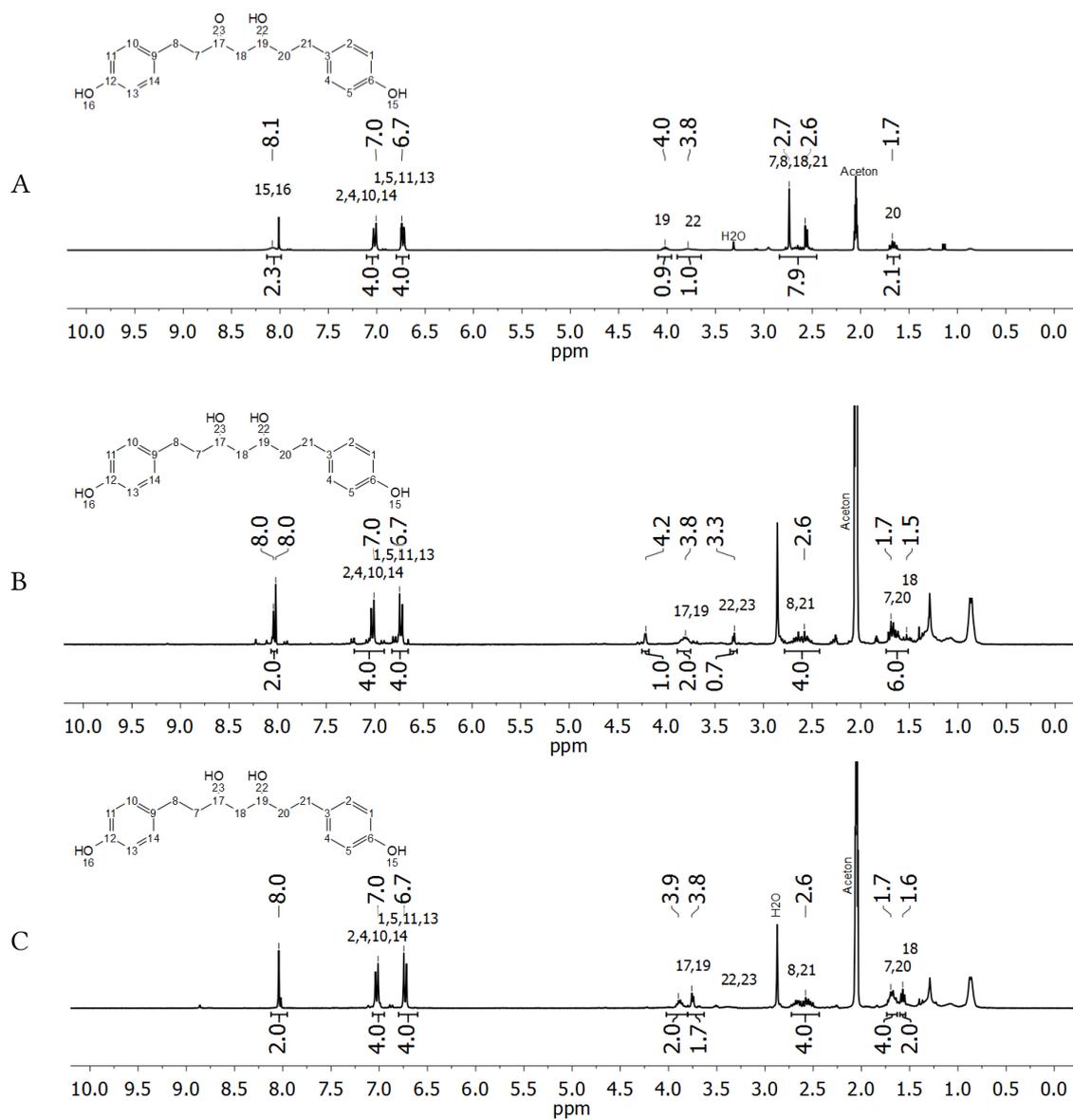


Abbildung 88: (A)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Me(L)-DEE(L)-W(L)-DEE(L)-S5 (A), -S9 (B) und -S11 (C), in Aceton- $d_6$

### 7.1.3.7 Spaltung von R-Me(L)-DEE(U) mit NaOH

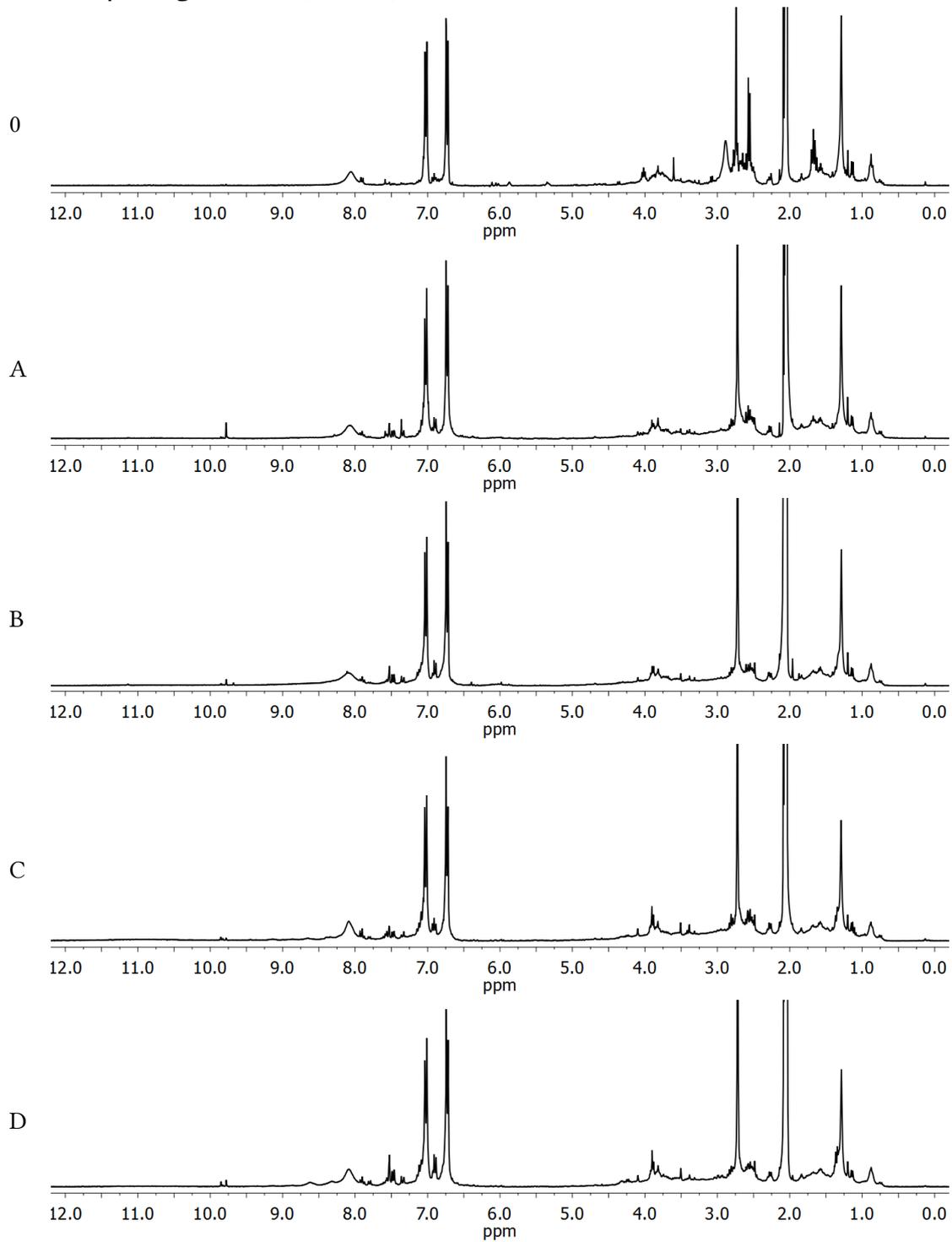


Abbildung 89: NMR-Spektren vom Diethylether-Extrakt von R-Me(L)-DEE(U) nach Rühren in Wasser (0); NaOH 0,5 M bei 30°C (A); NaOH 0,5 M bei 90°C (B); NaOH 2,0 M bei 30°C (C); NaOH 2,0 M bei 90°C (D), in Aceton-d<sub>6</sub> (Kap. 5.6.7.1)

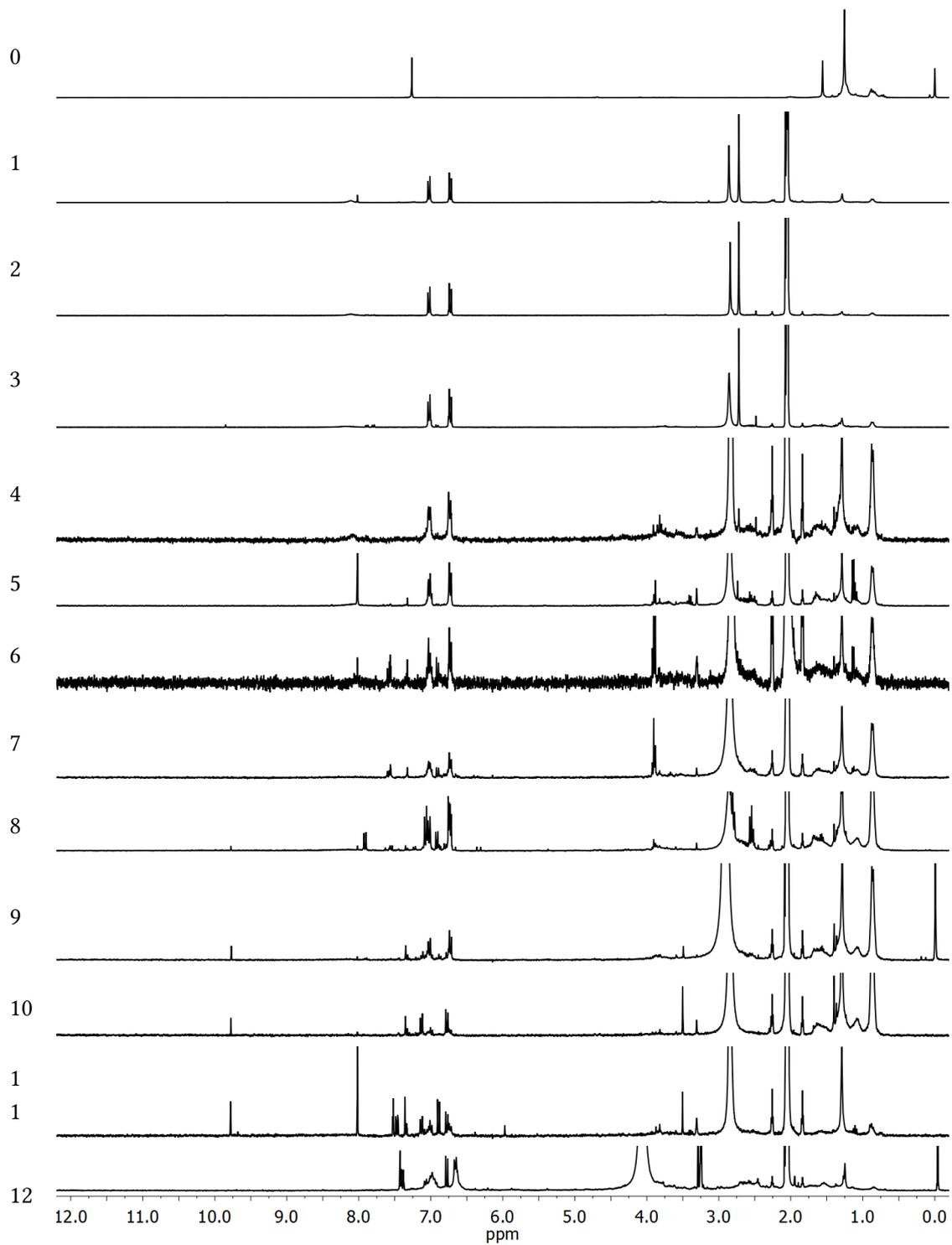


Abbildung 90:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Säulenfraktionen von R-Me(L)-DEE(U)-NaOH-HCl-DEE(L)-S0 bis -S12 (s. Tabelle 36) in Aceton- $d_6$

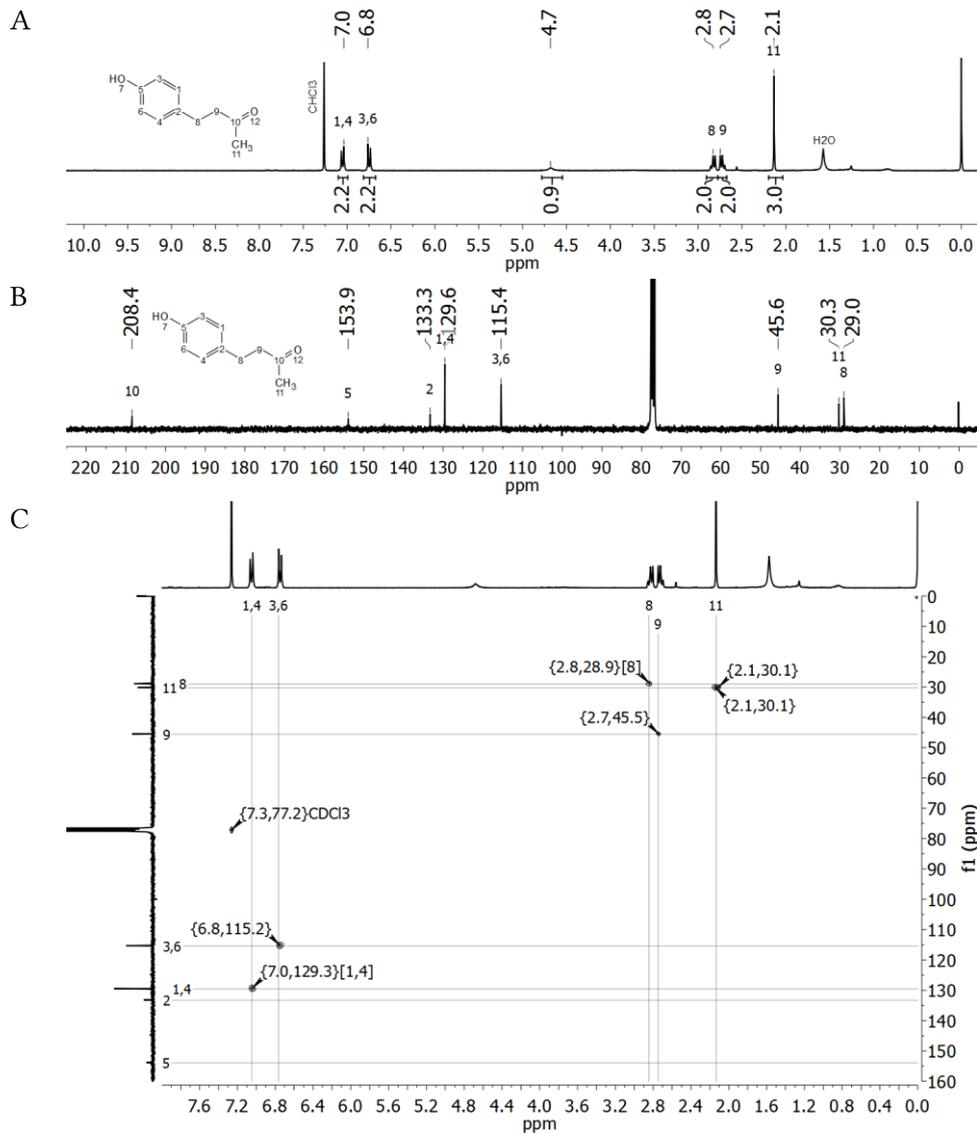


Abbildung 91:  $^1\text{H}$ - (A),  $^{13}\text{C}$ - (B) und HSQC- (C) NMR-Spektrum von R-Me(L)-DEE(U)-NaOH-HCl-DEE(L)-S2, in  $\text{CDCl}_3$

### 7.1.3.8 Gewinnung von 4-(4-Hydroxyphenyl)-butan-3-on

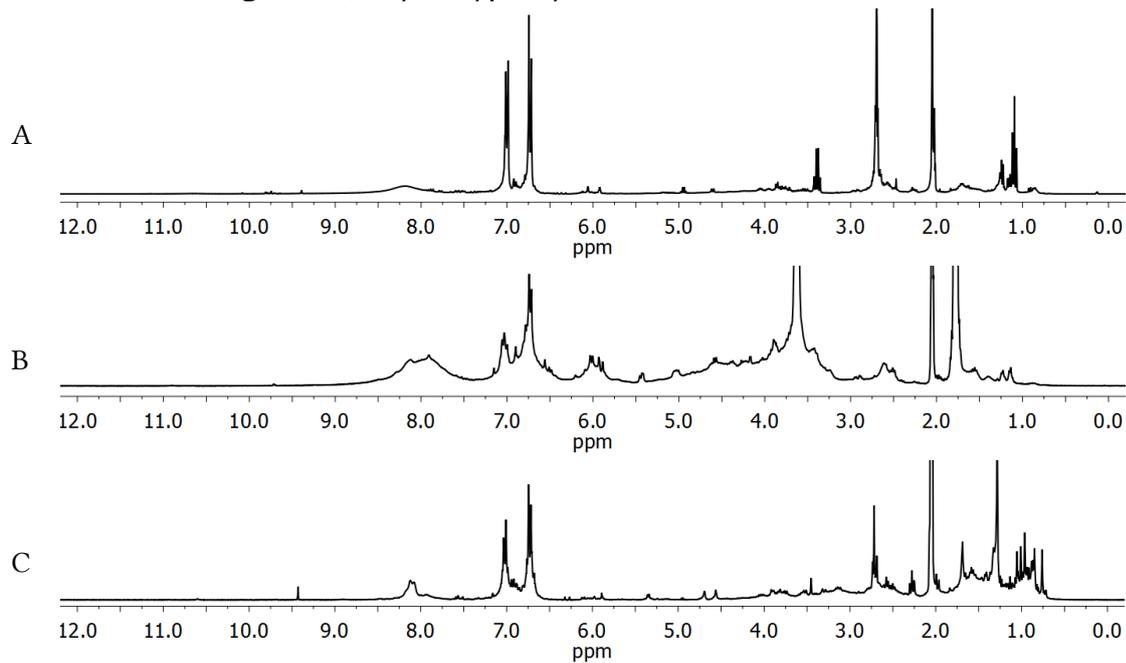


Abbildung 92:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Diethylether-Extraktes (A), des THF-Extraktes (B) und des Rückstandes (C) nach Extraktion von R-Me(L)-DEE(U) mit NaOH und Neutralisation mit HCl; 1 und 3 in Aceton- $d_6$ ; 2 in  $\text{CD}_3\text{OD}$

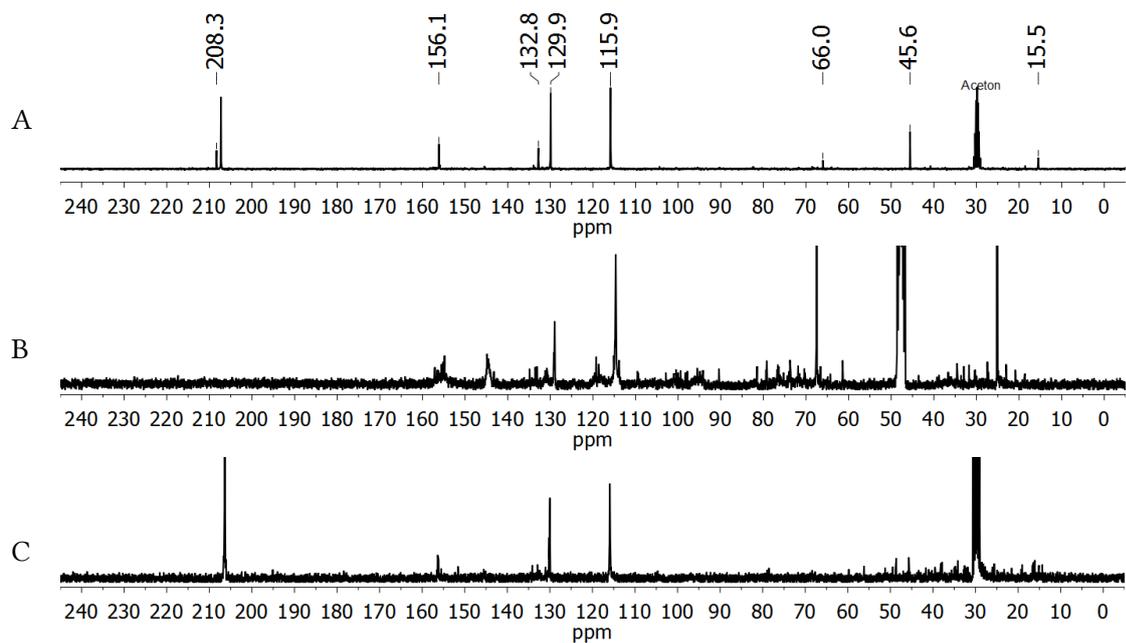


Abbildung 93:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des Diethylether-Extraktes (A), des THF-Extraktes (B) und des Rückstandes (C) nach Extraktion von R-Me(L)-DEE(U) mit NaOH und Neutralisation mit HCl; 1 und 3 in Aceton- $d_6$ ; 2 in  $\text{CD}_3\text{OD}$

## 7.1.4 Versuche mit 4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat

### 7.1.4.1 4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat (ObpMA)

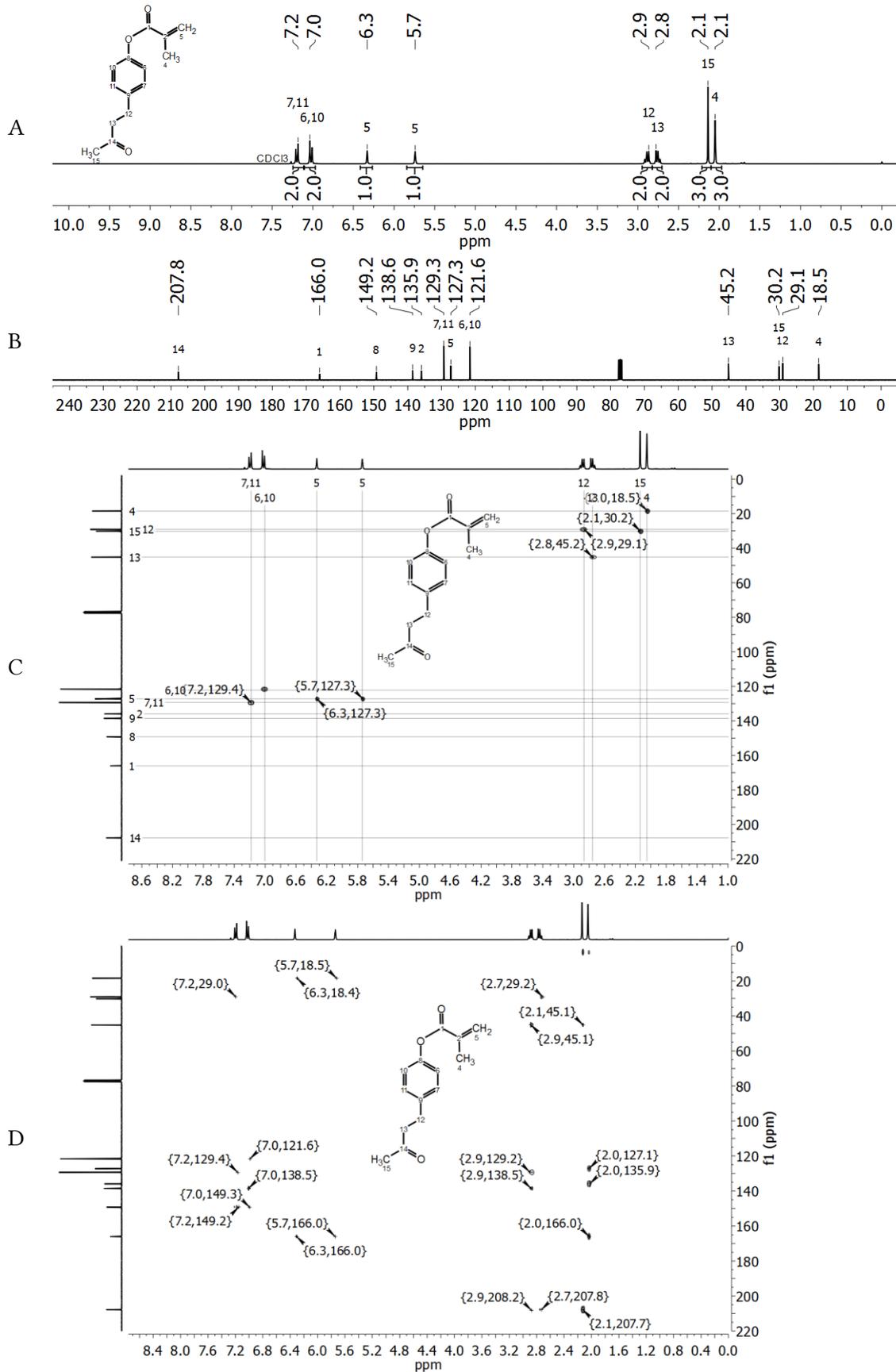


Abbildung 94:  $^1\text{H}$ - (A),  $^{13}\text{C}$ - (B), HSQC- (C) und HMBC- (D) NMR-Spektrum von ObpMA, in  $\text{CDCl}_3$

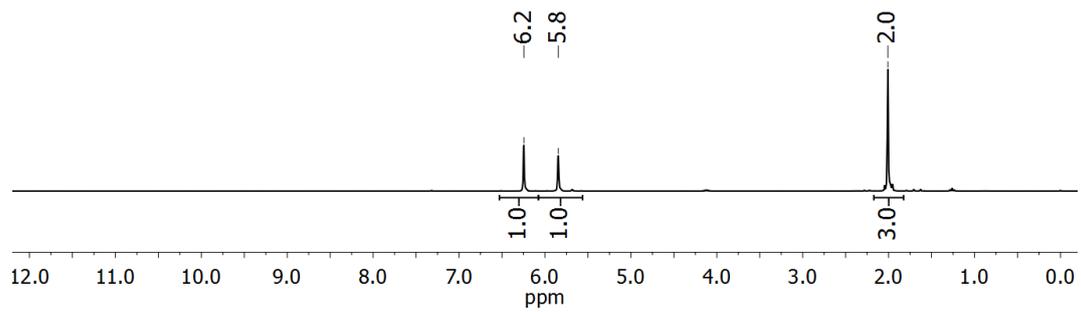


Abbildung 95:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Nebenproduktes Methacrylsäureanhydrid nach chromatographischer Trennung, in  $\text{CDCl}_3$

#### 7.1.4.2 Poly(4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat) (PObpMA)

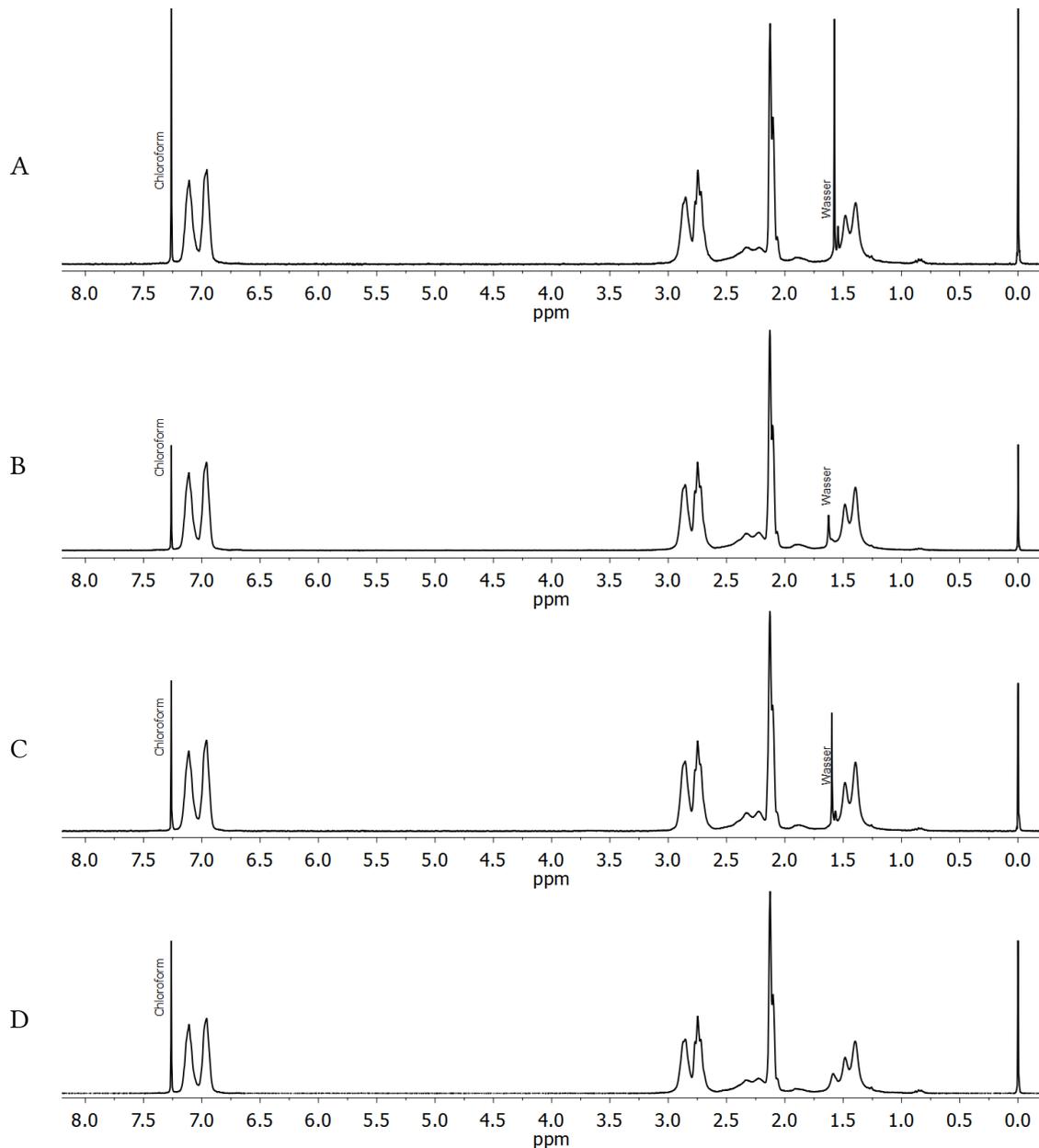


Abbildung 96:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von PObpMA aus Massenpolymerisation (A), 30%iger (B) und 10%iger (C) Lösung in 1,4-Dioxan, sowie enzymatischer Polymerisation (D), in  $\text{CDCl}_3$

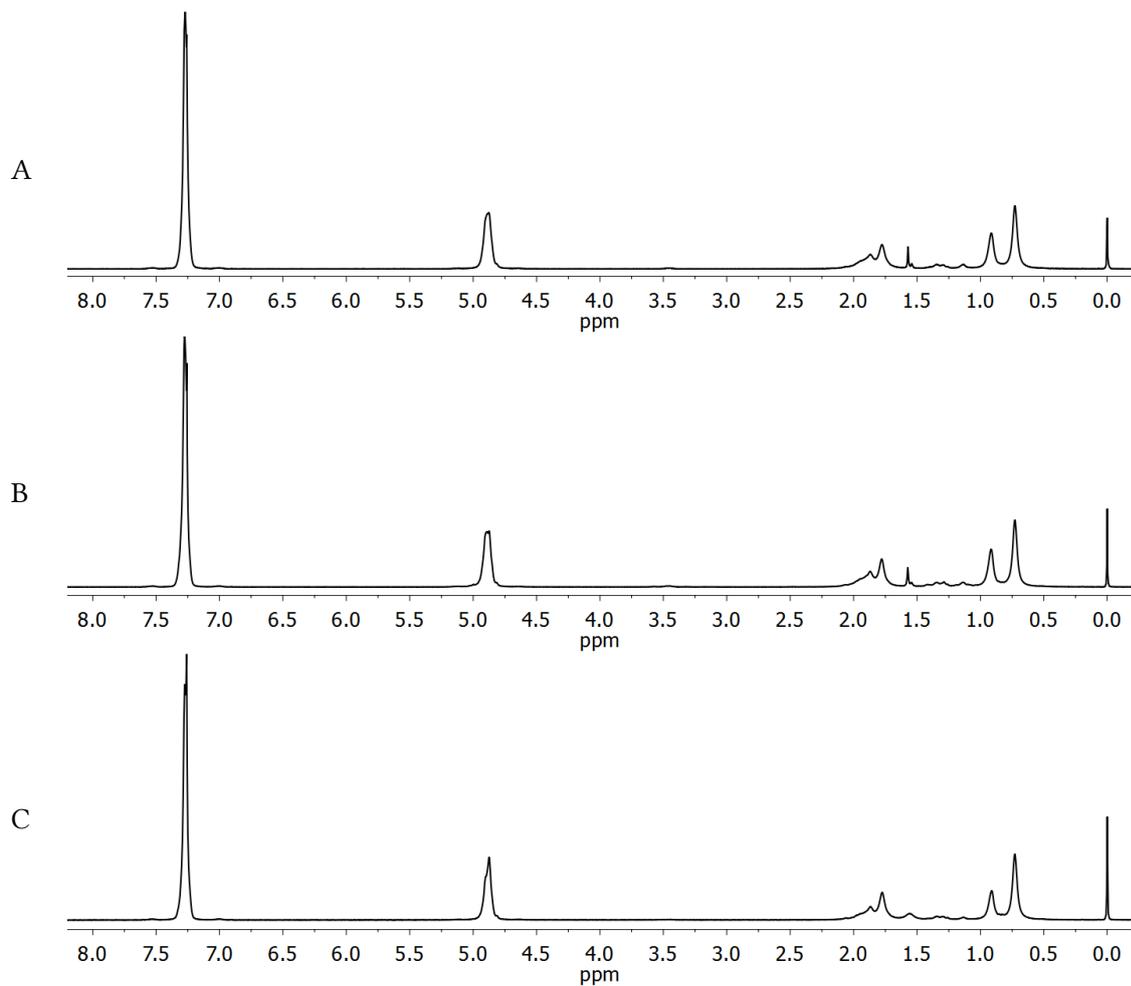


Abbildung 97:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von PBzMA aus Massenpolymerisation (A), 10%iger Lösungspolymerisation in 1,4-Dioxan (B), sowie enzymatischer Polymerisation (C), in  $\text{CDCl}_3$

## 7.2 Weitere FTIR-Spektren

### 7.2.1 Gefällte Holzbestandteile

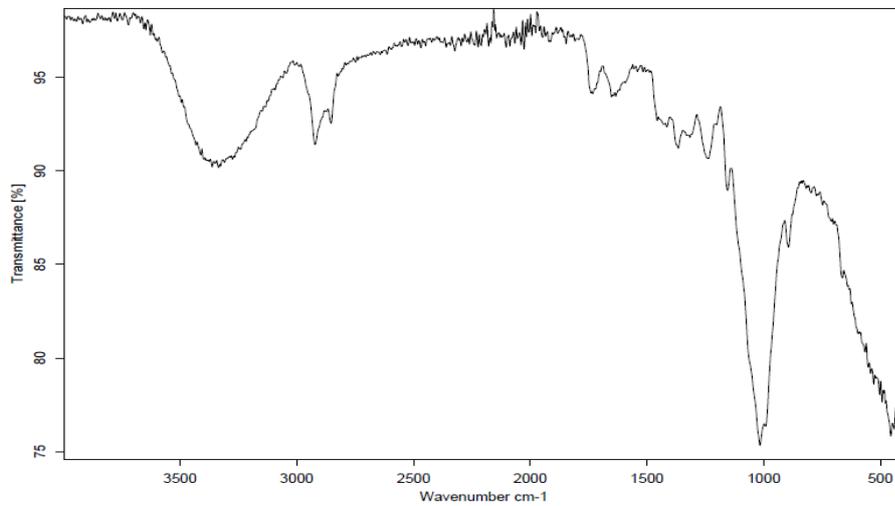


Abbildung 98: FTIR-Spektrum der gefällten Bestandteile des zuvor in BMImCl gelösten Innenholzes. H-Me(U)-BMImCl(L)-MeOH(U)

### 7.2.2 Extrahiertes Lignin des Innenholzes und der Rinde

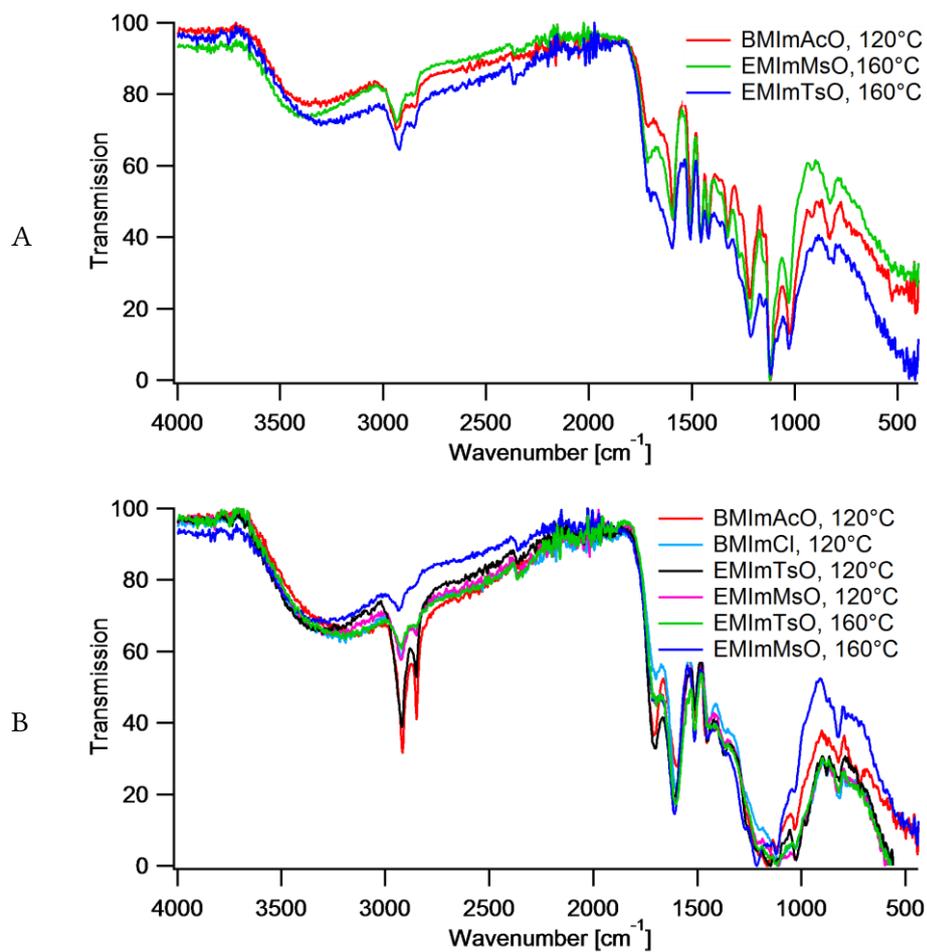


Abbildung 99: FTIR-Spektrum des Lignins H/R-Me(U)-IL(L)-W(U)-NaOH(L)-HCl(U)-Ac(L) aus Holz (A) und Rinde (B)

### 7.2.3 Acetyliertes Lignin des Innenholzes und der Rinde

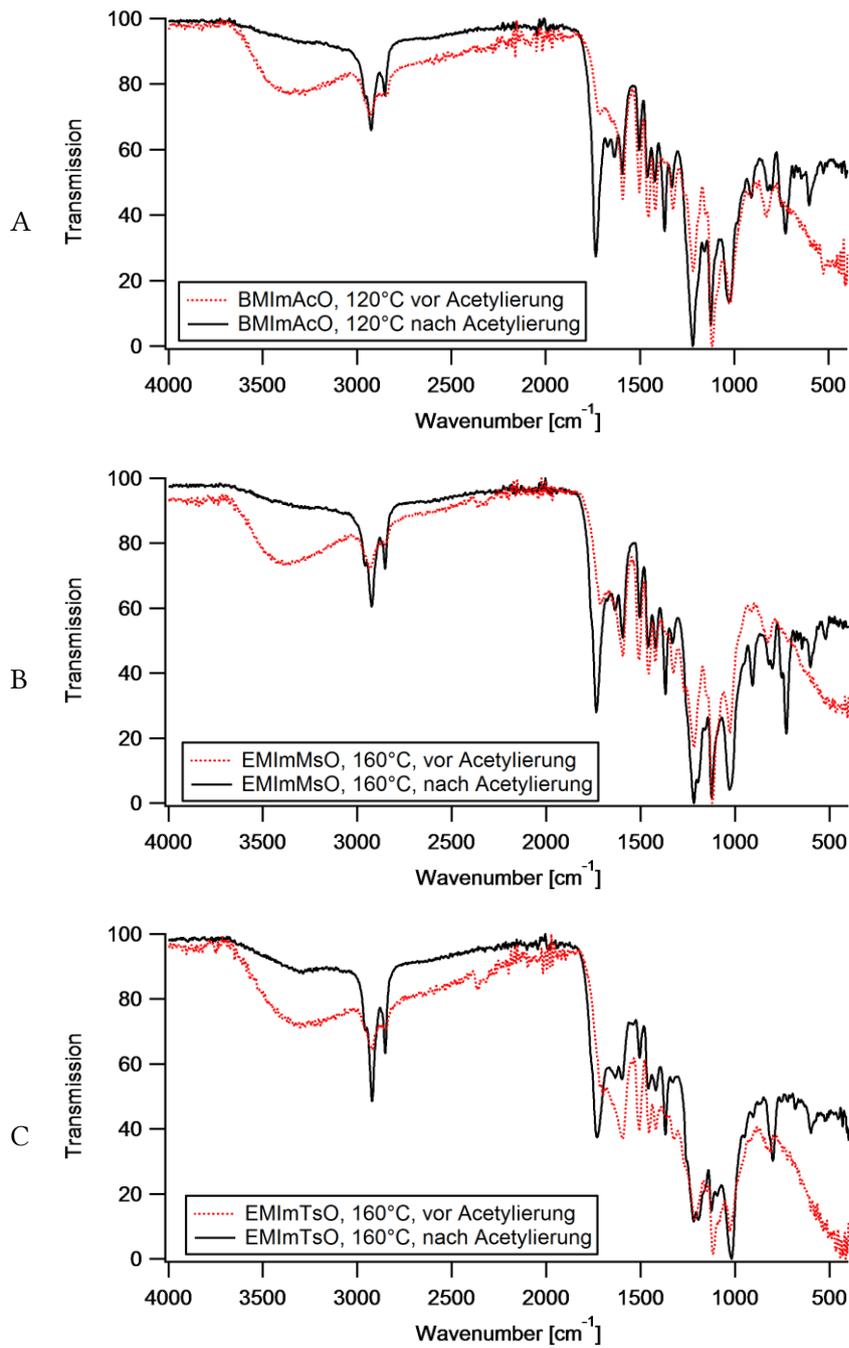


Abbildung 100: FTIR-Spektren des Lignins des Innenholzes aus der Extraktion mit BMImAcO bei 120 °C (A), EMImMsO bei 160 °C (B) und EMImTsO bei 160 °C (C)

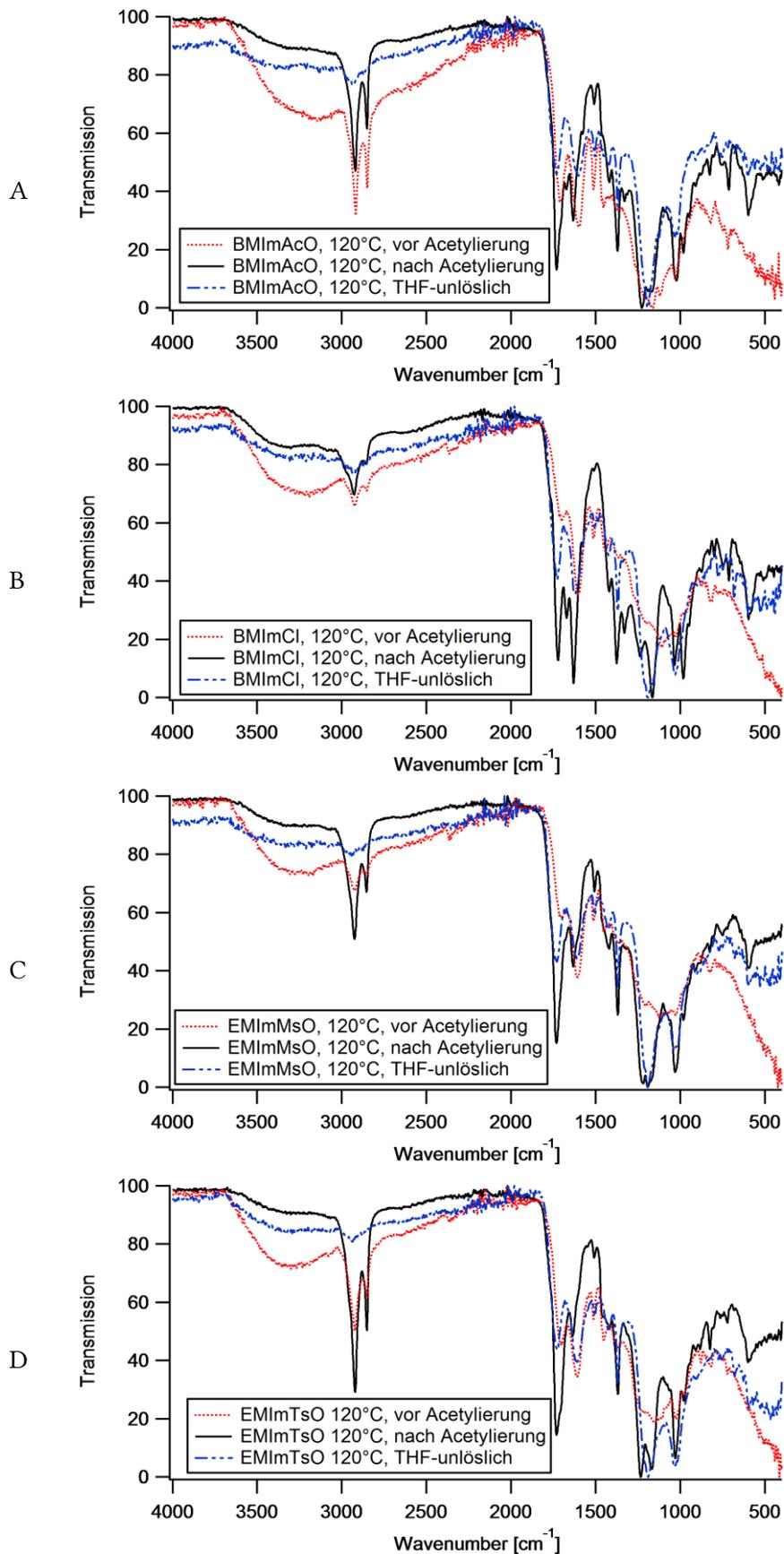


Abbildung 101: FTIR-Spektren des Rinden-Lignins aus der Extraktion bei 120 °C mit BMImAcO (A), BMImCl (B) EMImMsO (C) und EMImTsO (D)

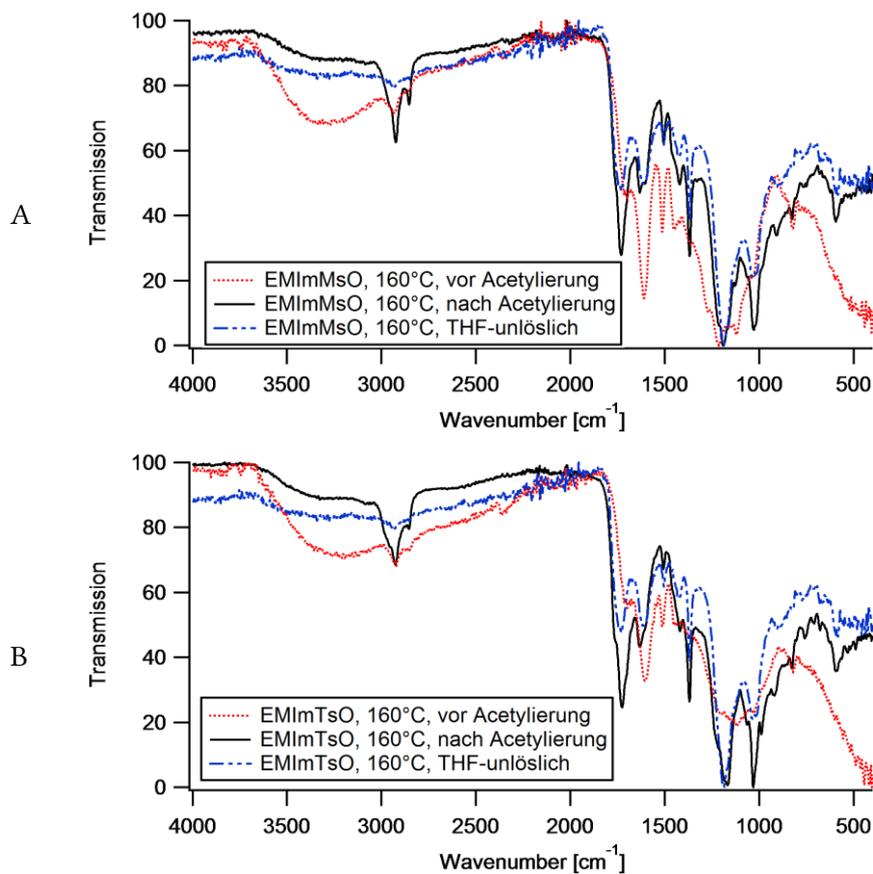


Abbildung 102: FTIR-Spektren des Rinden-Lignins aus der Extraktion bei 160 °C mit EMImMsO (A) und EMImTsO (B)

#### 7.2.4 Fraktion R-Me(L)-DEE(L)-S4-S3 (5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanon)

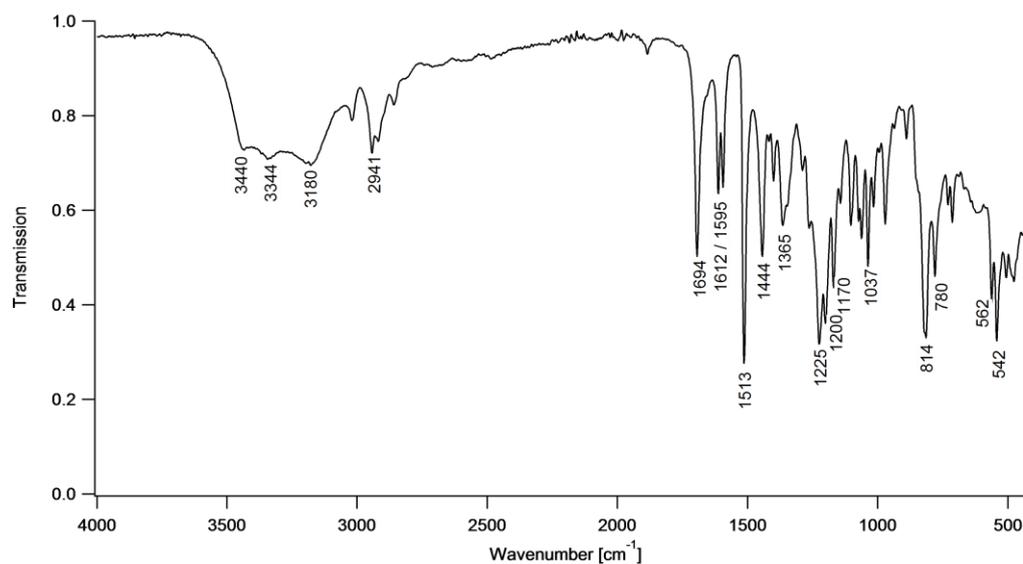


Abbildung 103: FTIR-Spekttrum Fraktion R-Me(L)-DEE(L)-S4-S3 (5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanon)

### 7.2.5 4-(4-Hydroxyphenyl)-butan-3-on

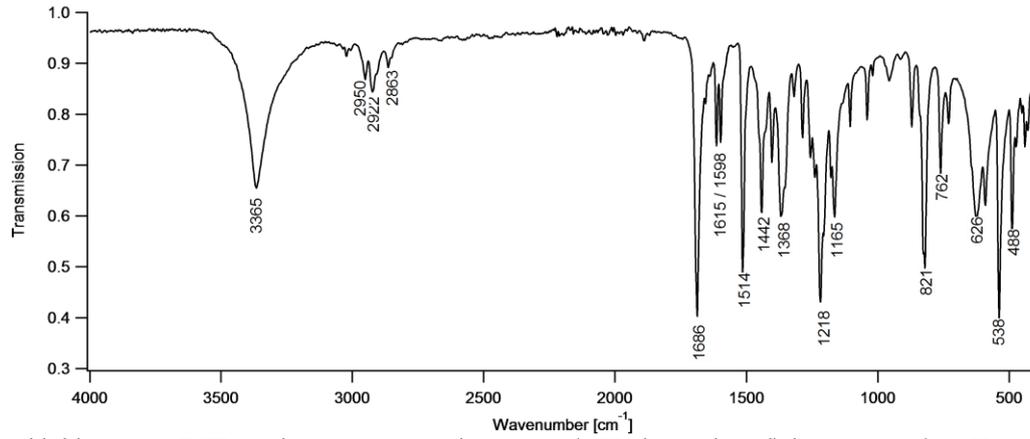


Abbildung 104: FTIR-Spektrum von extrahiertem 4-(4-Hydroxyphenyl)-butan-3-on (aus Kap. 5.6.6.1)

### 7.2.6 4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat

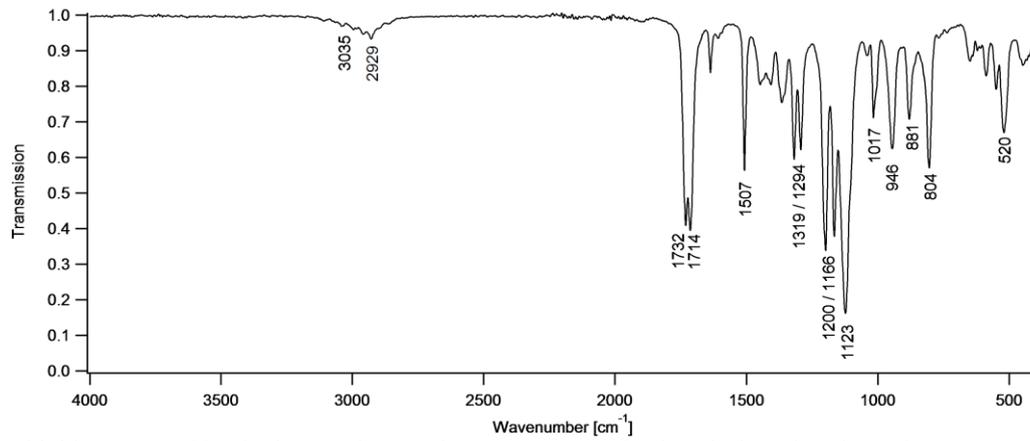


Abbildung 105: FTIR Spektrum des synthetisierten 4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat

### 7.2.7 Methacrylsäureanhydrid

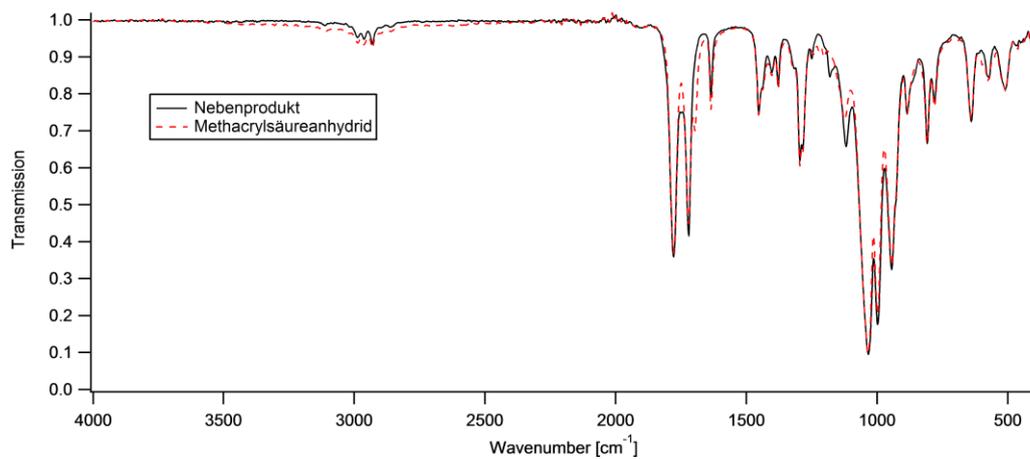


Abbildung 106: FTIR Spektrum des Nebenproduktes aus der Synthese von 4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat (schwarze Linie) und von Methacrylsäureanhydrid (rote Striche)

## 7.2.8 Poly(4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat)

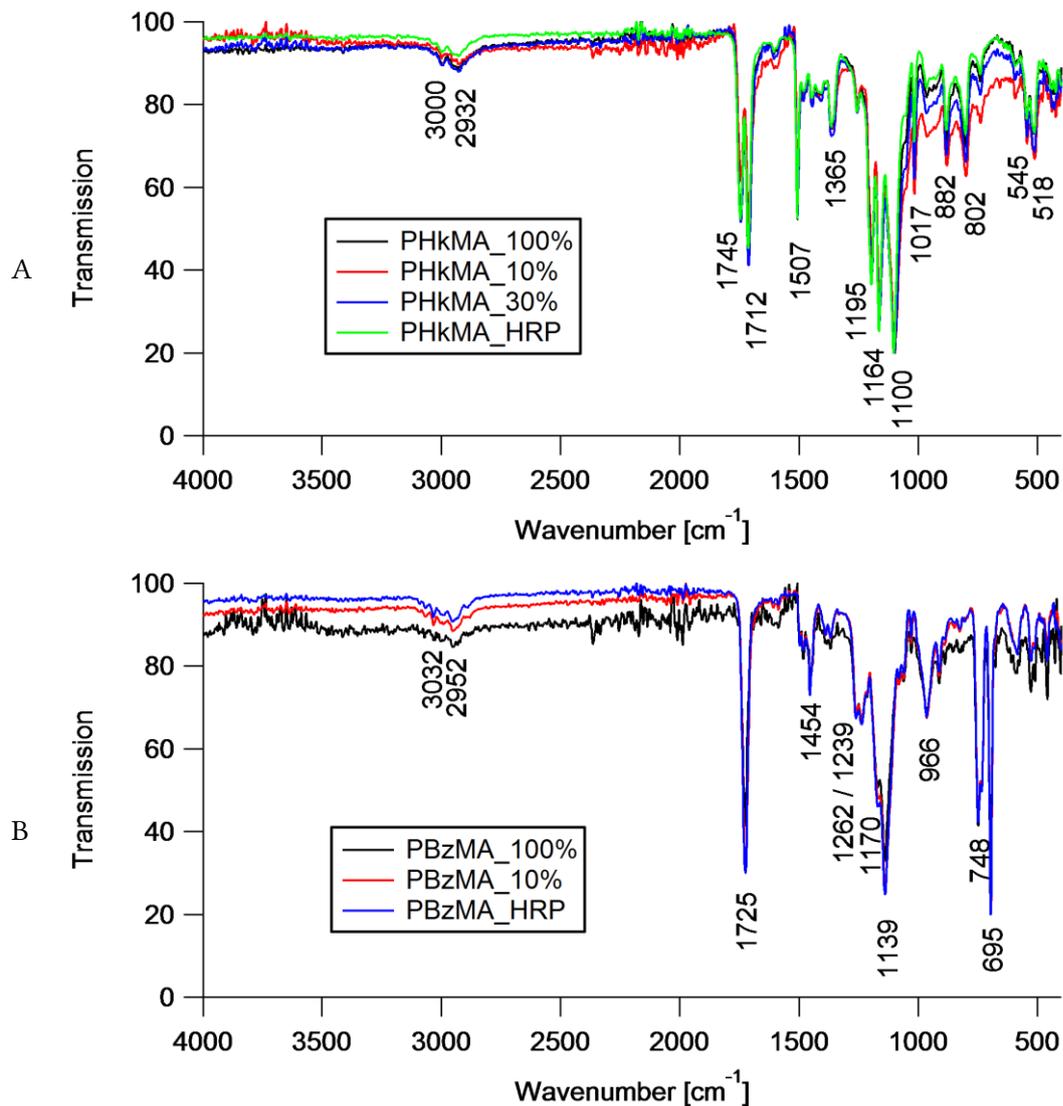


Abbildung 107: FTIR Spektren von Poly(4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat) (A) und Poly(benzylmethacrylat), \_100%: aus Massepolymerisation; \_30%, \_10%: aus 30%iger bzw. \_10%iger Lösung in 1,4-Dioxan; \_HRP: mit enzymatischem Initiatorsystem

### 7.3 Weitere GC-MS-Spektren

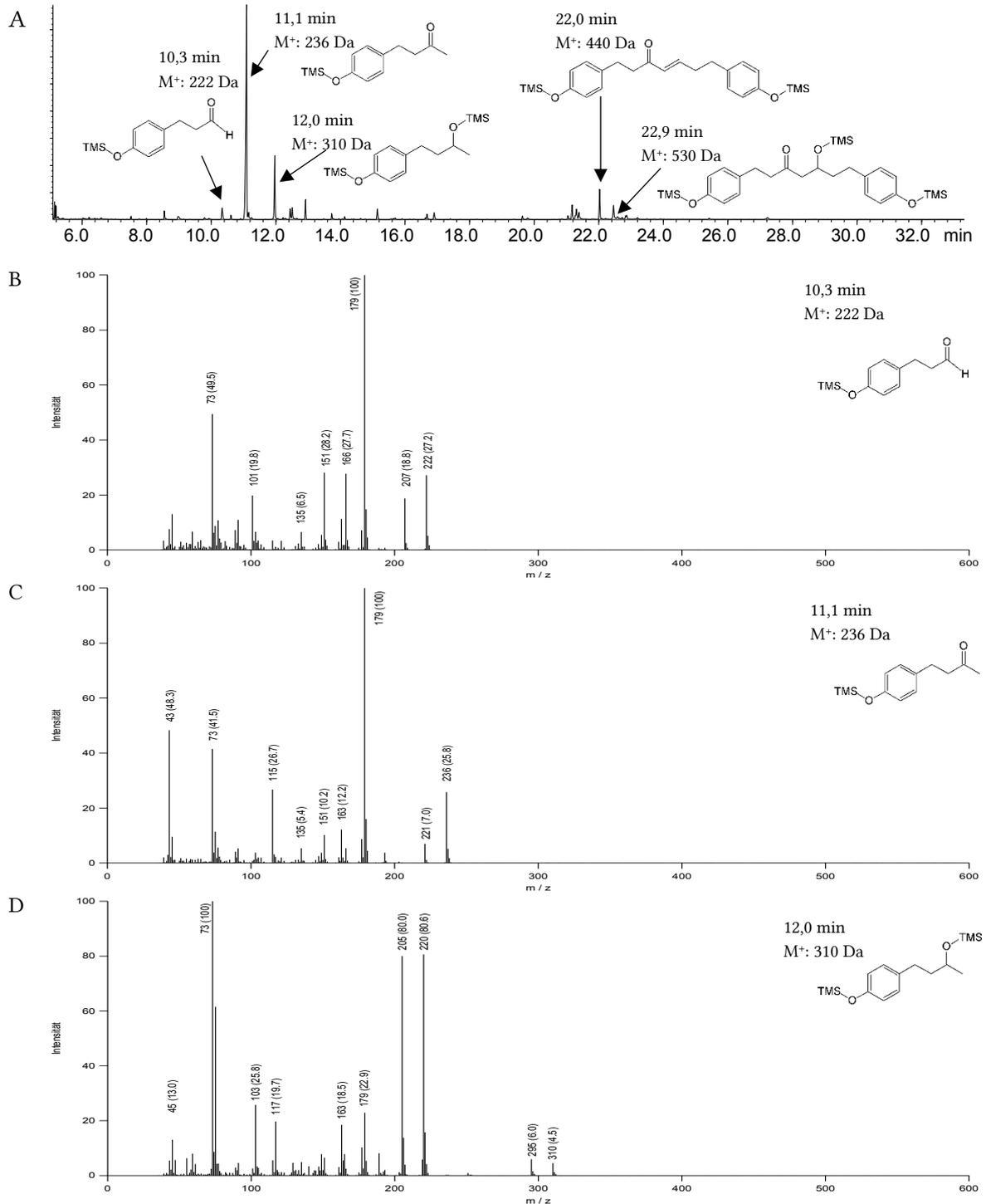


Abbildung 108: (A) GC-MS-Chromatogramm des silylierten R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S5-NaOH-HCl-DEE(L) und zugehörige Massenspektren nach 10,3 (B), 11,1 (C) und 12,0 (D) Minuten. 5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanon wurde hierzu in Natronlauge gerührt und nach Neutralisation mit Diethylether extrahiert.

## 7.4 Weitere Diagramme

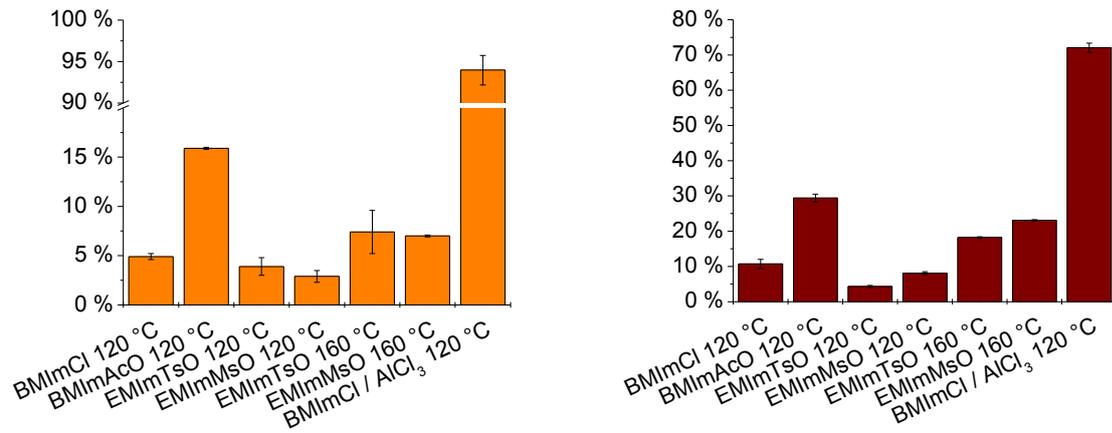


Abbildung 109: In ionischer Flüssigkeit löslicher Anteil von Innenholz (links) und Rinde (rechts) H/R-Me(U)-IL120(L)

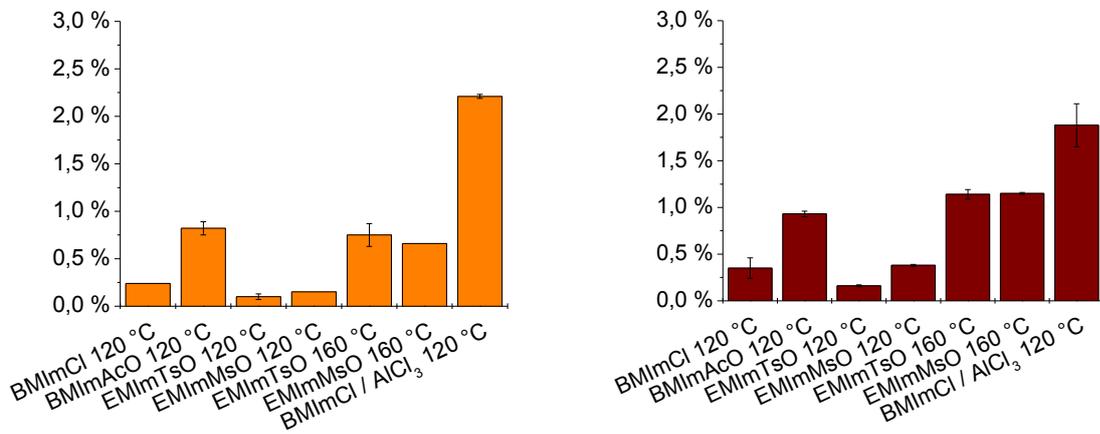


Abbildung 110: Mit Ethylacetat extrahierter Anteil von Innenholz (links) und Rinde (rechts) H/R-Me(U)-IL120(L)-W(L)-EE(L)

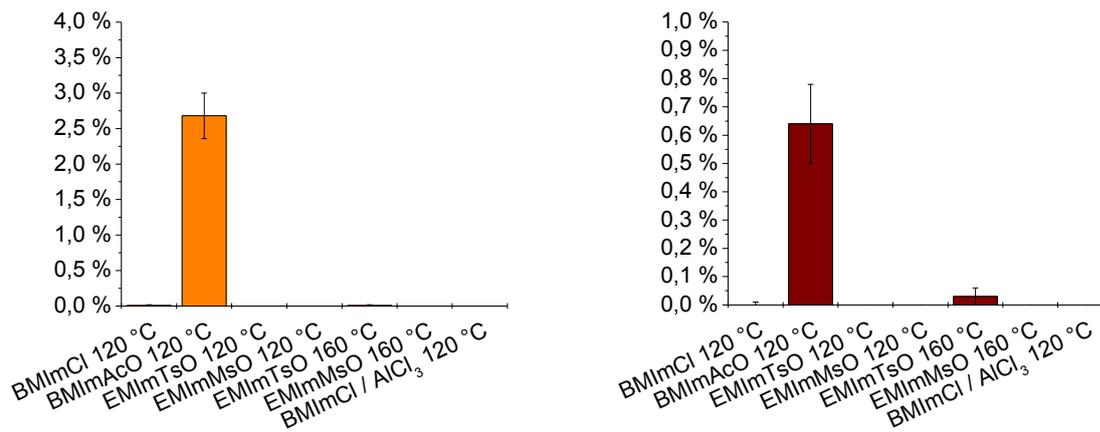


Abbildung 111: In Natronlauge unlöslicher Anteil (Cellulose) von Innenholz (links) und Rinde (rechts) H/R-Me(U)-IL120(L)-W(U)-NaOH(U)

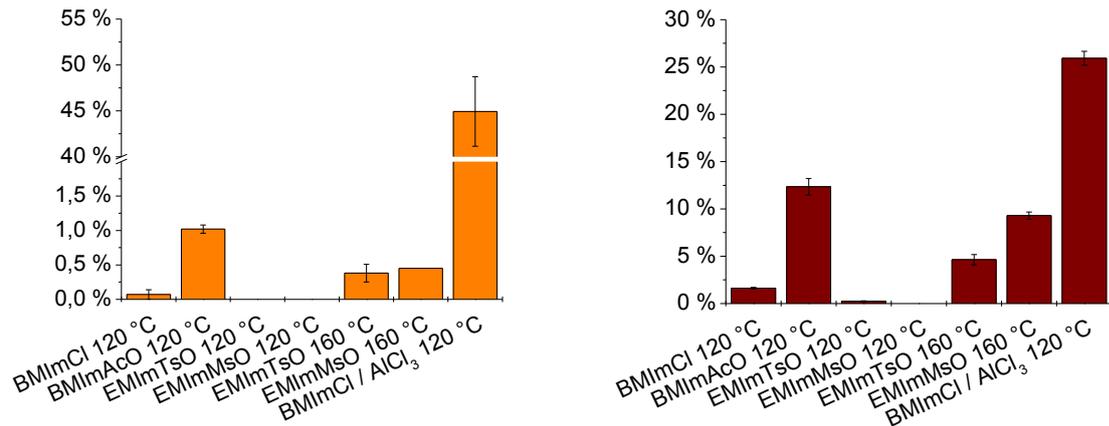


Abbildung 112: In Natronlauge löslicher und danach mit HCl fällbarer Anteil von Innenholz (links) und Rinde (rechts) H/R-Me(U)-IL120(L)-W(U)-NaOH(L)-HCl(U)

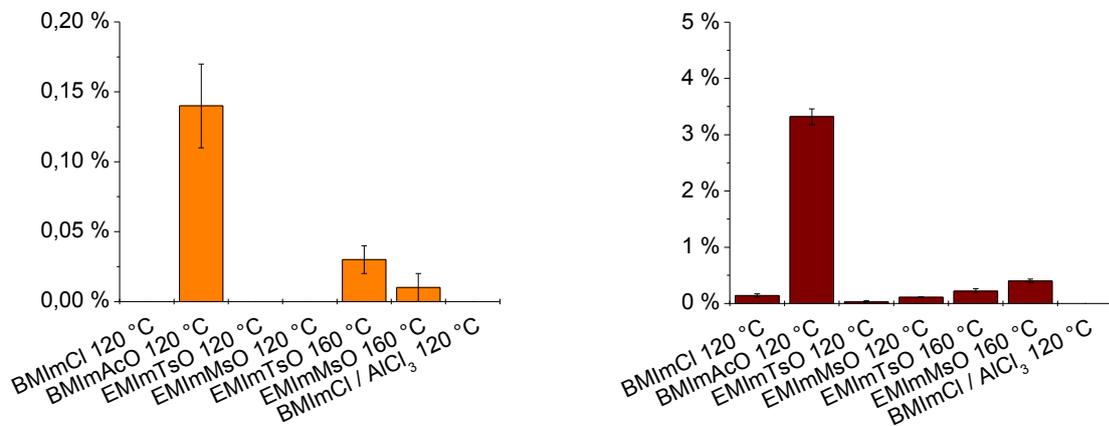


Abbildung 113: Aceton 90%ig unlöslicher Anteil (Hemicellulose) von Innenholz (links) und Rinde (rechts) H/R-Me(U)-IL120(L)-W(U)-NaOH(L)-HCl(U)-Ac(U)

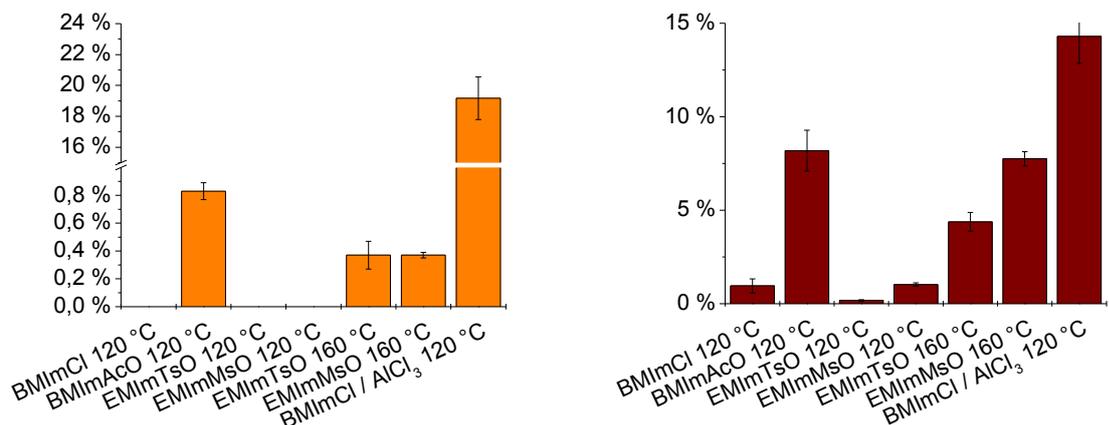


Abbildung 114: Aceton 90%ig löslicher Anteil (Lignin) von Innenholz (links) und Rinde (rechts) H/R-Me(U)-IL120(L)-W(U)-NaOH(L)-HCl(U)-Ac(L)



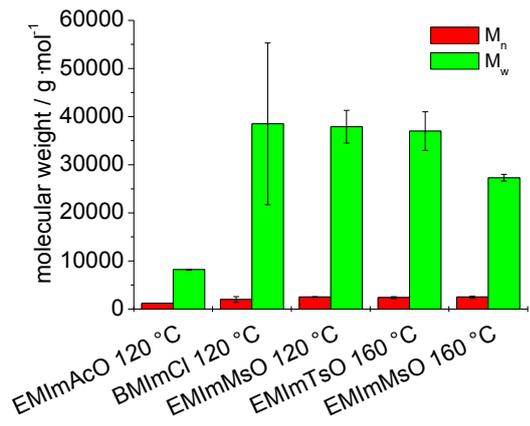


Abbildung 118: Molekulargewicht der aromatenreichen Fraktion der Rinde, nach Acetylierung, THF-unlösliche Fraktion, Eluent: DMSO, Standards: Pullulan

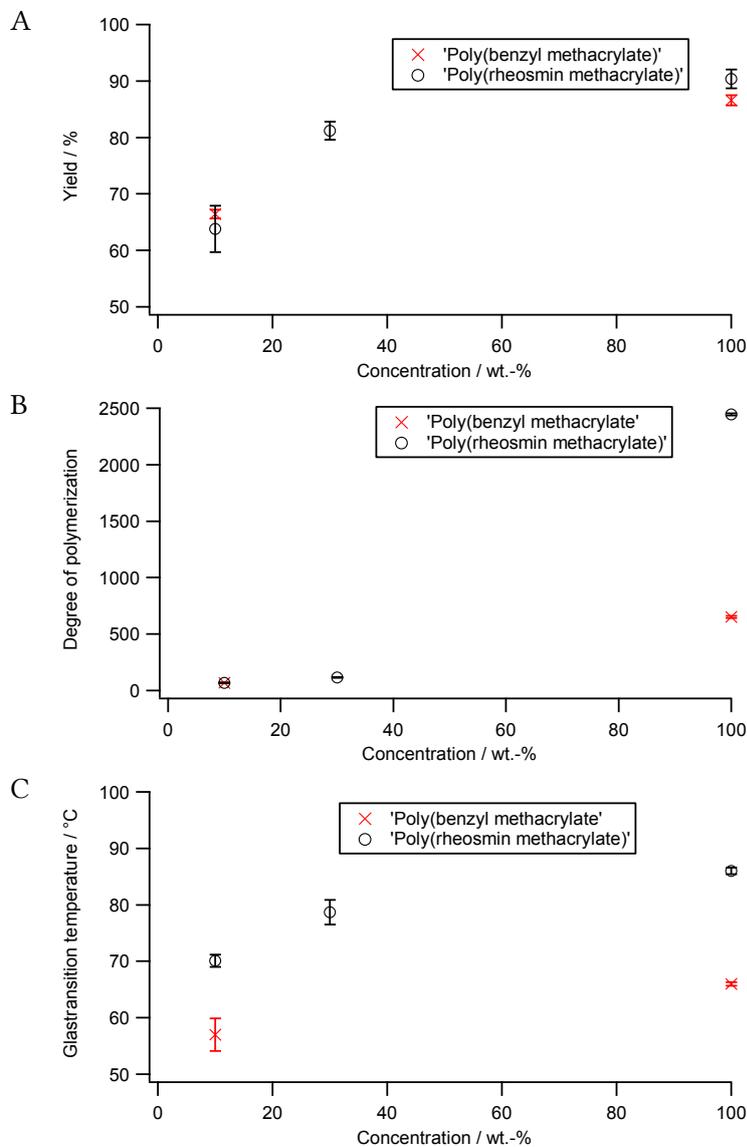


Abbildung 119: Ausbeuten (A), Polymerisationsgrade (B) und Glasübergangstemperaturen (C) von Poly4-(3-Oxobutyl)phenylmethacrylat und Polybenzylmethacrylat in Bezug zur Monomerkonzentration des Ansatzes in 1,4-Dioxan

## 7.5 Lichtbilder



Abbildung 120: Der für die Arbeit verwendete Birkenstamm



Abbildung 121: Zerkleinerung des Innenholzes und der Rinde



Abbildung 122: Ionische Flüssigkeiten nach 3 Stunden bei 160°C.  
Von links nach rechts: BMImCl, EMImTsO, BMImAcO



Abbildung 123: EMImTsO nach 3 Stunden bei 120 °C (links) und 160 °C (rechts).



Abbildung 124: Gesammelte Fraktionen von R-Me(L)-DEE(L)-S (Kap. 5.6.4.1)

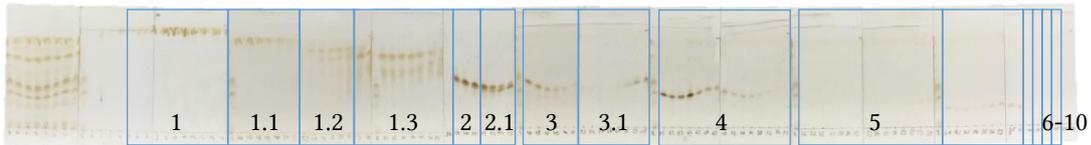


Abbildung 125: DC der gesammelten Fraktionen aus R-Me(L)-DEE(L)-S, angefärbt mit  $\text{KMnO}_4$  1%ig (5.6.4.1)



Abbildung 126: Konzentrierte vereinte Fraktionen R-Me(L)-DEE(L)-S1 bis -S10 (Kap. 5.6.4.1)

A



B

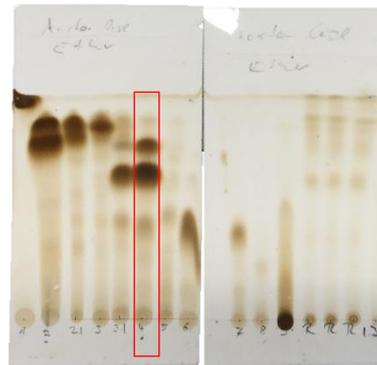


Abbildung 127: DC der Fraktionen R-Me(L)-DEE(L)-S1 bis -S10 unter Verwendung von Chloroform / Methanol (9:1, v/v) (A) und Diethylether (B) als Eluent, angefärbt mit  $\text{KMnO}_4$  1%ig (Kap. 5.6.4.1)

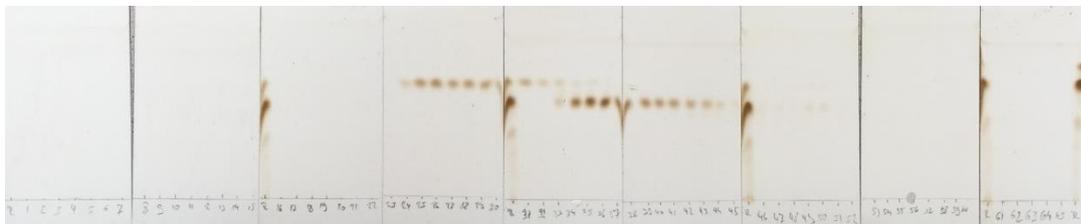


Abbildung 128: DC der Fraktionen aus R-Me(L)-DEE(L)-S4-S, angefärbt mit  $\text{KMnO}_4$  1%ig (Kap. 5.6.4.2)

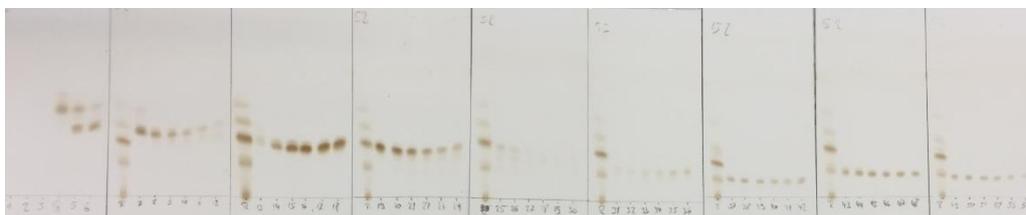


Abbildung 129: DC der Fraktionen aus R-Me(L)-DEE(U)-W(L)-DEE(L)-S, angefärbt mit  $\text{KMnO}_4$  1%ig (Kap. 5.6.6.1)



Abbildung 130: DC von R-Me(L)-DEE(U)-W30-DEE(L) und R-Me(L)-DEE(U)-NaOH-HCl-DEE(L)-A bis -D, Eluent: Chloroform / Methanol (9:1, v/v), angefärbt mit  $\text{KMnO}_4$  1%ig (Kap. 5.6.7.1)

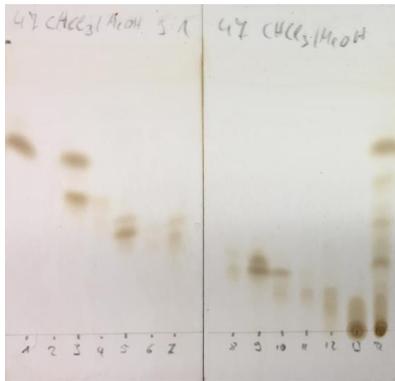


Abbildung 131: DC der Fraktionen aus R-Me(L)-DEE(U)-NaOH-HCl-DEE(L) mit  $\text{CHCl}_3$  / Methanol 9:1 (v/v), angefärbt mit  $\text{KMnO}_4$  1%ig (5.6.7.1)

A



B



Abbildung 132: 4-(4-Hydroxyphenyl)-butan-3-on-Kristalle, vor (A) und nach (B) Umkristallisation (Kap. 5.6.7.2)



Abbildung 133: DC von dem Edukt 5-Hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanon (links), 4-(4-Hydroxyphenyl)-butan-3-on (Mitte) und Produkt aus Kap. 5.6.7.3 (rechts)