

Reaktionsführung von Alkoholyseprozessen
im Mikrowellenfeld

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Chem. Ute Müller
geboren am 9. 8. 1970 in Lauchhammer

Gutachter:

1. Prof. Dr. Ondruschka
2. Prof. Dr. Kreisel

Tag der öffentlichen Verteidigung: 19. 6. 2002

Zusammenfassung

Zwei Aspekte der Nutzung von Mikrowellenerwärmung für Alkoholysereaktionen wurden untersucht.

Der erste Teil der Arbeit befasst sich mit lipasekatalysierten Alkoholysen. Sieben racemische sekundäre Alkohole wurden mit Essigsäureestern in Gegenwart von *Candida antarctica* Lipase umgesetzt. Für lipasekatalysierte Alkoholysereaktionen wurde von Loupy et al. postuliert, daß es im Mikrowellenfeld zu einer Steigerung von Aktivität und Enantioselektivität verglichen mit einer Kontrollreaktion bei konventioneller Energiezufuhr kommt. Ausgehend von den Überlegungen zu den Loupyschen Hypothesen wurde der Versuchsplan entworfen. Der Reaktionsverlauf bei konventionellem Erhitzen und bei Erhitzen durch Mikrowellen wurde anhand des Umsatzes und der ee-Werte der Alkohole und ihrer Acetate verfolgt und stets für beide Arten des Erhitzens verglichen.

Untersucht wurden

- die Temperaturabhängigkeit des Reaktionsverlaufes unter Mikrowellenbestrahlung,
- der Einfluss verschiedener Betriebsbedingungen des Mikrowellengerätes auf den Reaktionsverlauf (Betriebsbedingungen: multimode gepulst, Leistungsdichte 25 mW/cm^3 , multimode kontinuierlich, Leistungsdichte 4 mW/cm^3 , monomode kontinuierlich, Leistungsdichte 4 W/cm^3) und
- der Einfluss von Änderungen im Reaktionssystem auf den Reaktionsverlauf unter Mikrowellenbestrahlung.

Bei allen Experimenten unterschied sich der Reaktionsverlauf für beide Arten des Erhitzens nicht. Es wurden keine Hinweise auf die von Loupy et al. postulierten Vorgänge gefunden. Aus dem Ergebnis sind zwei Schlüsse möglich: a) eine Beeinflussung des Reaktionsverlaufes der lipasekatalysierten Alkohololyse durch das Mikrowellenfeld ist an bestimmte Bedingungen gebunden oder b) die Beobachtungen von Loupy et al. und der zwei anderen Arbeitsgruppen beruhen auf einem Artefakt.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden neue Mikrowellenreaktoren (zwei batch- und vier Durchflussreaktoren) getestet. Anhand der Alkohololyse eines Carbonsäureanhydrids mit einem tertiären Alkohol wurden sie auf Funktionstüchtigkeit geprüft. Die Untersuchungen sollten Grundlagen für die Weiterentwicklung dieser Reaktionsanordnungen legen. In der vorliegenden Arbeit wurde die Testreaktion in jedem Reaktor wiederholt durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Produktzusammensetzung zu prüfen. Um die Stabilität der Betriebsbedingungen in den Durchflussreaktoren zu beurteilen, wurden Versuche von fünf Stunden Dauer durchgeführt.

Die Prüfung der Funktionstüchtigkeit fiel mit einer Ausnahme für alle Reaktoren positiv aus. Bei Wiederholung der Umsetzung wurden reproduzierbare Ergebnisse erhalten. Es wurde festgestellt, dass im Fall des nicht funktionstüchtigen Reaktors die Leistungsdichte im Probenraum des Mikrowellengerätes zu gering war.

Ausgehend von den Ergebnissen wurden Veränderungen an den Apparaturen vorgeschlagen. Ferner wurden Schritte zur Optimierung einer Reaktion im mikrowellenerhitzten Durchflussreaktor vorgeschlagen.

Danksagung

An dieser Stelle danke ich Prof. Dr. Ondruschka für die Überlassung des Themas. Ebenso danke ich ihm und Dr. Nüchter für die geleistete Betreuung und Unterstützung.

Dank aussprechen möchte ich Prof. Dr. Kreisel für Diskussionen und Anregungen im Laufe der Arbeit.

Ich danke allen Mitarbeitern des Institutes, im besonderen:

meinen Laborkollegen Antje, Elke, Ronald und Benny,
Antje, die mich bei der Arbeit an den Mikrowellenreaktoren unterstützte,
Frau Gottschalt, die mir in allen GC-Fragen beistand sowie
Thomas und Jan, die sich für zahlreiche Diskussionen Zeit nahmen.

Frau Blayer danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Begriffe

ingespeiste Mikrowellenleistung:	die Leistung, die in den Probenraum eingekoppelt wird
konventionelles Erhitzen:	Wärmezufuhr bei Kontakt des Gefäßes mit einer Wärmequelle
mittlere Leistungsdichte:	ingespeiste Leistung dividiert durch das Volumen des Probenraumes
monomode-Gerät:	Mikrowellengerät, in dessen Probenraum sich nur ein Wellentyp ausbreitet
multimode-Gerät:	Mikrowellengerät, in dessen Probenraum sich viele Wellentypen ausbreiten
verlustbehaftetes Medium:	Medium, das Mikrowellenstrahlung aufgrund von dielektrischen, magnetischen und Leitungsverlusten absorbiert
Verlustleistung:	durch Verlustmechanismen an das Medium abgegebene Mikrowellenleistung
Lipasepräparat:	auf einem festen Trägermaterial immobilisierte Lipase
Substrat:	Stoff, der von einem Enzym umgesetzt wird

Liste der verwendeten Symbole

griechische Buchstaben:

δ	Verlustwinkel	Grad
ε_0	elektrische Feldkonstante	A·s/(V·m)
ε_r	relative Dielektrizitätskonstante	-
ε'_r	Dielektrizitätskonstante, Realteil von ε_r	-
ε''_r	Verlustzahl, Imaginärteil von ε_r	-
$\varepsilon_{r,st}$	relative statische Dielektrizitätskonstante	-
$\varepsilon_{r,\infty}$	relative optische Dielektrizitätskonstante	-
η	dynamische Viskosität	mPa·s
λ	Wellenlänge	m
μ''	magnetische Verlustzahl	kg/mC ²
ν	Frequenz	Hz
ν_r	Relaxationsfrequenz	Hz
π	geometrische Konstante	-
σ	spezifischer Widerstand	Ωm
τ	Relaxationszeit	s
ω	Kreisfrequenz	Hz

lateinische Buchstaben:

A	Peakfläche	counts·s
C_0	Kapazität im Vakuum	F
C	Kapazität in einem Dielektrikum	F
c_0	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	m/s
c	Lichtgeschwindigkeit	m/s
W	Energie	J
E	Enantioselektivität	-
E	elektrische Feldstärke	V/m
ee	Enantiomerenüberschuss	%
f	Korrekturfaktor in Gl. 7-1	-

<i>H</i>	magnetische Feldstärke	A/m
<i>h</i>	Plancksches Wirkungsquantum	Js
<i>k</i>	Boltzmannkonstante	J/K
<i>M</i>	Molmasse	g
<i>n</i>	Brechungsindex	-
<i>P</i>	Leistung	W
<i>T</i>	Temperatur	K
<i>U</i>	katalytische Aktivität	μmol/(min·mg)
<i>V</i>	Volumen	m ³
<i>X</i>	Umsatz	%
<i>Y</i>	Ausbeute	%
<i>Z</i>	Anzahl der wasserstofftragenden C-Atome	-

Abkürzungen

CFR	cont flow reactor
FID	Flammenionisationsdetektor
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektroskopie
HPR	high pressure reactor
HV	high voltage
MSR	microwave synthesis reactor
NMR	nuclear magnetic resonance
PEEK	Polyethylen-Ether-Keton
PID	proportional-integral-differential
rpm	rounds per minute
Teflon	Polytetrafluorethylen

Inhalt

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG:	9
2. MIKROWELLENSTRAHLUNG ALS INITIATOR FÜR CHEMISCHE REAKTIONEN	12
2.1. WECHSELWIRKUNG VON MIKROWELLENSTRAHLUNG MIT KONDENSIERTEN PHASEN	12
2.1.1. Grundlagen.....	12
2.1.2. Dipolmoleküle im Mikrowellenfeld.....	14
2.1.3. Dielektrische Erwärmung.....	17
2.2. ERHITZEN VON REAKTIONSGEMISCHEN DURCH MIKROWELLEN	19
3. MIKROWELLENGERÄTE UND MIKROWELLENREAKTOREN	23
3.1. ERZEUGUNG VON MIKROWELLENSTRAHLUNG	23
3.2. MIKROWELLENFELDER IN RESONATOREN	24
3.3. REAKTIONSBEDINGUNGEN IN MIKROWELLENGERÄTEN	26
3.3.1. Haushaltsmikrowellengeräte	26
3.3.2. Anforderungen an Mikrowellengeräte für chemische Reaktionen.....	27
3.4. ENTWICKLUNG VON MIKROWELLENREAKTOREN	27
4. ALKOHOLYSE	31
4.1. ALKOHOLYSEGLEICHGEWICHT	31
4.2. KINETISCHE RACEMATtrennung MIT ENZYMEN	32
5. ENZYMATISCHE ALKOHOLYSE IM MIKROWELLENFELD	35
5.1. MIKROWELLENGERÄTE	35
5.2. VORÜBERLEGUNG, ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	38
5.2.1. Multimode Pulsbetrieb.....	43
5.2.2. Multimode kontinuierlich.....	50
5.2.3. Monomode kontinuierlich	56
5.3. SCHLUSSFOLGERUNGEN	60
6. TESTS AN NEUEN MIKROWELLENREAKTOREN	62
6.1. APPARATUREN.....	62
6.1.1. Mikrowellengeräte.....	62
6.1.2. Reaktoren	62
6.2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	66
6.2.1. Batch-Reaktoren	68
6.2.2. Durchflussreaktoren.....	71
6.3. SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK:	76
7. EXPERIMENTELLER TEIL	78
7.1. MATERIAL UND METHODEN	78
7.1.1. Einsatzstoffe	78
7.1.2. Bestimmung von Umsatz und Ausbeute	79
7.1.3. Bestimmung der optischen Reinheit:	83
7.1.4. Bestimmung des Wassergehaltes.....	84
7.1.5. Aufarbeitung.....	84
7.1.6. Charakterisierung der Produkte	85
7.2. REAKTIONSVORSCHRIFTEN UND APPARATUREN	87
7.2.1. Lipasekatalysierte Alkohololyse von Essigsäureestern.....	87
7.2.2. Veresterung von Linalool.....	89
8. LITERATUR	91
9. ANHANG	94

1. Einleitung und Problemstellung:

Mikrowellen haben seit einigen Jahrzehnten außer zur Nachrichtenübertragung und zum Erwärmen von Fertiggerichten verschiedene andere Anwendungen in der Technik gefunden. Sie werden bei Trocknungsprozessen [1] eingesetzt sowie zum Sterilisieren [2] und Haltbarmachen [3] von Lebensmitteln. In den Materialwissenschaften ist das Interesse an Mikrowellen groß, da sich z.B. beim curing von Polymeren [4] und beim Sintern von Keramiken [5] Materialeigenschaften ergeben, die mit konventioneller Erwärmung nicht zu erhalten sind.

Mikrowellenstrahlung lässt sich auch zum Erhitzen von Reaktionsgemischen nutzen [6]. Mikrowellentechnik ist für Reaktionen bei hoher Temperatur geeignet [7]. Die schnelle Energieumwandlung, das durchdringende Erhitzen von Stoffen kann in einigen Fällen dazu führen, dass bei einer Reaktion unter Mikrowellenbestrahlung ein anderes Ergebnis erreicht wird als bei einer Umsetzung unter konventioneller Energiezufuhr, auch wenn die Endtemperatur gleich ist [8-10]. Diesem Umstand ist es zu verdanken, dass die Mikrowellenerwärmung verschiedenster Reaktionssysteme untersucht worden ist. Zahlreiche Vergleiche von Synthesen bei konventionellem Erhitzen und bei Erhitzen durch Mikrowellen wurden durchgeführt [11-14].

Das Erhitzen von Reaktionsgemischen durch Mikrowellen wurde im Laufe der letzten zwei Jahrzehnte oft für Laborreaktionen angewendet. In [15] führten Cablewski et al. eine Reihe organischer Synthesen bei hohen Temperaturen durch, die im Ganzen nur wenige Minuten dauerten. Es wurden speziell für Mikrowellenerwärmung geeignete Synthesevorschriften entworfen [16]. Dabei gibt es Bemühungen, möglichst lösungsmittelfrei zu arbeiten [17, 18] und den Einsatz leichtsiedender Lösungsmittel zu vermeiden. Wasser, das sich mit Mikrowellenenergie effizient aufheizt, kann bei hohen Temperaturen als Lösungsmittel für organische Stoffe fungieren [19]. Nach der Reaktion trennt sich das Lösungsmittel beim Abkühlen von hydrophoben Produkten. Inzwischen hat sich die Benutzung „trockener“ Reaktionssysteme etabliert, wo die organischen Edukte auf einen anorganischen Träger imprägniert werden [20]. Die Mikrowellenenergie wird vom Träger meist gut absorbiert, was dem schnellen Aufheizen der Edukte dienlich ist. Eine Vielzahl von Synthesevorschriften unter Verwendung von Mikrowellen wurden publiziert. Die Anzahl der Veröffentlichungen, die sich diesem Thema widmen, ist ansteigend [21].

In letzter Zeit sind Mikrowellenanwendungen auch Teil des organisch-chemischen Praktikums geworden [22]. Da viele Ester von technischer Bedeutung sind, werden Anstrengungen unternommen, effizientere Synthesewege zu erarbeiten. Es existieren Vorschriften für die Durchführung zahlreicher Alkoholysereaktionen in Mikrowellengeräten [23-25].

Auch enzymkatalysierte Synthesen sind unter Bestrahlung mit Mikrowellen durchführbar [26-29]. Meist werden aus den Herkunftsorganismen isolierte Enzyme in organischen Medien suspendiert eingesetzt [30]. Kürzlich erschienen einige Veröffentlichungen, in denen über eine Beschleunigung der Enzymkatalyse [26, 27, 31] sowie über eine Steigerung der Enantioselektivität [32, 33] berichtet wurde. In der Mehrzahl dieser Arbeiten wurden Lipasen verwendet, Enzyme, deren Funktion in der Natur die Hydrolyse von Triglyceriden ist. Die Autoren der oben zitierten Veröffentlichungen stellten die Hypothese auf, dass es sich hierbei um einen Einfluss des Mikrowellenfeldes auf die enzymkatalysierte Reaktion handelt. Die Hypothese ist bis jetzt nicht bewiesen worden. Das Vorhandensein eines solchen Einflusses hätte große praktische Bedeutung: Mit der Steigerung der katalytischen Aktivität und Selektivität von Lipasen wäre es wirtschaftlich machbar, diese für zahlreiche industrielle Prozesse einzusetzen.

Deshalb war zu untersuchen, ob die Bestrahlung mit Mikrowellen den Verlauf lipasekatalysierter Reaktionen verändert. Dies sollte an der Umesterung von Essigsäureestern mit racemischen sekundären Alkoholen getestet werden. Dabei musste geklärt werden, ob die Betriebsbedingungen des Mikrowellengerätes (eingespeiste Mikrowellenleistung [34], Konstanz der Bestrahlung) diesen Effekt bedingen und sein Ausmaß bestimmen. Weiter sollte untersucht werden, ob Hinweise auf die Phänomene vorliegen, welche von den Autoren der oben genannten Hypothese postuliert wurden.

Dafür wurde in der vorliegenden Arbeit folgendermaßen vorgegangen: Erstens wurde der Stand der Kenntnisse über die Wechselwirkung von Mikrowellenstrahlung mit organischen Stoffen zusammengefasst. Darin wurde gezeigt, wie die Vorstellungen dieser Wechselwirkung auf molekularer Ebene aussehen. Ebenfalls wurde deutlich, von welchen Faktoren die Aufheizgeschwindigkeit einer Probe abhängt. Danach wurden die bisherigen Erfahrungen bei der Anwendung von Mikrowellenstrahlung bei chemischen Reaktionen geschildert. Es wurde gezeigt, was bei diesen Reaktionen anders als bei konventionellem Erhitzen ist. Zweitens wurden die verschiedenen Konstruktionsprinzipien von Mikrowellengeräten vorgestellt, denn die Bauart des Mikrowellengerätes beeinflusst die Leistungsdichte und die Feldverteilung in der bestrahlten Probe. Drittens wurden die

Veröffentlichungen über enzymkatalysierte Reaktionen im Mikrowellenfeld zusammengefasst und die dort geäußerten Hypothesen vorgestellt. Aus eigenen Überlegungen anhand der Hypothesen ergab sich der Versuchsplan.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigte sich mit Reaktoren für Mikrowellenanwendungen. Dabei galt das Augenmerk der Vergrößerung von Reaktoren über den Labormaßstab hinaus. Mikrowellengeräte mit ausreichender Leistungsdichte im Probenraum sind Voraussetzung für schnelles Erhitzen großer Substanzmengen [35]. Große Geräte zur Bestrahlung von Reaktionsgemischen befinden sich in der Entwicklung. Bisher wurden einige Mikrowellenreaktoren in der Literatur beschrieben [7, 15, 19, 36-39]. Mit einer Ausnahme [39] handelt es sich dabei um Reaktoren für Prozesse im Labormaßstab. Auf dem Gebiet der Reaktorentwicklung sind noch weitere Schritte nötig. Bei der Wahl der Abmessungen des Reaktors muss die Eindringtiefe der Mikrowellen in die Substanz beachtet werden. Ebenfalls ist die Wahl des Materials von Bedeutung: Da sich die Wärme im Reaktionsgemisch entwickelt, kommt es zu Wärmeverlusten an der Gefäßwand. Der Reaktor sollte wärmeisoliert sein.

Es sollte eine Reihe von Mikrowellenreaktoren verschiedener Bauart (diskontinuierlicher und kontinuierlicher Reaktoren) getestet und beurteilt werden. Die Funktionstüchtigkeit der Reaktoren war anhand einer Umsetzung in flüssiger Phase zu prüfen. Der Stand der Reaktorentwicklung für Mikrowellenanwendungen wurde dargestellt. Aus den Erfahrungen der Arbeitsgruppen, die mit Mikrowellentechnik arbeiten, lassen sich technische Standards für reproduzierbares und sicheres Arbeiten ableiten. Nach diesen Standards wurden die hier getesteten Reaktoren und Geräte beurteilt.

Es wurde geprüft, ob in den Reaktoren die erforderliche Reaktionstemperatur erreicht wird (aber auch, ob die Temperatur nicht zu hoch wird, was den Zerfall des Produktes begünstigen würde). Anhand wiederholter Umsetzungen wurde die Stabilität der Betriebsbedingungen in jedem der Reaktoren untersucht. Es wurden Vorschläge zur Weiterentwicklung der Reaktoren gemacht. Dabei wurden Überlegungen angestellt, welches Reaktormaterial für Reaktionen im Mikrowellenfeld angebracht ist, und durch welche Maßnahmen der Durchsatz erhöht werden kann.

2. Mikrowellenstrahlung als Initiator für chemische Reaktionen

2.1. WECHSELWIRKUNG VON MIKROWELLENSTRAHLUNG MIT KONDENSIERTEN PHASEN

2.1.1. Grundlagen

Elektromagnetische Wellen sind durch einen bestimmten Energiegehalt und damit durch eine bestimmte Frequenz charakterisiert.

$$W = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (\text{Gl. 2-1})$$

W bedeutet die Energie der Strahlung, ν ihre Frequenz und λ ihre Wellenlänge. In Gl. 2-1 steht c für die Lichtgeschwindigkeit und h für das Plancksche Wirkungsquantum.

Als Mikrowellen werden die elektromagnetischen Wellen mit Frequenzen zwischen 300 MHz bis 300 GHz bezeichnet. Der Energiegehalt eines Mikrowellenphotons liegt also zwischen $1,2 \cdot 10^{-6}$ und $1,2 \cdot 10^{-3}$ eV. Der Mikrowellenbereich liegt zwischen den Radiowellen und den Infrarotwellen. Mikrowellen zählen zur Hochfrequenzstrahlung. Sie können sich unter Mitnahme von Wirkleistung von ihrem Entstehungsort lösen und sich im freien Raum ausbreiten. Zur Übertragung von Mikrowellenenergie werden oft metallische Hohlleiter verwendet.

Bei elektromagnetischer Strahlung richtet sich die Ausbreitungsgeschwindigkeit (und damit die Wellenlänge) nach dem Medium, das durchlaufen wird. In Luft ist die Geschwindigkeit praktisch gleich dem Wert für Vakuum ($3 \cdot 10^8$ m/s), in kondensierten Phasen ist sie geringer, z.B. in Wasser $2,25 \cdot 10^8$ m/s und in Polystyrol $1,89 \cdot 10^8$ m/s [40].

An der Grenze zwischen zwei Medien wird ein Teil der Strahlung reflektiert, ein Teil tritt in die Materie ein und durchläuft diese. Beim Eintritt in das andere Medium wird die Strahlung gebrochen, ihre Ausbreitungsrichtung ändert sich. Ebenfalls ändert sich die Ausbreitungsgeschwindigkeit. Der Brechungsindex n gibt das Verhältnis der Geschwindigkeit in Luft c_0 zur Geschwindigkeit im anderen Medium c an.

$$n = \frac{c_0}{c} \quad (\text{Gl. 2-2})$$

Beim Durchlaufen eines Mediums kann die Strahlung von diesem absorbiert werden. Dies kann aufgrund von Resonanz (die Aufnahme eines Quants versetzt das Molekül in einen höheren Energiezustand), aber auch durch Umwandlung in thermische Energie im Medium geschehen. Absorption von Mikrowellen durch Resonanz findet in verdünnten Gasphasen statt, wobei Moleküle zur Rotation angeregt werden. Mikrowellenfrequenzen um 10 GHz werden bei der Untersuchung paramagnetischer Stoffe im Magnetfeld (ESR) verwendet. Neuerdings wird auch eine Resonanz von Mikrowellen mit Gruppenschwingungen von Kettenmolekülen diskutiert [41]. Auf weitere Einzelheiten der Mikrowellenabsorption durch Resonanz soll hier aber nicht näher eingegangen werden.

Ein Medium, das Mikrowellenenergie nicht aufgrund von Resonanz aufnimmt, nennt man ein verlustbehaftetes [34] Medium. Die Abschwächung von Mikrowellenstrahlung in kondensierten Phasen beruht auf dielektrischen und magnetischen Verlusten sowie auf Verlusten durch Leitungsstrom.

Dielektrische Verluste entstehen durch Dipolmoleküle, die unter dem Einfluss des elektromagnetischen Feldes ihre Orientierung ändern. Dieser Mechanismus speichert Feldenergie, wenn die Dipole der Feldumkehr folgen können. Dauert ihre Umlagerung jedoch länger als die des Feldes, wird Feldenergie in Wärme umgewandelt. Aus Gl. 2-3 wird deutlich, dass die Höhe der an das Medium abgegebenen Leistung P_e von der Verlustzahl ϵ'' , des Mediums sowie dem Quadrat der elektrischen Feldstärke E abhängt. In dieser Gleichung bedeuten ω die Kreisfrequenz der Strahlung, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante und V das Volumen.

$$P_e = \frac{1}{2} \omega \int_V \epsilon_0 \epsilon_r'' |\vec{E}|^2 dV \quad (\text{Gl. 2-3})$$

Durch Induktion hervorgerufene Wirbelströme führen zur Umwandlung von elektromagnetischer Energie in Wärme. Wie viel Leistung P_m durch magnetischen Verlust an ein Volumen V abgegeben werden kann, bestimmen die magnetische Verlustzahl μ'' des Mediums sowie die magnetische Feldstärke H :

$$P_m = \frac{1}{2} \omega \int_V \mu'' |\vec{H}|^2 dV \quad (\text{Gl. 2-4})$$

Sind freie Ladungsträger im Material vorhanden, kommt es zu Leitungsströmen. Aufgrund ohmscher Verluste wird elektromagnetische Energie in Wärme umgewandelt. Der Anteil der

durch ohmsche Verluste umgewandelten Leistung P_v ergibt sich entsprechend Gl.2-5, in der der spezifische Widerstand σ des Mediums auftritt.

$$P_v = \frac{1}{2} \int \sigma |\vec{E}|^2 dV \quad (\text{Gl. 2-5})$$

Je nach den Eigenschaften des Materials (Dielektrizitätskonstante, magnetische Permeabilität, elektrische Leitfähigkeit) und der Frequenz der Mikrowellen tragen die verschiedenen Mechanismen zur Absorption von Mikrowellenenergie bei. Außerdem sind die dielektrischen Eigenschaften frequenz- und temperaturabhängig.

2.1.2. Dipolmoleküle im Mikrowellenfeld

Befindet sich ein nichtleitender Stoff (Dielektrikum) im elektrischen Feld, so kommt es innerhalb des Stoffes zu Ladungsverschiebungen. Dieser Vorgang wird Polarisation genannt. Durch die Polarisation des Dielektrikums wird in diesem Energie des elektrischen Feldes gespeichert. Als Maß für die Fähigkeit eines Stoffes, durch Polarisation Energie zu speichern, wird die relative Dielektrizitätskonstante (Permittivität) ϵ_r angegeben. Sie ergibt sich aus dem Verhältnis der Kapazität C eines mit einem Dielektrikum gefüllten Kondensators zur Kapazität C_0 eines Kondensators, zwischen dessen Platten Vakuum anliegt. (In Gl. 2-6 ist $\epsilon_{r, st}$ die relative Dielektrizitätskonstante bei statischem Feld.)

$$\epsilon_{r, st} = \frac{C}{C_0} \quad (\text{Gl. 2-6})$$

Bei Molekülen mit permanentem Dipolmoment werden im elektrischen Feld die Ladungsschwerpunkte des Moleküls jeweils vom entgegengesetzt geladenen Pol angezogen. Das Molekül richtet sich parallel zur Feldrichtung aus. Diese Art der Polarisation heißt Orientierungspolarisation. In kondensierten Phasen wirkt die thermische Bewegung der Ausrichtung der Dipolmoleküle entgegen. Wie groß die im System hervorgerufene Abweichung von der zufälligen Orientierung der Dipolmoleküle ist, hängt von der Temperatur und von der Feldstärke ab.

Wird das elektrische Feld ausgeschaltet, nehmen die Dipolmoleküle wieder zufällige Orientierungen ein. Dieser Vorgang wird als Relaxation des Systems bezeichnet. Da Moleküle keine idealen Dipole sind (ideale Dipole haben keine Masse und kein Trägheitsmoment), können sie nicht beliebig schnell relaxieren. Die Größe der Relaxationszeit τ ist von der Größe

der Moleküle, aber auch von intermolekularen Wechselwirkungen abhängig. Wenn das anliegende elektrische Feld zeitlich veränderlich ist, dann ist die Relaxationszeit für das Zustandekommen der Orientierungspolarisation von Bedeutung: In einem elektrischen Wechselfeld können die Dipolmoleküle Feldenergie genau wie im statischen Feld speichern unter der Bedingung, dass ihre Umorientierung im Takt mit der des Feldes erfolgt. In Gasen und in flüssigen Phasen können sich Moleküle mit Frequenzen größer als 1 MHz umorientieren [42].

Man betrachte eine polare Substanz in einem elektrischen Wechselfeld, dessen Frequenz schrittweise erhöht wird. Können die Dipolmoleküle sich gleichzeitig mit dem Feld umorientieren, dann erreicht die Orientierungspolarisation denselben Wert wie im statischen Feld. Steigt die Frequenz weiter, so wird der Punkt erreicht, an dem die Moleküle dem Wechsel der elektrischen Feldkomponente nicht mehr folgen können. Die Orientierungspolarisation wird mit steigender Frequenz immer geringer, und die Permittivität des Stoffes sinkt, bis sich die Substanz wie ein unpolarer Stoff verhält. Das Absinken der Permittivität erfolgt nicht schlagartig, sondern allmählich, über ein breites Frequenzband, das Dispersionsgebiet genannt wird. Für die meisten polaren Moleküle liegt das Dispersionsgebiet im Bereich der Mikrowellenfrequenzen. In diesem Frequenzband bewirkt das elektrische Feld noch eine Orientierungspolarisation der Dipolmoleküle. Diese können der Feldumkehr nicht mehr folgen, es kommt zu einer Phasenverschiebung zwischen dem elektrischen Feld und der Polarisation. Als Konsequenz findet eine resistive Erwärmung der Substanz statt. Elektrische Energie wird in Wärmeenergie umgewandelt. Dieser Vorgang wird als dielektrischer Verlust bezeichnet: Das Dielektrikum nimmt Feldenergie auf, kann sie aber nicht speichern.

Im elektrischen Wechselfeld wird die relative Dielektrizitätskonstante zu einer komplexen Größe:

$$\underline{\epsilon}_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' = \epsilon_r \cdot e^{-j\delta} \quad (\text{Gl. 2-7})$$

wobei ϵ_r' die Permittivität, ϵ_r'' die Verlustzahl und δ der Verlustwinkel des Dielektrikums sind. Der Winkel δ steht für die Phasenverschiebung zwischen dem elektrischen Feld und der Polarisation der Dipole [43]. Als Maß für den dielektrischen Verlust einer Substanz wird in der Literatur oft der Tangens des Verlustwinkels δ angegeben. Dieser ist gleich dem Verhältnis der Verlustzahl ϵ_r'' zur Permittivität ϵ_r' . Jedoch kann man nur für Stoffe mit vergleichbarer statischer relativer Dielektrizitätskonstante (bei kleinen Werten für $\tan \delta$) anhand von $\tan \delta$ deren Fähigkeit zur Mikrowellenabsorption vergleichen [6].

Der dielektrische Verlust eines Stoffes ist bei der Frequenz am höchsten, bei der die Relaxationszeit τ das Reziproke des Produktes aus 2π und der Frequenz ist. Diese Frequenz heißt Relaxationsfrequenz ν_r . Sie liegt in der Mitte des Dispersionsgebietes und ist mit der Relaxationszeit der Moleküle durch obengenannten Zusammenhang verbunden:

$$\tau = \frac{1}{2\pi\nu_r} \quad (\text{Gl. 2-8})$$

Die dielektrische Erwärmung, die Umwandlung elektrischer Energie in Wärmeenergie geschieht im Milieu, in welchem Moleküle bzw. Molekülaggregate in Wechselwirkung miteinander stehen. Debye hat diese Erwärmung so interpretiert: Das polare Molekül rotiert unter dem Einfluss des Wechselfeldes. Zwischen diesem und den benachbarten Molekülen treten Reibungskräfte auf und im Ergebnis entwickelt sich Wärme [44]. Für eine quantitative Beschreibung der Molekülrelaxation entwickelte Debye eine Modellvorstellung, bei der das polare Molekül als Kugel angenommen wird, die in einem viskosen Medium rotiert. Unter diesen Annahmen beschrieb er die Relaxationszeit durch folgende Gleichung,

$$\tau = \frac{4\pi r^3 \eta}{kT} \quad (\text{Gl. 2-9})$$

in der r der Radius der Kugel, η die dynamische Viskosität des Mediums, k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur ist. Dieses Modell trägt der Abhängigkeit der Relaxationszeit von verschiedenen Faktoren Rechnung: von der Molekülgröße, von zwischenmolekularen Kräften und somit von der Temperatur. Eine diesem Modell entsprechende lineare Abhängigkeit der Relaxationszeit vom Produkt aus Molekülvolumen und Viskosität liegt z.B. in der homologen Reihe von Methanol bis n-Pentanol vor [42]. Je größer das Molekül ist, desto mehr Zeit wird für die Relaxation benötigt. Allerdings gibt es auch Substanzen, für die dieser lineare Zusammenhang nicht gilt. Das Vorhandensein von starren Strukturen wie Doppelbindungen oder Phenylringen kann zusätzlich lokale Rotationen (nicht die des ganzen Moleküls) verursachen. Die Relaxationszeit eines Stoffes nimmt mit steigender Temperatur ab: Je mehr thermische Energie das System besitzt, desto größer ist die Beweglichkeit der Teilchen und desto geringer die Viskosität. Mit der Änderung der Temperatur bei der Mikrowellenerwärmung verschiebt sich aus diesem Grund auch die Relaxationsfrequenz der Substanz, wie im nächsten Abschnitt dargestellt wird.

2.1.3. Dielektrische Erwärmung

Die Erwärmungsgeschwindigkeit unter Mikrowellenbedingungen ist stoffabhängig. Wie schnell eine Probe sich im Mikrowellenfeld erwärmt, wird von folgenden Faktoren bestimmt:

- dem dielektrischen Verlust,
- der Feldstärkeverteilung innerhalb der Probe¹,
- der spezifischen Wärmekapazität und
- der Wärmeleitfähigkeit.

Der dielektrische Verlust eines Stoffes ist temperaturabhängig. Dies hat seinen Grund in der Molekülrelaxation: Wird ein Stoff durch Mikrowellen einer festgelegten Frequenz erwärmt, kann der dielektrische Verlust mit steigender Temperatur zunehmen oder abnehmen. Das Verhalten der dielektrischen Eigenschaften bei der Erwärmung richtet sich nach dem Verhältnis der Relaxationsfrequenz des erwärmten Stoffes zur Frequenz der Bestrahlung.

Dies soll am Beispiel der Bestrahlung von Wasser und von Ethanol bei einer Frequenz von 2,45 GHz erläutert werden [45]. Bei der Mikrowellenerwärmung von Wasser nimmt der dielektrische Verlust mit zunehmender Temperatur ab. Die Relaxationsfrequenz von Wasser bei Raumtemperatur beträgt etwa 20 GHz, ist also wesentlich höher als die Frequenz der einfallenden Strahlung. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Beweglichkeit der Moleküle, und die Relaxationsfrequenz verschiebt sich zu höheren Frequenzen. Die einfallende Strahlung ist nun noch weiter von der Relaxationsfrequenz entfernt. Der dielektrische Verlust nimmt ab. Bei der Erwärmung von Ethanol geschieht das Gegenteil. Die Frequenz von 2,45 GHz liegt über der Relaxationsfrequenz von Ethanol bei Raumtemperatur (ca. 1 GHz). Steigt die Temperatur, nähert sich die Relaxationsfrequenz der einfallenden Frequenz an. Deshalb nimmt der dielektrische Verlust von Ethanol zu. Daten über Relaxationszeiten und dielektrischen Verlust von Methanol, Ethanol, 1-Propanol und 1-Butanol bei verschiedenen Temperaturen finden sich in [42].

Wie in Gl. 2-2 dargestellt, ist die Menge der durch ein Volumenelement aufgenommenen Verlustleistung [45] proportional der Feldstärke. In der Mehrzahl der Fälle ist die Feldstärke innerhalb eines bestrahlten Körpers nicht konstant, darum wird von lokaler Feldstärke und Feldstärkeverteilung gesprochen. Damit ein Körper möglichst gleichmäßig und schnell erhitzt wird, sollten Mikrowellen von allen Seiten in den Körper eintreten und bis in sein Inneres gelangen.

¹ bedingt durch die Probengeometrie und das Volumen

Bei der Ausbreitung in einem polaren Stoff werden Mikrowellen wie unter Punkt 1.2. beschrieben, abgeschwächt. Als theoretische Eindringtiefe x der Strahlung wird die Strecke bezeichnet, nach der die elektrische Feldstärke auf $1/e$ ihres Anfangswertes abgeschwächt worden ist [45]. Nach [46] liegt die Eindringtiefe von Mikrowellen der Frequenz 2,45 GHz in organische Stoffe zwischen 3 und 40 cm. Zur Berechnung der Eindringtiefe x werden ϵ'_r , der Realteil der komplexen relativen Dielektrizitätskonstante und der Tangens des Verlustwinkels δ für den jeweiligen Stoff benötigt [5]:

$$x = \frac{\lambda_0}{2\pi} \left[\frac{\epsilon'_r}{2} \left(\sqrt{1 + \tan^2 \delta} - 1 \right) \right]^{-1/2} \quad (\text{Gl. 2-10})$$

In Tab. 2-1 ist für einige Verbindungen die Eindringtiefe bei 20°C für Strahlung einer Frequenz von 2,45 GHz angegeben.

Tab. 2-1. Eindringtiefen von Mikrowellen (2,45 GHz) in organische Verbindungen bei 20°C berechnet auf Grundlage von Gl. 2-10 a) ϵ'_r und ϵ''_r aus [42] b) ϵ'_r und ϵ''_r berechnet nach dem Relaxationsmodell [42].

Substanz	Eindringtiefe [cm]
Methanol	1,5 ^a
Ethanol	1,8 ^a
1-Propanol	3,3 ^a
1-Butanol	5,1 ^a
2-Butanol	3,5 ^b
1-Hexanol	6,2 ^a
Benzylalkohol	2,4 ^b
Glycerin	3,0 ^a
Essigsäureethylester	33,5 ^b

Je größer der Verlustfaktor $\tan \delta$ des Materials, desto geringer ist die Eindringtiefe. Daraus ergeben sich Grenzen für die Abmessungen eines Gefäßes, in dem Substanzen erhitzt werden sollen. Das ist vor allem bei offenen Systemen wie Durchflussreaktoren zu beachten.

Dort können sich Strömungsbedingungen herausbilden, unter welchen keine Durchmischung erfolgt, wie z.B. Laminarströmung.

Bedingt durch die Probengeometrie und die Feldhomogenität im Probenraum des Mikrowellengerätes ergibt sich die Feldstärkeverteilung in der Probe. Hat die Probe Kugelform, kann es durch Fokussierungseffekte dazu kommen, dass sich der wärmste Punkt im Inneren der Kugel befindet [45]. Bei Feststoffen spielt die Partikelgröße und die Beschaffenheit der Oberfläche eine Rolle für die Ausbildung des Temperaturprofils [47]. Die Wärmeentwicklung wird also nicht an allen Punkten der Probe gleich stark sein. Damit die Probe eine gleichmäßige Temperatur hat, muss ausreichend guter Wärmetransport innerhalb der Probe erfolgen. Für organische Lösungsmittel ist diese Bedingung einfach zu erfüllen, wenn sie durchmischt werden.

Bei Erwärmung von Mehrphasengemischen, viskosen Flüssigkeiten und Feststoffen kann es dagegen aufgrund der Feldstärkeunterschiede innerhalb der bestrahlten Probe zur Entstehung eines Temperaturprofils kommen. In Stoffen, die stark Mikrowellen absorbieren und die Wärme nicht schnell genug abführen, können starke lokale Überhitzungen auftreten. Ein typisches Beispiel dafür sind Oxid- und Nitridkeramiken [5]. Bei solchen Materialien steigt der Verlustfaktor stark mit der Temperatur an, was den Energieeintrag an der heißesten Stelle zusätzlich begünstigt.

2.2. ERHITZEN VON REAKTIONSGEMISCHEN DURCH MIKROWELLEN

Die für eine Reaktion nötige Aktivierungsenergie kann dem Reaktionsgemisch durch Mikrowellenerwärmung zugeführt werden, sofern die Substanzen Mikrowellen absorbieren. Die Absorption findet aufgrund der vorher erklärten Verlustmechanismen statt. Es finden keine anderen Reaktionen zwischen den bestrahlten Substanzen statt als im Falle konventionellen Erhitzens. Die Energie von Mikrowellenphotonen liegt um mehrere Größenordnungen unter den Bindungsenergien kovalenter, ionischer und Wasserstoffbrückenbindungen (vgl. Tab. 2-2). Eine Veränderung des Reaktionsmechanismus ist daher nicht möglich.

Tab. 2-2. Energiegehalt von chemischen Bindungen (aus a) [48] und b) [43]) und von Mikrowellenphotonen.

	Energie in eV
CC-Einfachbindung	3,61 (a)
CC-Doppelbindung	6,35 (a)
CO-Einfachbindung	3,74 (a)
CO-Doppelbindung	7,71 (a)
CH-Bindung	4,28 (a)
OH-Bindung	4,80 (a)
Wasserstoffbrückenbindung	0,04- 0,44 (b)
MW 0,3 GHz	$1,2 \cdot 10^{-6}$
MW 2,45 GHz	$1,0 \cdot 10^{-5}$
MW 300 GHz	$1,2 \cdot 10^{-3}$

Bei der Verwendung von Mikrowellen für die Durchführung chemischer Reaktionen ist in bestimmten Fällen beobachtet worden, dass die Umsetzung im Mikrowellenfeld in kürzerer Zeit erfolgte als die Umsetzung bei Zufuhr von Wärmeenergie. Diese Fälle kann man in drei Gruppen aufteilen:

- Überhitzen von Flüssigkeiten: Es sind Arbeiten veröffentlicht worden, in denen unter Mikrowellenbestrahlung ohne Druckanwendung Temperaturen in Lösungsmitteln erreicht wurden, die deren Siedepunkt deutlich übersteigen [49]. Die Autoren berichteten, dass es in den überhitzten Lösungsmitteln zum Rückfluss kam, wobei die Temperatur in der flüssigen Phase bis zu 20 K höher blieb als die Siedetemperatur des Lösungsmittels. Nach Aussage der Autoren konnte dieser Zustand minutenlang 50 bzw. stundenlang [49] aufrechterhalten werden. Beim Sieden befindet sich das System (die flüssige Phase und die Gasphase) nicht im thermischen Gleichgewicht. Die Flüssigkeit ist beim Sieden überhitzt. Es ist zu vermuten, dass, je stärker die Wärmezufuhr ist, das System umso weiter vom Gleichgewichtszustand entfernt wird. Diese Überhitzung im Mikrowellenfeld ist an Lösungsmitteln wie Ethanol beobachtet worden, deren dielektrischer Verlust mit steigender Temperatur größer wird (die Wärmeentwicklung verstärkt sich, je höher die Temperatur wird). Nach den oben zitierten Autoren wird eine höhere Reaktionstemperatur und demzufolge eine kürzere Reaktionszeit erreicht. Diese Methode

wurde z.B. bei der Veresterung von Phtalsäureanhydrid mit 1-Butanol und bei der Veresterung von Weinsäure mit Ethanol am Rückfluss angewendet [51].

- Reversible Parallelreaktionen: Es handelt es sich um Reaktionen, bei denen die Reaktionszeit in der Größenordnung der Aufheizzeit liegt. Das Aufheizen durch Mikrowellen kann die Reaktionszeit wesentlich verkürzen. Bei dieser Art von Reaktionen ist es möglich, dass durch Anwendung von Mikrowellen ein anderes Ergebnis der Synthese erreicht wird als bei thermischem Energieeintrag. Dies kann bei reversiblen Parallelreaktionen der Fall sein [52]. Für die Sulfonierung von Naphtalen, bei der zwei Produkte entstehen können (Naphtalen-1-Sulfonsäure und Naphtalen-2-Sulfonsäure), ist festgestellt worden, dass sich bei Behandlung mit Mikrowellenstrahlung die Produktverteilung änderte [8]. Es entstand bevorzugt das thermodynamisch stabilere Produkt, das weniger schnell gebildet wird. Wurde das Reaktionsgemisch konventionell erhitzt, ergaben sich gleiche Anteile der Isomeren. Es wurde gezeigt, dass die beim Erhitzen durch Mikrowellen beobachtete Selektivität ihre Ursache in der Aufheizgeschwindigkeit hat.
- Ausbildung von lokalen Überhitzungen: Bei der Heterogenkatalyse und bei Reaktionen auf Trägermaterialien wurde bei Erhitzen durch Mikrowellen eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt als bei konventionellem Erhitzen, obwohl die im Reaktionsgemisch gemessene Temperatur in beiden Fällen die gleiche war. Nach Chemat et al. ist eine Voraussetzung für die Beschleunigung, dass sich der feste Katalysator im Mikrowellenfeld befindet [9]. Lässt man nur die mikrowellenerwärmte Reaktionsmischung durch das Katalysatorbett strömen, ist die Reaktion gleich schnell wie bei konventionellem Erhitzen. Thermographische Aufnahmen während der Bestrahlung einer Al_2O_3 -Probe ergaben, dass innerhalb dieser Probe Zonen beträchtlich höherer Temperatur als der Durchschnittswert vorkommen [53]. Ein zweiter Hinweis auf diese ‚hot spots‘ wurde erbracht, als unter Temperaturkontrolle eine Probe Al_2O_3 im Mikrowellenfeld auf 800°C erhitzt wurde. Bei der nachfolgenden Untersuchung der Probe wurde entdeckt, dass an verschiedenen Punkten des Materials ein Phasenübergang von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zum $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ stattgefunden hatte, der erst ab 1000°C möglich ist. Nach [10] ergibt sich durch die Entstehung wesentlich heißerer Reaktionszonen am Katalysator bzw. Träger eine nicht isothermale Kinetik, wodurch die Umsetzung schneller vonstatten geht.

Die in den vorangehenden Abschnitten dieses Kapitels dargestellten Sachverhalte sind Ergebnis zahlreicher Untersuchungen, die an einer Vielfalt von Reaktionssystemen geführt wurden. In den Anfängen der mikrowellenunterstützten Synthese entstand zunächst der Eindruck, dass durch Mikrowellenstrahlung zahlreiche Reaktionen beschleunigt werden könnten. Besonders bei ersten Anwendungen von Mikrowellen zum Erhitzen chemischer Systeme wurden vom Fall konventionellen Erhitzens abweichende Ergebnisse erhalten. Von mehreren Arbeitsgruppen wurde dies als Ergebnis von „nichtthermischen Effekten“ gedeutet [54-56]. Es wurde postuliert, dass Substanzen eine spezifische Aktivierung durch das Mikrowellenfeld erfahren.

Es wurden Arbeiten publiziert, in denen gegenteilige Ergebnisse dargestellt wurden [13, 57]. Theoretische Einwände gegen die spezifische Aktivierung wurden erhoben [43]. Eine verstärkte Untersuchung des Reaktionsverlaufs unter Mikrowellenbestrahlung wurde begonnen, genaue Vergleiche mit Reaktionen unter konventionellem Erhitzen wurden durchgeführt [9, 11, 12]. Dabei wurde besondere Sorgfalt auf die Kontrolle der Reaktionsbedingungen gelegt [vgl. 14]. Bei den oben zitierten Beispielen ergab sich, dass, wenn die Reaktionen unter genau vergleichbaren Bedingungen durchgeführt wurden, sie mit gleicher Geschwindigkeit verliefen und ein Produkt gleicher Zusammensetzung erhalten wurde. Zwei Arbeitsgruppen [11, 12] überprüften frühere Ergebnisse, die als Hinweise auf eine Beschleunigung durch das Mikrowellenfeld gedeutet worden waren. Sie erhielten in späteren Messungen unter genauer Temperaturkontrolle die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit im Mikrowellenfeld wie bei konventionellem Erhitzen. Die früheren Ergebnisse wurden dahingehend interpretiert, dass bei der Umsetzung unter Mikrowellenbestrahlung höhere Temperaturen herrschten.

Tatsächlich sind vor allem in früheren Jahren viele Arbeiten im Mikrowellenfeld ohne ausreichende Temperaturkontrolle durchgeführt worden. Sehr oft dienten geschlossene Gefäße als Reaktoren. Bei Anwendung letzterer ist es möglich, das Reaktionsgemisch mittels Mikrowellenstrahlung sehr schnell auf Temperaturen zu bringen, die weit über dessen Siedepunkt liegen. Damit kann die Reaktion um mehrere Größenordnungen schneller im Vergleich zur drucklos geführten Umsetzung stattfinden.

Bei Verwendung von Haushaltsmikrowellengeräten zur Bestrahlung des Gemischs sind die Reaktionsbedingungen nur unzureichend beschreibbar, wenn am Gerät nicht zusätzliche Modifikationen vorgenommen wurden. Da die Temperatur und der Druck nicht gemessen werden konnten, sind in Veröffentlichungen oft stattdessen die Energiestufe sowie die Bestrahlungszeit angegeben. Wie unter 3.3. gezeigt wird, ist es nicht möglich, auf der Basis

dieser Angaben mit einem beliebigen Mikrowellengerät diese Reaktionsbedingungen zu reproduzieren. Durch die Vielfalt nicht vergleichbarer Geräte, die von Forschern verwendet werden, kann man die Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen nicht mit eigenen Ergebnissen vergleichen.

Oft steht für Arbeitsgruppen, die Mikrowellenerhitzen für Synthesen nutzen, die Entwicklung neuer Synthesewege im Vordergrund. Es werden Mikrowellenanwendungen entwickelt, die zum Ersatz alter Reaktionsvorschriften gedacht sind. So gibt es eine Reihe von Arbeiten, in denen kein Vergleich des Reaktionsverlaufes bei konventioneller Wärmezufuhr und bei Mikrowellenbestrahlung stattfindet [58-60]. Der Begriff „Beschleunigung“ wurde in den oben zitierten Arbeiten offensichtlich auf die Synthese an sich bezogen.

Mikrowellenanwendungen haben mittlerweile einen festen Platz unter den Möglichkeiten des Energieeintrags für chemische Reaktionen. Allgemein gilt, dass mit Hilfe von Mikrowellen Stoffe mit sehr hoher Geschwindigkeit erwärmt werden können. Wie unter 3.4. gezeigt wird, ist das nicht der einzige Grund, aus dem diese Art des Erhitzens interessante Möglichkeiten für die Durchführung chemischer Prozesse bietet.

3. Mikrowellengeräte und Mikrowellenreaktoren

3.1. ERZEUGUNG VON MIKROWELLENSTRAHLUNG

In handelsüblichen Mikrowellengeräten wird die Strahlung durch ein Magnetron erzeugt. Dieses besteht aus einer Kathode, die von einer ringförmigen Anode mit Resonatorkörpern umgeben ist. Zum Betrieb des Magnetrons wird Hochspannung angelegt und die Kathode beheizt. Aus dem Filament der Kathode treten Elektronen aus. Unter dem Einfluss eines Magnetfeldes werden die Elektronen daran gehindert, auf gerader Bahn zur Anode zu gelangen. Die Elektronen bewegen sich auf zykloiden Bahnen. Beim Vorbeifliegen an den Resonatorkammern regen sie (durch Verdrängung von Elektronendichte im Resonatormaterial) in diesen Hochfrequenzschwingungen an. Durch das zeitlich veränderliche Feld am Resonator werden die nachfolgenden Elektronen beschleunigt bzw. abgebremst und ordnen sich so zu „Paketen“. Beim Abbremsen geben die Elektronenpakete Energie an das Hochfrequenzfeld ab. Die Schwingung wird verstärkt, löst sich von ihrem Entstehungsort und wird durch eine Antenne in den Wellenleiter ausgekoppelt.

Ein Netzteil stellt die Hochspannung für das Magnetron zur Verfügung. Es gibt zwei Arten von Netzteilen, gepulste und Schaltnetzteile. Im Folgenden soll die Funktionsweise des gepulsten Netzteiles beschrieben werden:

Ein HV-Trafo erhöht die Netzspannung von 230 V auf 2 kV. Durch eine HV-Diode und einen HV-Kondensator wird die Spannung noch auf 4 kV verdoppelt. Im gepulsten Netzteil befindet sich auch ein Heiztrafo. Dieser liefert den Strom (20 A), der das Filament der Katode am Magnetron zum Glühen bringt. Beim diesem Typ Netzteil ist der Anodenstrom am Magnetron immer gleich, deshalb kann die vom Magnetron in den Probenraum eingespeiste Leistung nicht variiert werden. Die Eingangsspannung am Netzteil wird gepulst. So strahlt das Magnetron nicht kontinuierlich Mikrowellen ab.

Der Pulsbetrieb gibt die Möglichkeit, die Energiemenge zu variieren, mit der die Probe bestrahlt wird. Hierzu kann der Benutzer am Steuerprogramm des Gerätes die Pulslänge einstellen. Die Periodendauer (Dauer des Pulses und des Pulsabstandes) ist konstant. Der im Programm angezeigte Wert ist die während des Pulses eingestrahlte Energie dividiert durch die Periodendauer (hat also die Dimension einer Leistung).

Beim Schaltnetzteil wird der Anodenstrom nach dem Prinzip einer Phasenanschnittsteuerung geregelt [61]. Dadurch ist es möglich, jeden beliebigen Wert zwischen Null und dem Maximum für die eingespeiste Leistung einzustellen. Bei dieser Art Netzteil sind die Schwankungen im Anodenstrom geringer als beim gepulsten Netzteil. Die Leistungsabgabe erfolgt kontinuierlich.

3.2. MIKROWELLENFELDER IN RESONATOREN

Ein allseitig leitend abgeschlossener Hohlraum kann als Resonator für elektromagnetische Strahlung bezeichnet werden [62]. Die Strahlung wird an den Wänden reflektiert, und es bilden sich Interferenzmuster aus. Die Abmessungen des Resonators bestimmen über Zahl und Art der Wellentypen, die sich darin ausbreiten [45]. In der Literatur wird der Begriff „Wellentyp“ meist durch „Modus“ (engl.: mode) wiedergegeben. Da der Probenraum in Mikrowellengeräten durch glatte Metalloberflächen begrenzt wird, kann dieser als Resonator betrachtet werden. Es gibt zwei Typen von Resonatoren, in denen Proben bestrahlt werden, multimode und monomode genannt. Diese beiden Typen unterscheiden sich im Wesentlichen durch Energiedichte und Feldstärke sowie durch die Verteilung der einfallenden Strahlung auf das Probenvolumen.

Ein monomode-Resonator ist ein Hohlleiter, der so entworfen wurde, dass sich darin nur ein Modus ausbreitet. Üblicherweise wird bei der Auslegung des Resonators mit der Wellenlänge

der Mikrowellenstrahlung in Luft (12,2 cm für 2,45 GHz) gerechnet. Gebräuchliche Abmessungen für einen Rechteckhohlleiter sind z.B. ein Querschnitt von 86 x 43 mm und eine Länge von 173,5 mm [61]. Die Länge des Resonators beträgt ein ganzzahliges Vielfaches der halben Wellenlänge, so dass sich eine stehende Welle ausbilden kann. Es bilden sich ortsfeste Wellenbäuche und Wellenknoten aus. In der Mitte jedes Wellenbauches ist die Amplitude maximal. In Abb. 3-1 ist eine stehende Welle schematisch dargestellt.

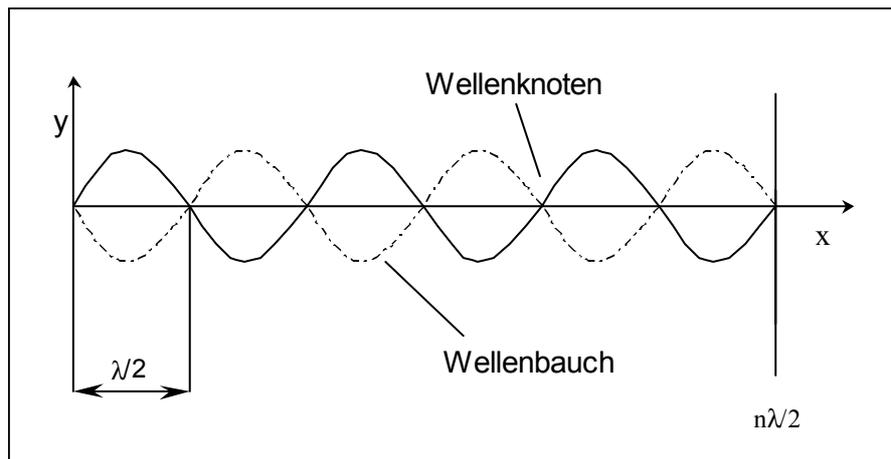


Abb. 3-1. Ausbreitung einer Welle auf einer Strecke der Länge $n\lambda/2$. Überlagerung der einfallenden Welle (durchgehende Linie) mit der reflektierten Welle (gestrichelte Linie).

Das Gefäß mit der Probe wird so in den Hohlleiter eingebracht, dass es einen dieser Wellenbäuche einschließt. Der Durchmesser von Probengefäßen in monomode-Resonatoren beträgt meist bis zu 3 cm. Auf der Position des Probengefäßes ist eine Feldverteilung entsprechend einer Sinusfunktion nur für das Dielektrikum Luft zu erwarten. Das Einbringen der Probe verändert das Dielektrikum im Hohlleiter. Damit sind die Bedingungen für die stehende Welle nicht mehr erfüllt. Aus diesem Grund sind für monomode-Resonatoren Abtuner entwickelt worden, mit deren Hilfe die phasenrichtige Reflexion möglich ist [34]. Für die elektrische Feldkomponente wurde die Feldverteilung im Probengefäß von monomode-Resonatoren modelliert [50].

Im monomode-Resonator ist die in die Probe eintretende Leistungsdichte hoch. Daher können hohe Aufheizgeschwindigkeiten erreicht werden. Die Strahlung trifft nur auf einen Ausschnitt der Probenoberfläche [61] auf. Dies ist nachteilig für die Aufheizgeschwindigkeit, wenn die Bestrahlung größerer Substanzmengen beabsichtigt wird. Nach [6] ist die Bestrahlung von Volumina über 500 ml im monomode-Resonator nicht mehr günstig.

Multimode-Resonatoren haben üblicherweise ein Volumen von 30 bis 40 L. In multimode-Geräten wird die Strahlung derart in den Resonator eingekoppelt, dass sie gleichmäßig

verteilt an die Wände fällt und von diesen wieder reflektiert wird. Dazu werden in der Regel mechanische Feldverteiler, Wellenrührer genannt, verwendet. Beim Wellenrührer kann es sich z.B. um eine rotierende Antenne (Panasonic NE 1846) oder um einen rotierenden Pyramidenstumpf (ETHOS-Geräte, MLS) handeln. Der Einsatz des Feldverteilers führt zur Herausbildung vieler verschiedener Wellentypen. Die Strahlung wird auf den gesamten Probenraum verteilt, und so wird die Probe von allen Seiten bestrahlt.

Die Energieumwandlung kann an der ganzen Probe stattfinden, sofern diese völlig durchstrahlt wird. Damit ein großes Probenvolumen schnell aufgeheizt wird, ist es nötig, dass die Strahlung an möglichst vielen Punkten in die Probe eintritt. Daher ist für die Bestrahlung großer Mengen der Einsatz eines multimode-Resonators mit Wellenrührer vorteilhaft. Eine möglichst homogene Feldverteilung im Resonator ist anzustreben, damit ein uniformes Aufheizen der Probe garantiert werden kann.

Im multimode-Resonator wird die Strahlung an den Wänden reflektiert, es kommt zur Ausbildung von Interferenzmustern, also zu Feldstärkeminima und -maxima. Damit im gesamten Probenraum eine gleichmäßige Feldstärke herrscht, muss dieser so bemessen sein, dass eine hinreichende Anzahl von Wellentypen im Resonator ausbreitungsfähig ist. Diese hängt vom Verhältnis der Abmessungen des Resonators zur Wellenlänge ab. In Geräten, die Strahlung von 2,45 GHz verwenden, sind selbst Resonatoren mit Volumina von mehreren Kubikmetern nicht ausreichend groß, um diese Homogenitätsbedingung zu erfüllen [35].

3.3. REAKTIONSBEDINGUNGEN IN MIKROWELLENGERÄTEN

3.3.1. Haushaltsmikrowellengeräte

Kürzlich ist eine umfassende Übersicht über Mikrowellenanwendungen in der organischen Synthese erschienen [6]. Diesem Bericht zufolge werden die meisten Umsetzungen noch heute in Haushaltsmikrowellengeräten durchgeführt. Es wird argumentiert, dass die Anwendung solcher Geräte zu einer Vielzahl von nicht reproduzierbaren Synthesen und schwer interpretierbaren Ergebnissen geführt hat. Die Ursache dafür wird in der Bauweise und Ausstattung der Geräte gesehen. Im Ofenraum von Haushaltsmikrowellengeräten sind üblicherweise drei bis sechs Wellentypen präsent, deren Überlagerung nicht für eine homogene Feldverteilung ausreicht [6].

Tatsächlich wurden bei der Erwärmung von Lebensmitteln in Haushaltsmikrowellengeräten beträchtliche Temperaturunterschiede im Gut festgestellt [63]. Die Geräte sind für

kurzzeitigen Betrieb bei maximaler Leistung ausgelegt; längere Bestrahlung von kleinen Mengen organischer Substanzen kann dem Gerät schaden und es besteht das Risiko von Durchschlägen. Es gibt keine Kontrollmöglichkeit von Temperatur und Druck im Reaktionsgemisch. Dadurch können kritische Situationen nicht bemerkt werden und es kann zu Unfällen kommen [64]. Außerdem werden Synthesebedingungen in Haushaltsmikrowellengeräten oft nur durch Angaben über Energiestufe und Zeit beschrieben [6], was nicht ausreicht, um die Synthese nach der gegebenen Reaktionsvorschrift in einem anderen Gerät zu reproduzieren.

3.3.2. Anforderungen an Mikrowellengeräte für chemische Reaktionen

- Kontrolle der Temperatur: Für die Temperaturmessung im Mikrowellenfeld können keine gebräuchlichen Thermometer verwendet werden, die Metall enthalten. Es besteht das Risiko elektrischer Entladungen, da metallische Körper mit über $\lambda/4$ Länge als Antennen wirken. Das Mikrowellengerät muss mit einem Thermosensor ausgestattet sein, der keine Mikrowellenenergie absorbiert, da sonst die Messung verfälscht wird. Drei Arten von Temperaturelementen sind in Mikrowellengeräten gebräuchlich: geerdete und speziell abgeschirmte Metall-Thermosensoren und faseroptische Sensoren zur direkten Messung sowie IR-Sensoren zur indirekten Temperaturmessung.
- Regelung: Die eingespeiste Leistung muss in Funktion der Solltemperatur und ggf. des vorgegebenen Druckes verändert werden können. Viele Mikrowellengeräte besitzen elektronische Regler.
- Möglichkeit zum Einbau einer Apparatur: Beim Einbau einer Apparatur wird das Reaktionsgefäß mit außerhalb des Probenraumes befindlichen Teilen der Apparatur verbunden. Dafür müssen sich im Probenraum Öffnungen befinden. Diese sollten so gestaltet sein, dass keine Mikrowellenstrahlung in die Umgebung austreten kann.

3.4. ENTWICKLUNG VON MIKROWELLENREAKTOREN

Die Bestrahlung eines Reaktionsgemisches mit Mikrowellen führt zu einem schnellen Temperaturanstieg, da sich die Wärme direkt im Gemisch entwickelt. Es ist kein Wärmedurchgang durch die Reaktorwand nötig. Aufheizgeschwindigkeiten von mehreren Kelvin pro Sekunde, wie sie unter Mikrowellenbestrahlung erreicht werden, sind durch konventionelles Erhitzen (Wärmetransport) nicht mit einfachen Mitteln zu erreichen [52].

Voraussetzung für eine effiziente Erwärmung ist, dass das Reaktionsgemisch Mikrowellen absorbiert. Zu unpolaren Reaktanden können Mikrowellen absorbierende Hilfsstoffe, z.B. polare Cosolventien [16, 42] oder ionische Flüssigkeiten [6], zugegeben werden, um die Mischung effizient aufzuheizen. In einer kürzlich erschienenen Arbeit [65] wurde durch Zugabe von Metalloxidpartikeln zu unpolaren organischen Lösungsmitteln erreicht, dass diese sich ebenschnell aufheizen wie Wasser. Unter Mikrowellenbestrahlung kann ein Überschwingen der Solltemperatur durch Regelung leicht verhindert werden: Beim Abschalten der Strahlungsquelle hört das Erhitzen der Substanz augenblicklich auf, da das Reaktionsgemisch nicht mit einer wärmeren Masse in Kontakt ist. Das Vermeiden von unkontrollierten Überhitzungen ist ein wichtiger Sicherheitsaspekt.

Beim präparativen Arbeiten im Labor ist Mikrowellenstrahlung vorteilhaft einsetzbar. Die Nutzung von Mikrowellen spielt bei der Entwicklung neuer Synthesemethoden eine Rolle [6, 66, 67]. Bei Esveld et al. ist Erhitzen durch Mikrowellen der Ansatz zur Entwicklung einer Wachstestersynthese ausgehend von einem festen Gemisch. Die rasche Mikrowellenerwärmung des Reaktionsgemisches im Ganzen erlaubt es, die Umsetzung bei möglichst hoher Temperatur (nahe der Zersetzungstemperatur des Produktes) ablaufen zu lassen. Wird das Reaktionsgemisch konventionell auf diese Temperatur gebracht, muss es so lange der Wärmezufuhr ausgesetzt werden, bis sich an den Gefäßwänden schon Zersetzungsprodukte bilden [39]. Ionische Flüssigkeiten, die zunehmend als Lösungsmittel für Synthesen verwendet werden, sind aufgrund ihrer Eigenschaften sehr gut für Mikrowellenerwärmung geeignet [68]. Diese Substanzen sind exzellente Mikrowellenabsorber. Ihr hoher Siedepunkt und ihre geringe Flüchtigkeit ermöglichen es, ohne Druckanwendung hohe Temperaturen zu erreichen.

Von Seiten der Industrie gibt es Bestrebungen, die Dauer chemischer Prozesse zu minimieren. Die Entwicklung von Synthesemethoden mit Mikrowellenerhitzung kann dafür neue Lösungen liefern. Auch ist die Anwendung bei solchen Produktionsanlagen denkbar, welche öfters auf ein anderes Produkt umgestellt werden und immer wieder neu angefahren werden müssen. Möglicherweise kann beim Erhitzen des durch den Reaktor strömenden Reaktionsgemisches durch Einsatz von Mikrowellen im Vergleich zum konventionellen Erhitzen Energie gespart werden. Allerdings muss dies noch gründlich untersucht werden.

Wie kürzlich bewiesen wurde [39], sind Anordnungen für Reaktionen im Mikrowellenfeld über den Labormaßstab hinaus vergrößerungsfähig. Die Anwendung von Mikrowellen bei chemischen Prozessen im industriellen Maßstab ist allerdings noch nicht erreicht. Es fehlte bisher an der Entwicklung großer Reaktoren und Mikrowellengeräte, in denen diese

betrieben werden können. Erst seit kurzer Zeit gibt es käufliche Pilotanlagen. Diese Anlagen sollen weiterentwickelt werden, um die entsprechenden Anwendungen in der Industrie zu etablieren.

In der Literatur sind Mikrowellenreaktoren für diskontinuierliche und kontinuierliche Prozesse beschrieben. Am Anfang standen sehr einfache Apparaturen. Die ersten kontinuierlichen Reaktionen wurden in Glas- oder Teflonwendeln durchgeführt, die in den Garraum einer Haushaltsmikrowelle eingebaut worden waren [28, 69]. Mit einer ähnlichen Apparatur wurden in präparativem Maßstab verschiedene Dihydropyridine synthetisiert [70]. Für batch-Prozesse in Haushaltsmikrowellengeräten wurden fest verschlossene Kunststoffbehälter verwendet [71].

Ein Problem dieser Apparaturen ist, dass keine ausreichende Kenntnis von Temperatur (und Druck) im Reaktor vorliegt. Die Reaktionsbedingungen sind schlecht beschreibbar, das ist ein Hindernis beim Erstellen einer allgemein gültigen Synthesevorschrift. Mit der Entwicklung von Temperatur- und Drucksensoren für Mikrowellengeräte wurde es möglich, die Reaktionsbedingungen im Reaktor zu beschreiben. Mehrere Arbeitsgruppen haben sich mit der Entwicklung von Mikrowellenreaktoren befasst. Die meisten bisher entwickelten Reaktoren sind für Synthesen im Labormaßstab ausgelegt.

Auf dem Gebiet der diskontinuierlichen Synthese sind Arbeiten von Strauss et al. erschienen [19]. Sie führten Umsetzungen von Riechstoffen in Wasser bei Temperaturen um 250 °C durch. Dafür entwickelten sie einen bis 10 MPa druckstabilen Reaktor, der in einem multimode-Resonator betrieben wird. Das Fassungsvermögen des Reaktors beträgt 100 ml. Kürzlich wurde von Pipuš et al. ein 500 ml-Reaktor vorgestellt, in dem Veresterungsreaktionen bei 250 °C und 1,2 MPa durchgeführt wurden. [7].

Eine kontinuierliche Apparatur mit einer Kontrollmöglichkeit für Temperatur und Druck wurde von Cablewski et al. entworfen [15] und ihre Eignung für verschiedenste organische Synthesen getestet. Der Reaktor besteht aus einer Teflonspirale (Innendurchmesser 3 mm, Länge 3 m) mit Wärmetauscher und Druckventil. Die Anlage kann bis zu Temperaturen von 200 °C und Drücken bis 1 MPa betrieben werden. Für drucklose Anwendungen sind verschiedene Rohrreaktoren aus Glas, und zwar Festbettreaktoren [9, 36], sowie Reaktoren für homogene flüssige Phasen entwickelt worden [37]. Das Volumen dieser Reaktoren beträgt 30 bis 60 ml.

Zum Teil sind in diesen Arbeiten für den Labormaßstab beachtliche Durchsätze erreicht worden [37]: Bei der Sulfonierung von Mesitylen strömte das Reaktionsgemisch mit einer

mittleren Verweilzeit von ca. 1 min durch den Reaktor. Die Ausbeute nach dem Durchlauf betrug 95 %. Bei langsameren Reaktionen, wie z.B. bei der heterogen katalysierten Veresterung von Essigsäure mit n-Propanol werden längere Aufenthaltszeiten im Reaktor benötigt, damit der Endpunkt des Umsatzes erreicht wird [38]. Also ist der Durchsatz in diesem Fall geringer. In [38] wird eine hohe Flußgeschwindigkeit (80 ml/min) gewählt, damit der Katalysator fluidisiert wird. So muss das Gemisch mehrmals durch den Reaktor gepumpt werden, bis der Endpunkt des Umsatzes erreicht ist. Schnelle Reaktionen wie die oben erwähnte Sulfonierungsreaktion sind eher eine Ausnahme. Viele der technisch wichtigen Reaktionen wie z.B. Estersynthesen sind wesentlich langsamer. Damit für solche Synthesen befriedigende Durchsätze erreicht werden, sollten längere Reaktoren zur Verfügung stehen.

Bei der Bestrahlung kleiner Mengen an Reaktionsgemisch bzw. schlecht Mikrowellen absorbierender Stoffe wird der Hauptteil der Strahlungsintensität nicht von der Probe aufgenommen. In [19] wird berichtet, dass es unter diesen Bedingungen zu elektrischen Entladungen kommen kann. Wird die Strahlung nicht abgeführt, kommt es durch Verluste an den Wänden zur Absorption. Dies ist der Lebensdauer des Gerätes abträglich. In [37] wurde die ungenutzte Leistung gemessen und versucht zu minimieren. In den oben zitierten Arbeiten [9, 37] sind die Reaktionsapparaturen mit einer Wasserlast ausgerüstet, die die ungenutzte Strahlung absorbiert. Beim Bestrahlen größerer Probevolumina dagegen kann die in den Probenraum abgegebene Leistung gut ausgenutzt werden [7, 16]. Größere Reaktoren werden gebraucht, damit effizienter Leistung aufgenommen wird und höhere Durchsätze möglich sind.

Bei der Vergrößerung von Mikrowellenreaktoren muss der Eindringtiefe der Mikrowellen in die Substanzen Rechnung getragen werden. Daraus können sich Begrenzungen für den Radius eines Reaktors ergeben: In einem Reaktor, der vollständig durchstrahlt wird, findet die Energieumwandlung im gesamten Gemisch statt. Bei dieser Art des Erhitzens (durchdringendes Heizen) ist der Temperaturanstieg im Gemisch wesentlich schneller als bei Erhitzen mit konventionellen Mitteln. Wird das Reaktionsgefäß stark vergrößert, dass die Eindringtiefe in das Reaktionsgemisch nur einen geringen Bruchteil seines Radius ausmacht, ist zu erwarten, dass die Aufheizgeschwindigkeit geringer ist. Die Wärme muss durch Konvektion ins Innere des Reaktionsgemisches transportiert werden. In dieser Situation hängt die Aufheizgeschwindigkeit auch von der Durchmischung ab. Allgemein sollte bei Vergrößerung des Reaktionsgefäßes die Leistungsdichte im Probenraum erhöht werden.

4. Alkoholyse

4.1. ALKOHOLYSEGLEICHGEWICHT

Die Alkoholyse kann analog zur Hydrolyse als eine Reaktion aufgefasst werden, bei der die OH-Gruppe des Alkohols die Spaltung einer Kohlenstoff-Element-Bindung bewirkt [72]. Zur Alkoholyse zählt die Bildung von Estern durch Reaktion von Carbonsäuren oder Carbonsäurederivaten mit einem Alkohol. Für die Herstellung von Carbonsäureestern durch Alkoholyse existiert eine Vielzahl von Methoden [vgl. 73]. Alkoholyse sind typische Gleichgewichtsreaktionen, sie sind reversibel. Diese Reaktionen laufen nie vollständig, sondern bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes ab. Im Gleichgewichtszustand sind neben den Produkten noch zum Teil Ausgangsstoffe vorhanden.

Um ein Alkoholysegleichgewicht auf die Seite der Produkte zu verschieben, ist die wichtigste Einflussmöglichkeit die Konzentration der Reaktanden. Eines der Edukte, z.B. die Acylkomponente, kann im Überschuss eingesetzt werden. Damit ist es möglich, einen vollständiger Umsatz der Alkoholkomponente zu erzielen. Bei Estersynthesen in dieser Form ist nachteilig, dass der überschüssige Ausgangsstoff mit erwärmt, aufgearbeitet und zurückgeführt bzw. entsorgt werden muss.

Auch das Entfernen eines der Produkte führt zur Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Produktseite. So ist es üblich, bei der Veresterung einer Carbonsäure mit einem Alkohol das dabei entstehende Wasser durch Schlepptmittel aus dem System zu entfernen. Eine Alternative dazu ist die Verwendung von Dehydratisierungsmitteln, z.B. Molsieb. Allerdings sind diese Methoden zur Entfernung des Wassers problematisch, und die vollständige Umwandlung der Reaktanden in Produkte ist damit nicht leicht zu erreichen [74]. Wenn eines der Produkte einer spontanen Umlagerung unterliegt, kann das Gleichgewicht ebenfalls auf die Produktseite verschoben werden. Ein typisches Beispiel ist die Alkoholyse von Vinylestern. Der entstehende Vinylalkohol lagert sich zu Acetaldehyd um (Keto-Enol-Tautomerie) und wird so aus dem Gleichgewicht abgezogen.

Die Reaktion der Carbonsäurederivate mit Alkoholen kann durch Säuren und Basen katalysiert werden. Bei der Alkoholyse der freien Carbonsäure ist dagegen nur die Anwendung saurer Katalysatoren möglich. Mit starken Säuren wie Schwefelsäure, wasserfreiem Chlorwasserstoff, Sulfonsäuren und sauren Ionenaustauschern können

Alkoholyse erheblich beschleunigt werden. Schwefelsäure fungiert nicht nur als Katalysator, sondern kann außerdem das Reaktionswasser binden [75].

Im Falle empfindlicher Reaktanden kann der Einsatz stark saurer Katalysatoren zu Nebenreaktionen führen und so die Ausbeute stark herabsetzen. Säureempfindliche Verbindungen sind z.B. sekundäre und tertiäre Alkohole, die im Säuren durch Eliminierung von Wasser Olefine bilden. In neueren Methoden für Alkoholyse mit säureempfindlichen Alkoholen werden π -Säuren wie Tetracyanoethen als Katalysatoren verwendet [76]. Auch Esterasen (esterspaltende Enzyme) sind für die Alkoholyse empfindlicher Verbindungen geeignet. Gegenüber chiralen Stereoisomeren zeigen Esterasen oft hohe Selektivität [77].

4.2. KINETISCHE RACEMATRENNUNG MIT ENZYMEN

Eine Methode zur Enantiomerentrennung bei Racematen optisch aktiver Alkohole ist die enzymkatalysierte Umsetzung mit einem Ester. Das Enzym (die Esterase) hat ein aktives Zentrum, einen Hohlraum, in dem sich die katalytisch wichtigen Aminosäurereste befinden. Die Größe des aktiven Zentrums und die Anordnung der katalytisch wichtigen Aminosäurereste sind entscheidend für die Substrat- und Stereospezifität des Enzyms. Damit der Alkohol umgesetzt werden kann, muss er in das aktive Zentrum des Enzyms gelangen und in einer bestimmten Orientierung gebunden werden.

Aufgrund der räumlichen Verhältnisse im aktiven Zentrum ist die Orientierung zum Bindungsort für eines der beiden Enantiomere erschwert [78]. Bei der Alkoholyse wird ein Enantiomer A des chiralen Alkohols schneller zum Ester umgesetzt. Das andere Enantiomer B reagiert langsamer; im Fortschreiten der Reaktion reichert sich B im Alkohol und A im Ester an. Das Enzym übt eine kinetische Kontrolle aus. Damit ein Produkt möglichst hoher optischer Reinheit erhalten werden kann, muss die Gleichgewichtslage die Hinreaktion begünstigen. Denn da bei der Rückreaktion dieselbe kinetische Kontrolle gegenüber den beiden Enantiomeren wirkt, wird A schneller umgesetzt als B, die optische Reinheit des Produktes wird durch die Rückreaktion wieder kleiner [79].

In Abb. 4-1 ist eine kinetische Racematrennung schematisch dargestellt. Zuerst reagiert der Ester mit dem Enzym, ein kovalentes Intermediat, das „Acylenzym“, wird gebildet. Der Alkohol wird abgespalten, und der Acylrest im aktiven Zentrum kovalent gebunden (Abb.4-1a). Im folgenden Bild (Abb. 4-1b) ist die Reaktion des Acylenzym mit einem optisch aktiven Alkohol gezeigt. Der Bau des aktiven Zentrums beeinflusst die Reaktivität des

Acylenzyms gegenüber den enantiomeren Alkoholen. Dargestellt ist die Selektivität aufgrund sterischer Hinderung beim Binden eines der Enantiomere im aktiven Zentrum.

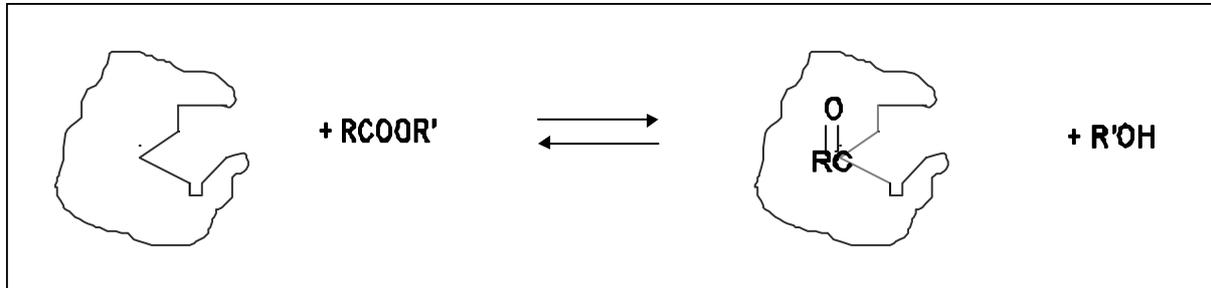


Abbildung 4-1a. Schematische Darstellung der Bildung des Intermediates „Acylenzym“ aus Lipase und Ester.

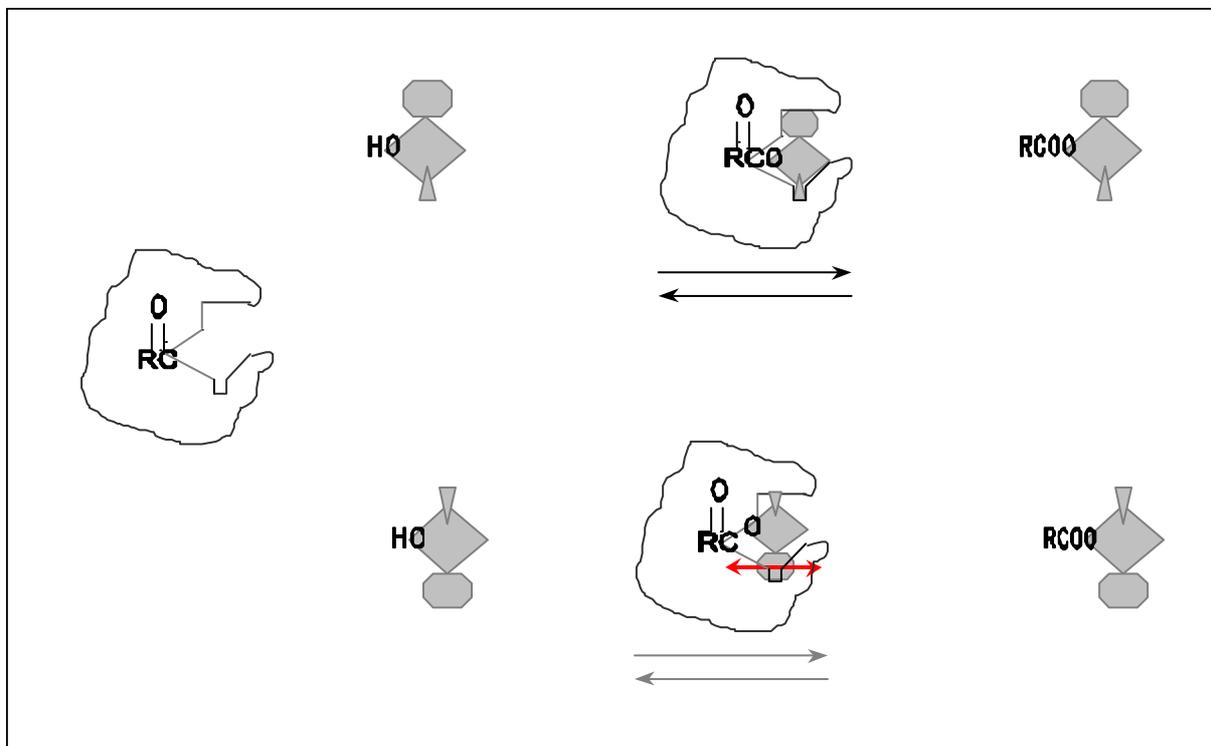


Abbildung 4-1b. Funktionsweise der kinetischen Racemattrennung (Schema).

Die Anreicherung nur eines Enantiomers aufgrund der Racemattrennung wird durch den Enantiomerenüberschuß quantifiziert. Dieser wird auch als ee-Wert bezeichnet. Der ee-Wert einer Substanz, die vorwiegend das (R)-Enantiomer enthält ist wie folgt definiert (R und S sind die Mengen der Enantiomere):

$$ee_R = \frac{(R - S)}{(R + S)} \cdot 100\% \quad (\text{Gl. 4-1})$$

Der Enantiomerenüberschuß ändert sich im Laufe der Reaktion, er ist vom Umsatz abhängig. Ein umsatzunabhängiger Parameter, mit dem man die Enantioselektivität verschiedener Prozesse vergleichen kann, ist E . Die untenstehende Gleichung gilt, wenn die Rückreaktion vernachlässigt werden kann [80]:

$$E = \frac{\ln[1 - X(1 + ee_p)]}{\ln[1 - X(1 - ee_p)]} \quad (\text{Gl.4-2})$$

In obenstehender Gleichung ist X der Umsatz und ee_p der Enantiomerenüberschuß des Produktes.

Lipasen (eine Unterart der Esterasen) haben in ihrem natürlichen Umfeld die Funktion, Ester von Triglyceriden zu hydrolysieren. Sie akzeptieren eine Vielzahl von künstlichen Substraten [81 -83]. Bei der Synthese organischer Verbindungen ist es seit Jahrzehnten üblich, Lipasen als stereospezifische Katalysatoren für Alkoholysen zu nutzen [77]. Diese Enzyme können in organischen Medien problemlos arbeiten [84, 85].

Allerdings ist die Geschwindigkeit enzymkatalysierter Reaktionen in organischen Medien gegenüber der Reaktionsgeschwindigkeit in wässriger Lösung deutlich geringer [86]. Bis auf wenige Ausnahmen [87] ist die Anwendung von Lipasen auf dem Gebiet der Racemattrennung bisher auf das Labor beschränkt geblieben [77], da nichtenzymatische Methoden oft noch wirtschaftlich günstiger sind. Viele Forschungsgruppen haben Anstrengungen unternommen, die katalytische Aktivität² von Enzymen (und damit die Reaktionsgeschwindigkeit) in organischen Medien zu steigern [88-90].

² Als katalytische Aktivität von Enzymen bezeichnet man die Differenz der bei der katalysierten und der unkatalysierten Reaktion umgesetzten Stoffmenge pro Zeiteinheit. Sie wird in U angegeben und setzt sich aus der Menge an Substrat (μmol), das pro Minute von einer bestimmten Enzymmenge umgesetzt wird, zusammen.

5. Enzymatische Alkoholyse im Mikrowellenfeld

5.1. MIKROWELLENGERÄTE

Die verwendeten Geräte gehören zur Baureihe „ETHOS“ (Fa. MLS) und haben daher einige bauliche Gemeinsamkeiten (von welchen das Gerät ETHOS Combi ausgenommen ist). In allen ETHOS-Geräten wird Strahlung der Frequenz 2,45 GHz erzeugt. Um ein möglichst homogenes Feld im Probenraum zu erhalten, passiert die Strahlung vor Eintritt in den Probenraum einen Feldverteiler. Dieser ist ein rotierendes Metallteil mit der Form eines Pyramidenstumpfes. Die aus dem Wellenleiter kommende Strahlung hat nur einen Wellentyp (TE_{10}). Bei der Reflexion der Strahlung am Feldverteiler entstehen eine Vielzahl von Wellentypen (Modi), die sich in den Probenraum hinein ausbreiten. Die verschiedenen Modi überlagern sich und im entstehenden Interferenzmuster nivelliert sich die Energiedichte weitgehend.

Die Geräte werden über einen Rechner durch ein Steuerprogramm (Easywave 3 bzw. Contwave, Fa. MLS) gesteuert. Im Programm kann der Temperaturverlauf für eine Reaktion vorgegeben werden. Die Vorgaben können während des Prozesses vom Benutzer verändert werden. Temperatur und Druck im Reaktionsgemisch werden geregelt. Das Regelelement ist vom Typ PID [61]. Stellgröße ist die eingespeiste Mikrowellenleistung. Es wird nur soviel Leistung in den Probenraum eingekoppelt wie nötig, um die vorgegebene Temperatur zu erreichen. Übersteigt die Temperatur ihren Sollwert, wird das Einspeisen der Leistung ausgesetzt. Temperatur und Druck sowie die eingespeiste Mikrowellenleistung werden vom Steuerprogramm protokolliert.

Es standen zwei Geräte für wechselweisen Einsatz zur Verfügung, ETHOS MR und ETHOS 1600. Jedes hat zwei Magnetronen (Panasonic 2M244-M23) mit einer Maximalleistung von 800 W. Der Anodenstrom für die Magnetronen und damit die Höhe der abgegebenen Leistung wird über ein Schaltnetzteil geregelt. Das Gerät ETHOS MR wurde zeitweise mit einem gepulsten Netzteil betrieben. Das Netzteil war stets so eingestellt, dass jedes Magnetron nur mit bis zu zwei Dritteln seiner vollen Leistung arbeitet. Die maximal eingespeiste Leistung eines Gerätes betrug 1000 W.

Beide Geräte sind mit einem Magnetührwerk sowie mehreren Sensoren ausgerüstet: Drucksensoren, faseroptischen Temperatursensoren und geerdeten, abgeschirmten Metall-Temperatursensoren (Ni-Cr-Ni). Der Probenraum misst 35 x 35 x 35 cm. Im Probenraum sind mehrere mikrowellenleckgeschützte Öffnungen, die zum Einbau von Apparaturen und zum Einbringen der Sensoren dienen.

ETHOS MR

Für den diskontinuierlichen Betrieb ist ETHOS MR vorgesehen. In das Gerät können im Labor gebräuchliche Glasapparaturen eingebaut werden. In diesem Fall trägt das Gerät einen sogenannten Standarddeckel, in dem die Mikrowellenstrahlung derart reflektiert und gebrochen wird, dass sie nicht aus dem Probenraum austritt. Das ETHOS MR verfügt weiter über Vorrichtungen zum Einbau spezieller Reaktoren. Ein Rotorblock mit Druckgefäßen wird auf einen Zapfen aufgesetzt und kann gedreht werden. Ein Hochdruckreaktor (μ Clave) wird in den Probenraum eingeschraubt, wobei der Reaktorkopf an Stelle des Standarddeckels gesetzt wird.



Abb.5-1. ETHOS 1600 mit Rückflussapparatur.

ETHOS 1600

Im Gerät ETHOS 1600 kann eine Glasapparatur, wie in Abb. 5-1 dargestellt, oder ein Durchflussreaktor (CFR) betrieben werden. Der Reaktor wird in den Probenraum eingebracht und durch Aufschrauben des Reaktorkopfes fixiert. Im Boden des Probenraumes gibt es einen Einlass für den Zulauf zum Durchflussreaktor. Zum Einpumpen der Flüssigkeiten in den Reaktor steht eine Kolben-Membran-Pumpe (Fa. Alldos) zur Verfügung.

Kombigerät monomode/multimode

Das Kombigerät (Abb. 5-2.) ist ein modifiziertes multimode-Gerät vom Typ MLS 1200. Dieses wurde so umgebaut, dass in den Hohlleiter Proben eingebracht werden können. Ein Magnetron (Hitachi 2M121A) produziert Mikrowellenstrahlung einer Frequenz von 2,45 GHz. Es kann maximal eine Leistung von 1200 W abgeben. Ein Schaltnetzteil betreibt das Magnetron, es ist so eingestellt, dass die eingespeiste Leistung 1000 W nicht überschreiten kann.

Der Raum zum Einbringen des Probengefäßes (Durchmesser 37 mm, Höhe 32 mm) befindet sich in einem Wellenleiter mit dem Querschnitt von 86 x 32 mm. Wenn keine Probe eingebracht ist, verlässt die Strahlung den Wellenleiter und tritt in den multimode-Probenraum ein (Abmessungen: 38 x 32 x 16 cm). Die Öffnung zum Hohlleiter trägt einen Aufsatz, der das Austreten von Mikrowellenstrahlung in die Umgebung verhindert. Das Gerät ist mit einem faseroptischen Temperatursensor versehen.

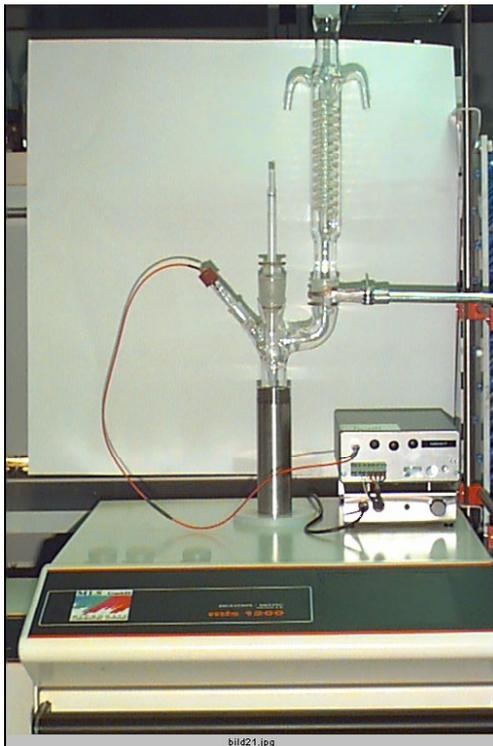


Abb. 5-2. ETHOS Combi.

5.2. VORÜBERLEGUNG, ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In den letzten Jahren sind eine Anzahl von Veröffentlichungen über enzymkatalysierte Reaktionen im Mikrowellenfeld erschienen. Für diese Untersuchungen wurden vorwiegend Enzyme aus der Klasse der Lipasen [26, 27, 32, 91] sowie eine Esterase [33], eine Cellulase [28] und eine Glycosidase [31] verwendet. Mehrere Autoren berichteten, dass bei Erhitzen des Reaktionsgemisches durch Mikrowellen höhere Umsätze erhalten wurden als bei konventionellem Erhitzen. Bei der Verwendung chiraler Substrate wurden unter Mikrowellenbestrahlung optisch reinere Produkte erhalten.

Auf diesen Ergebnissen fußt die Hypothese einiger Arbeitsgruppen, dass das Mikrowellenfeld auf die katalytische Aktivität bzw. Enantioselektivität von Enzymen Einfluss nimmt (vgl. [32]). In den Arbeiten ist das Ausmaß der Umsatz- bzw. Selektivitätssteigerung jeweils verschieden. Die Umsätze werden maximal um den Faktor Drei erhöht [27] und die Enantioselektivitäten (siehe Gl. 4-2) maximal um den Faktor Vier [32]. In manchen Fällen findet die Erhöhung des Umsatzes nur unter bestimmten Bedingungen statt [27, 91], so dass eine Abhängigkeit von der Temperatur oder dem Wassergehalt vermutet wurde.

Zwei Arbeiten sind erschienen, in denen sich bei konventionellem Erhitzen und bei Bestrahlung mit Mikrowellen keine Unterschiede ergaben. Bei diesen Versuchen wurden Cellulase [28] und Lipase [92] benutzt.

Von Loupy et al. sind weitere Überlegungen über den Einfluss des Mikrowellenfeldes auf den Verlauf enzymkatalysierter Reaktionen angestellt worden. Es wurde postuliert, dass dieser Einfluss die Kinetik und die Lage des Gleichgewichts der enzymkatalysierten Reaktion verändert :

"The origin of such an effect could be at least due to two reasons: 1) a most efficient removal of low molecular weight alcohols or water under microwave and 2) an entropic effect due to dipolar polarization which induces a previous organization of the system." [20]

"...an improvement of irreversibility of the reaction due to more expedited removal of water or ethanol molecules and (or) to a decrease in activation parameters ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger ." [32]

Um die oben zitierten Hypothesen diskutieren zu können, seien sie hier gegliedert:

Hypothese 1: Durch Orientierungspolarisation soll sich der Ordnungsgrad im System erhöhen.

Hypothese 2: Die Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger sollen kleiner werden.

Hypothese 3: Es soll eine Verschiebung des Alkoholysegleichgewichtes aufgrund des schnelleren Übergangs kleiner polarer Moleküle in die Gasphase stattfinden.

Zu Hypothese 1 ist anzumerken, dass sie für ein System aufgestellt worden ist, welches sich aufgrund seines dielektrischen Verlustes aufheizt. Wie in 2.1.2. dargelegt, wirkt die Wärmebewegung der Moleküle der Orientierungspolarisation entgegen. Gegen die einheitliche Orientierung durch Dipolpolarisation sind in der Literatur Einwände geäußert worden. In [43] wird die Meinung vertreten, dass bei kommerziell erhältlichen Mikrowellengeräten die Feldstärke nicht ausreichend ist, um eine einheitliche Ausrichtung der Moleküle zu bewirken.

Die Senkung beider Aktivierungsparameter laut Hypothese 2 hätte gegenläufige Wirkungen: So bedeutet eine geringere Aktivierungsentropie höhere sterische Anforderungen an den Übergangszustand und damit eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit, während eine Verringerung der Aktivierungsenthalpie eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hätte. Von Loupy et al. wurden keine Vorstellungen darüber geäußert, durch welchen Vorgang die Senkung der Aktivierungsparameter zustande kommen soll.

Wenn, wie in Hypothese 3 postuliert, mehr Moleküle pro Zeiteinheit in die Gasphase übergehen sollen, muss notwendigerweise der Flüssigkeit mehr Energie zugeführt werden als beim konventionellen Erhitzen. Eine Konstanz der Temperatur bei erhöhter Energiezufuhr ist nur möglich, wenn die Flüssigkeit siedet. In [20] und [32] wird im Unklaren gelassen, ob die Hypothese sich auf Verdampfungs- oder Verdunstungsvorgänge bezieht.

Fasst man die erschienenen Arbeiten zur Enzymkatalyse im Mikrowellenfeld zusammen, so ergibt sich kein eindeutiges Bild. Ist der postulierte Einfluss nur auf bestimmte Enzyme beschränkt? Ist er an ein bestimmtes Stoffsystem oder an bestimmte Reaktionsbedingungen gebunden? Bisher ist von den Autoren, die den Einfluss postulierten, nicht untersucht worden, auf welchem Weg dieser zustande kommt. Nichtsdestoweniger sind die vorliegenden Fragen von praktischer Bedeutung, wie in den obigen Abschnitten gezeigt wurde.

Diese Sachlage war der Beweggrund, die Hypothese vom Einfluss des Mikrowellenfeldes auf den Verlauf enzymkatalysierter Reaktionen anhand von Experimenten zu untersuchen. Das Untersuchungsfeld wurde folgendermaßen eingegrenzt: Ein Präparat von *candida antarctica* Lipase (Novozym 435, vgl. 7.1.1.) wurde verwendet, das auch in zwei der oben angeführten Arbeiten [26, 32] benutzt wurde. Als Reaktionstyp wurde die Alkoholyse von Estern gewählt. Es wurden hauptsächlich Racemate optisch aktiver sekundärer Alkohole eingesetzt.

Folgende Fragen waren zu untersuchen: Wird die Selektivität der Lipase bei der Racemattrennung unter Mikrowellenbestrahlung beeinflusst? Verändert sich das Umsatz-Zeit-Verhalten bei der Alkoholyse im Mikrowellenfeld? Ferner sollte untersucht werden, ob Hinweise auf die in den Hypothesen von Loupy et al. postulierten Vorgänge zu beobachten sind.

Die Untersuchungen wurden am Beispiel der lipasekatalysierten Alkoholyse von Essigsäureethylester und Essigsäurevinylester mit den in Abb. 5-3 dargestellten Alkoholen durchgeführt.

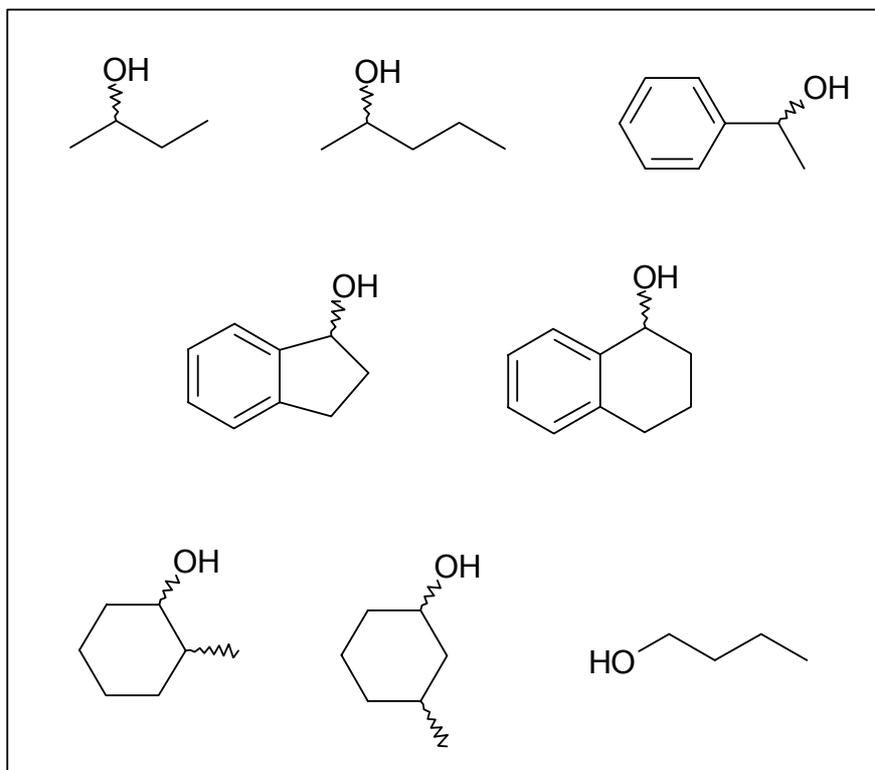


Abb. 5-3. Bei den Versuchen eingesetzte Alkohole.

Dazu wurden unterschiedliche Versuchsbedingungen sowie Betriebsbedingungen der Mikrowellengeräte eingesetzt. Diesem Versuchsplan lagen folgende Überlegungen zugrunde:

Wahl des Reaktionssystems:

Das Lipasepräparat lag in Form von Granulat vor. Es wurde mit bis zu 1 g Lipasepräparat in mindestens 20 ml Flüssigkeit gearbeitet. Das Reaktionssystem wurde ständig durchmischt, um eine zuverlässige Temperaturmessung zu ermöglichen. Eine Beeinflussung des Umsatz-Zeit-Verhaltens durch Abweichung von der Solltemperatur sollte ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund wurde das Mikrowellenabsorptionsverhalten des Lipasepräparates untersucht (vgl. 7.1.1.). Am Lipasepräparat wurde keine messbare Wärmeentwicklung durch dielektrischen Verlust festgestellt. So wurde in der vorliegenden Arbeit davon ausgegangen, dass im Lipasepräparat keine lokalen Überhitzungen auftreten.

In vorausgegangenen Arbeiten von Loupy et al. mit dem gleichen Lipasepräparat wurde ein anderes Verhältnis von Flüssigkeit zu Feststoff benutzt: Wenige Millimol Edukte, gelöst in einem organischen Lösungsmittel, wurden auf das Lipasepräparat imprägniert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde dieses System bestrahlt (vgl. [32]). Die Kontrolle der Temperatur des Reaktionsgemisches ist problematisch. Zum einen ist nur ein Teil der Oberfläche des Temperatursensors mit dem Reaktionsgemisch (einer inhomogenen Phase) in Kontakt. Zum anderen ist zwischen den Körnchen des Granulats der Wärmetransport nur eingeschränkt möglich, es ist wahrscheinlich, dass die Temperaturverteilung in der Probe nicht homogen ist.

Experimentelles Vorgehen:

Temperaturabhängigkeit

Bei enzymkatalysierten Reaktionen wirken sich Temperaturänderungen nicht nur auf das Reaktionsgleichgewicht und die Geschwindigkeitskonstante aus, sondern auch auf das Enzym selbst [93]. Die Stabilität des Enzyms sowie seine strukturelle Beweglichkeit ändern sich mit der Temperatur [94]. Daher sind die katalytische Aktivität des Enzyms und seine Enantioselektivität temperaturabhängig. Wird eine andere Reaktionstemperatur gewählt, ändern sich das Umsatz-Zeit-Verhalten und der ee-Wert chiraler Produkte.

Nach Loupy et al. bewirkt das Mikrowellenfeld eine Steigerung von Umsatz und Enantioselektivität im Vergleich zur Reaktion unter konventionellem Erhitzen, die bei gleicher Temperatur abläuft. Trifft dies zu, dann kann man erwarten, dass die Temperaturabhängigkeit von Umsatz und ee-Wert durch den Feldeinfluss geringer oder sogar aufgehoben wird.

Aus diesen Überlegungen heraus wurde zunächst der Einfluss der Temperatur auf Reaktionen im Mikrowellenfeld geprüft. Dafür wurde ein Temperaturbereich von 37 bis 75 °C gewählt.

Bestrahlung

Existiert der von Loupy et al. postulierte Einfluss des Mikrowellenfeldes auf den Verlauf der lipasekatalysierten Alkoholyse, dann ist anzunehmen, dass sich das Ausmaß dieses Einflusses in Funktion von Betriebsbedingungen der Mikrowellengeräte (gepulster oder kontinuierlicher Magnetronbetrieb, mittlere Leistungsdichte im Probenraum) ändern kann. Deshalb war der Reaktionsverlauf unter Änderung dieser Parameter Teil der Untersuchungen. Im einzelnen wurden drei Arten der Bestrahlung verwendet: Bestrahlung im multimode-Resonator bei Pulsbetrieb, Bestrahlung im multimode-Resonator bei kontinuierlichem Betrieb und Bestrahlung im monomode-Resonator bei kontinuierlichem Betrieb.

Die Bedingungen wurden so gewählt, dass mit hoher Wahrscheinlichkeit trotz Abschwächung durch dielektrischen Verlust Strahlung bis in die Mitte des Reaktionsgefäßes gelangt. Dies wurde folgendermaßen realisiert: Es wurde mit Probevolumina unter 25 ml gearbeitet. Der Durchmesser der Reaktionsgefäße betrug 3 bis 5 cm. Die Eindringtiefe (vgl. Tab. 2-1) von Mikrowellen in 1-Butanol beträgt 5,1 cm, für 2-Butanol 2,4 cm. Für die restlichen Alkohole kann nach [42, 46] eine Eindringtiefe in dieser Größenordnung angenommen werden.

Der Radius der Reaktionsgefäße ist also vergleichbar mit der Eindringtiefe für die Alkoholkomponente. Die Reaktionsgemische enthielten stets mindestens fünfzig Prozent der Esterkomponente. Für Essigsäureethylester beträgt die Eindringtiefe 33 cm. Die Eindringtiefe von Mikrowellen in das Reaktionsgemisch wird aller Wahrscheinlichkeit nach höher sein als die des reinen Alkohols.

Änderungen im Reaktionssystem

Es bleibt zu fragen, ob Hinweise auf die in den Hypothesen von Loupy et al. (vgl. S. 36 f.) postulierten Vorgänge zu finden sind. Erhöht sich die Polarität des Reaktionsgemischs, z.B. durch Veränderung des Molverhältnisses von Ester und Alkohol, dann sollte der nach Hypothese 1 durch die einheitliche Orientierung der Dipolmoleküle im System hervorgerufene Ordnungsgrad größer werden. Es stellt sich die Frage, ob vom Ordnungsgrad auch das Ausmaß der postulierten Beschleunigung abhängt. Eine solche Beobachtung könnte als Hinweis auf den in Hypothese 1 angeführten entropischen Effekt zu werten sein.

Es sollte ebenfalls geprüft werden, ob ein Hinweis auf die in Hypothese 3 postulierte beschleunigte Verdampfung einer Komponente aus dem Reaktionsgemisch im Mikrowellenfeld vorliegt. Dazu sollten genügend große Ansätze verwendet und das Abdestillieren der Substanz beobachtet werden. Als Hinweis wäre zu interpretieren, wenn bei dem mikrowellenbehandelten Ansatz die Substanz eher abzudestillieren beginnt und ihre Entfernung aus dem Reaktionsgemisch eher beendet ist.

Die Ergebnisse der einzelnen Messreihen sind nach den Mikrowellenbedingungen geordnet, unter denen sie aufgenommen wurden.

5.2.1. Multimode Pulsbetrieb

Die Magnetronen des Mikrowellengerätes wurden durch ein gepulstes Netzteil betrieben. Wie der Pulsbetrieb funktioniert, ist unter 3.1. erläutert. Für die folgenden Versuche wurde die Einstellung „150 W“ gewählt. Die Periodendauer betrug fünf Sekunden. Die Leistungsabgabe erfolgte diskontinuierlich und der Abstand zwischen den Pulsen war etwa fünfmal so lang wie der Puls selbst: Während eines Zeitraumes von 0,75 s gab das Magnetron 1000 W Leistung ab, dann folgte eine Pause von 4,25 s. (Das Abklingen der Strahlungsintensität durch Kontakt mit den Wänden des Probenraumes erfolgt im Millisekundenbereich [95], so dass mit dem Aussetzen des Magnetrons die Leistung im Probenraum praktisch Null ist.) Unter diesen Betriebsbedingungen wurden folgende Versuchsreihen durchgeführt:

Umsetzungen bei verschiedenen Temperaturen

Anhand von drei Stoffbeispielen wurde untersucht, ob der Umsatz und der Enantiomerenüberschuß von der Temperatur abhängig sind, wenn die lipasekatalysierte Alkoholyse unter Mikrowellenbestrahlung durchgeführt wird. Essigsäureethylester wurde mit 2-Butanol (vgl. Abb. 5-4), 2-Pentanol bzw. 1-Phenylethanol im Verhältnis 20:1 umgesetzt.

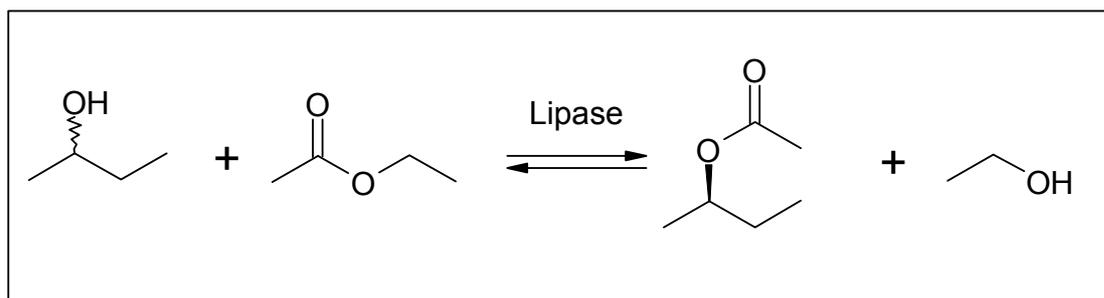


Abb. 5-4. Lipasekatalysierte Alkoholyse von Essigsäureethylester mit 2-Butanol.

Es wurden jeweils 8 mmol der Alkoholkomponente, 160 mmol der Acylkomponente und 0,5 g Novozym eingesetzt. Jede dieser Reaktionen wurde bei 37, 55, 65 und 75 °C durchgeführt. Zu jeder Umsetzung im Mikrowellenfeld fand eine Kontrollreaktion unter konventioneller Wärmezufuhr statt. Umsatz und ee-Werte des optisch aktiven Alkohols und des optisch aktiven Esters zu verschiedenen Zeitpunkten wurden für jede Reaktion aufgezeichnet. Die Ergebnisse der Umsetzung von Essigsäureethylester mit 2-Butanol sind in den Abb. 5-5 bis 5-8 dargestellt.

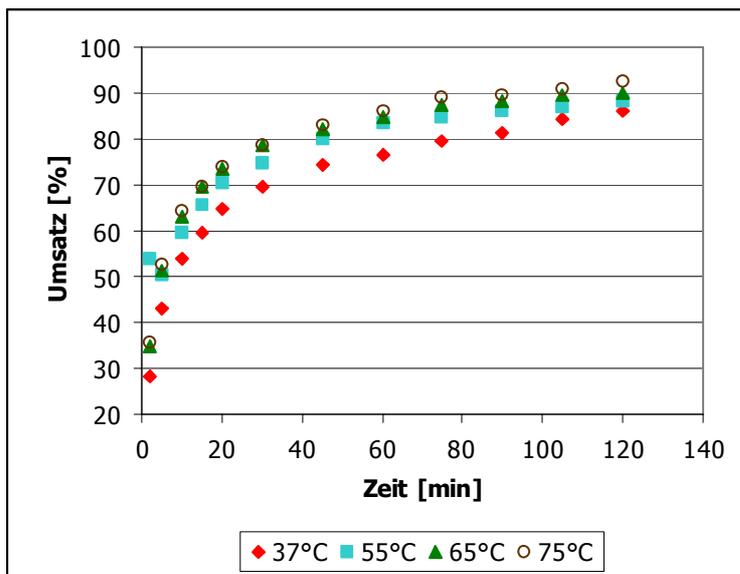


Abb. 5-5. Reaktion von 2-Butanol mit Essigsäureethylester 1:20 (Ansatzgröße 8 mmol) bei konventionellem Erhitzen. Abhängigkeit des Umsatzes von 2-Butanol von der Temperatur.

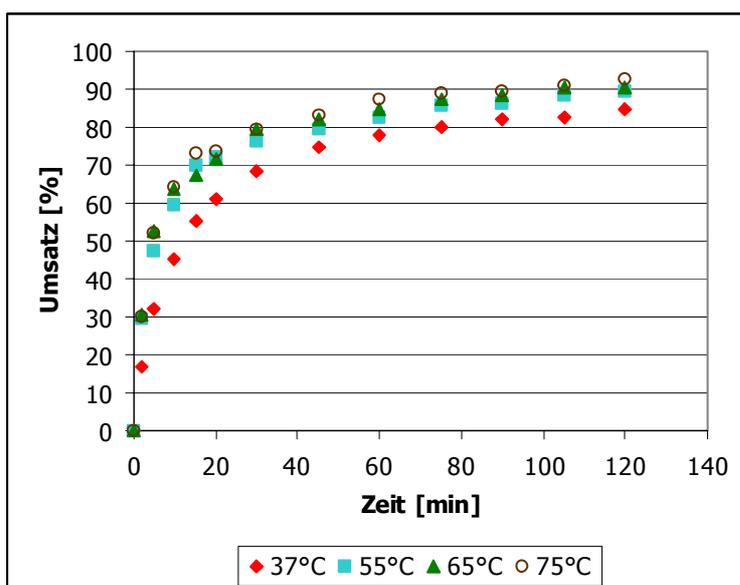


Abb. 5-6. Reaktion von 2-Butanol mit Essigsäureethylester 1:20 (Ansatzgröße 8 mmol) bei Bestrahlung mit Mikrowellen. Abhängigkeit des Umsatzes von 2-Butanol von der Temperatur.

Aus den oben gezeigten Ergebnissen geht hervor, dass bei konventionellem Erhitzen und bei Bestrahlung mit Mikrowellen die Umsatz-Zeit-Kurven sich nicht signifikant voneinander unterscheiden.

Bei beiden Arten des Erhitzens wird das (R)-Enantiomer des racemischen 2-Butanols schneller zum Acetat umgesetzt als das (S)-Enantiomer. Die optische Reinheit von (R)-2-Butylacetat, ausgedrückt durch den Enantiomerenüberschuß, nimmt mit der Zeit ab (wie in Abb. 5-7 und 5-8 dargestellt).

Wie schnell der ee-Wert von (R)-2-Butylacetat abnimmt, hängt von der Temperatur ab. Bei der Reaktion im Mikrowellenfeld wurde dieselbe Abhängigkeit des ee-Wertes von der Temperatur wie bei konventioneller Wärmezufuhr beobachtet. Die optische Reinheit des entstehenden (R)-2-Butylacetates war im Rahmen der üblichen Fehler die gleiche wie im Kontrollversuch.

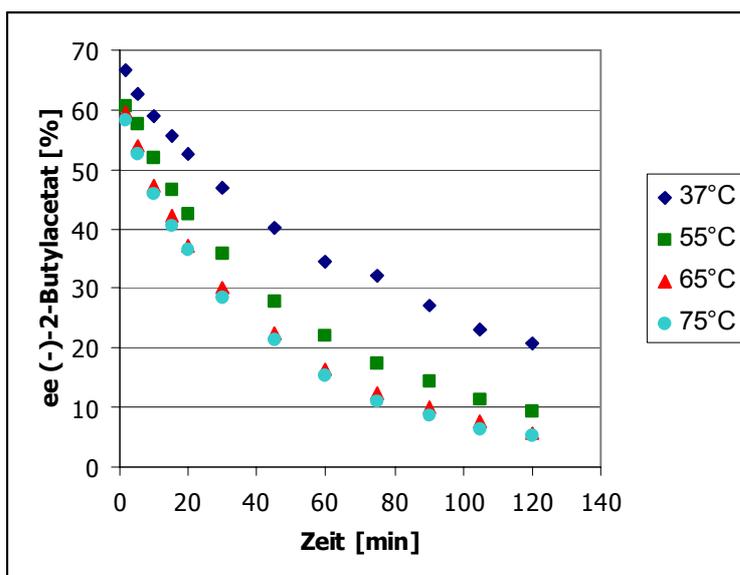


Abb. 5-7. Reaktion von 2-Butanol mit Essigsäureethylester 1:20 (Ansatzgröße 8 mmol) bei konventionellem Erhitzen. Enantiomerenüberschuss von (R)-2-Butylacetat in Abhängigkeit von der Temperatur.

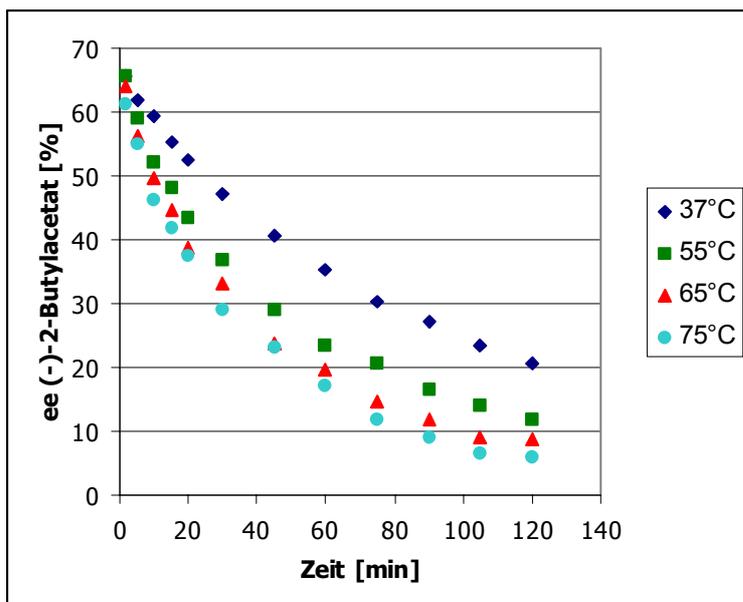


Abb. 5-8. Reaktion von 2-Butanol mit Essigsäureethylester 1:20 (Ansatzgröße 8 mmol) bei Bestrahlung mit Mikrowellen. Enantiomerenüberschuss von (R)-2-Butylacetat in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Übereinstimmung der Umsatz-Zeit-Kurven und ee-Zeit-Kurven für beide Arten der Energiezufuhr tritt bei allen Reaktionstemperaturen auf. Unter Mikrowellenbestrahlung wurde keine Veränderung des Reaktionsverlaufes gegenüber den Kontrollreaktionen bei konventionellem Erhitzen beobachtet.

Bei den Umsetzungen von Essigsäureethylester mit 2-Pentanol und 1-Phenylethanol verhalten sich die bestrahlten und die konventionell erhitzten Reaktionsgemische ebenfalls gleich. Diese Daten sind im Anhang aufgeführt. Die Lipase setzt auch hier das (R)-Enantiomer bevorzugt um. Bei der Umsetzung von 2-Pentanol ergibt sich analog zum oben dargestellten Stoffbeispiel ein Abfall der optischen Reinheit des (R)-2-Pentylacetates, wenn die Reaktionstemperatur erhöht wird.

Im Fall der Alkoholyse von Essigsäureethylester mit 1-Phenylethanol wird beobachtet, dass die optische Reinheit von (R)-1-Phenylethylacetat kaum temperaturabhängig ist. Das lässt darauf schließen, dass die sterische Hinderung bei der Umsetzung des (S)-1-Phenylethanol größer ist als für die (S)-Enantiomere von 2-Butanol und 2-Pentanol.

Eine Interpretation der Enantioselektivität von *candida antarctica* Lipase gegenüber sekundären Alkoholen wurde von Uppenberg et al. gegeben [96]. Es wurden kristallographische und Modellierungsstudien am aktiven Zentrum dieses Enzyms durchgeführt. Beim Modellieren des Übergangszustandes bei der Hydrolyse von 1-Phenylethylestern wurde gefunden, dass das langsamer umgesetzte (S)-Enantiomer mit

dem großen Substituenten in der mittleren Enzytasche und dem mittleren Substituenten in der großen Enzytasche bindet. Das (R)-Enantiomer bindet in der umgekehrten Orientierung.

Molverhältnis Ester: Alkohol

In der vorigen Versuchsreihe enthielten die Gemische die wenig polare Komponente (Essigsäureethylester) in zwanzigfachem Überschuss. Es ist zu vermuten, dass bei Vorliegen der polareren Komponente in geringerem Anteil ein u.U. vorhandener Einfluss des Mikrowellenfeldes auf den Reaktionsverlauf geringfügig bleibt. Diese Annahme bezieht sich auf die Hypothese 1 von Loupy et al. (vgl. S. 36 f.), welche besagt, dass eine einheitliche Orientierung der Dipolmoleküle stattfinden und daraus folgend der Ordnungsgrad des Systems steigen soll. Wenn diese Hypothese zutrifft, sollte der postulierte entropische Effekt umso stärker werden, je größer der Anteil polarer Moleküle im System ist. Deshalb wurde in dieser Untersuchung der Anteil des Alkoholsubstrates schrittweise erhöht. Als Stoffbeispiel wurde die Umsetzung von Phenylethanol mit Essigsäureethylester gewählt. Folgende Molverhältnisse dieser Komponenten wurden eingesetzt: 1:10, 1:5 und 1:1. Die Ansatzgröße betrug 16 mmol.

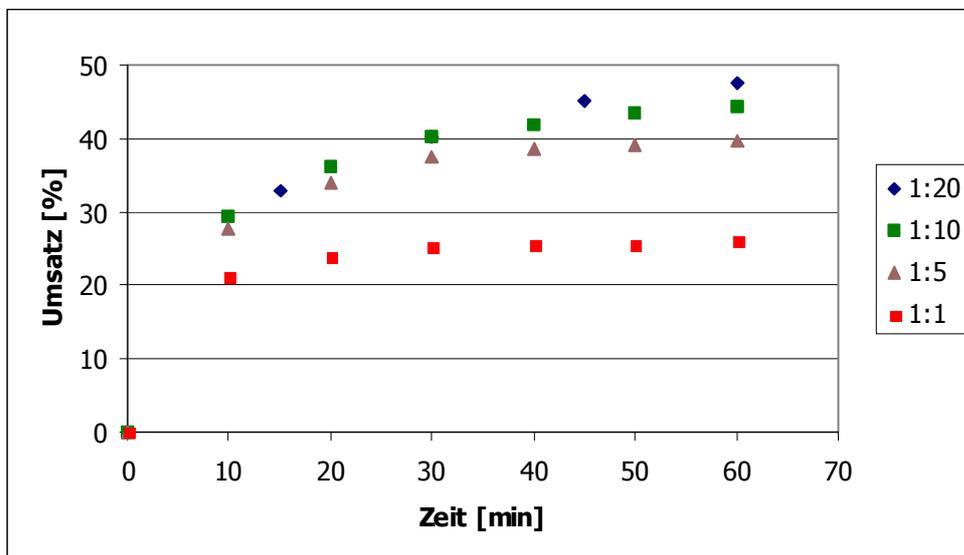


Abb. 5-9. Reaktion von 1-Phenylethanol mit Essigsäureethylester bei 55 °C unter konventionellem Erhitzen. Umsatz von 1-Phenylethanol in Abhängigkeit vom Molverhältnis.

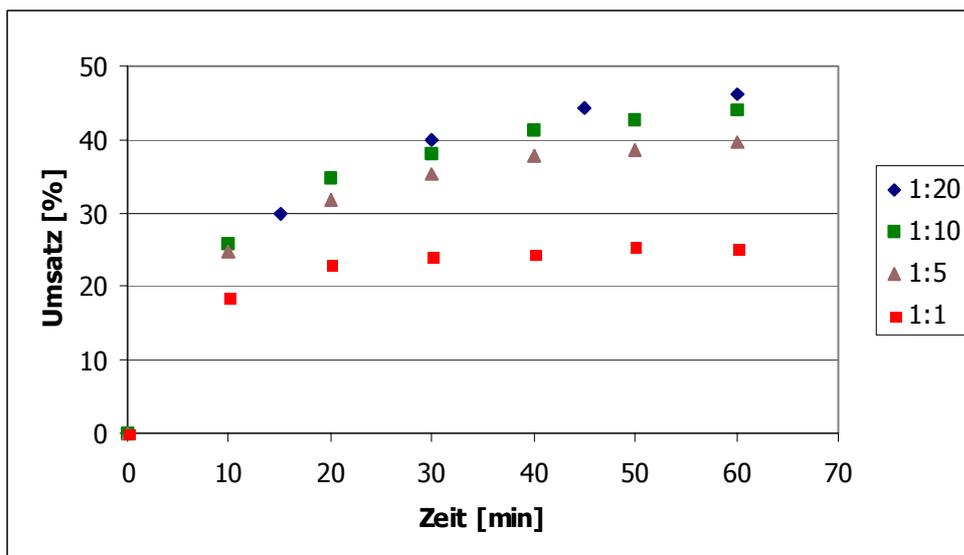


Abb. 5-10. Reaktion von 1-Phenylethanol mit Essigsäureethylester bei 55 °C unter Bestrahlung mit Mikrowellen. Umsatz von 1-Phenylethanol in Abhängigkeit vom Molverhältnis.

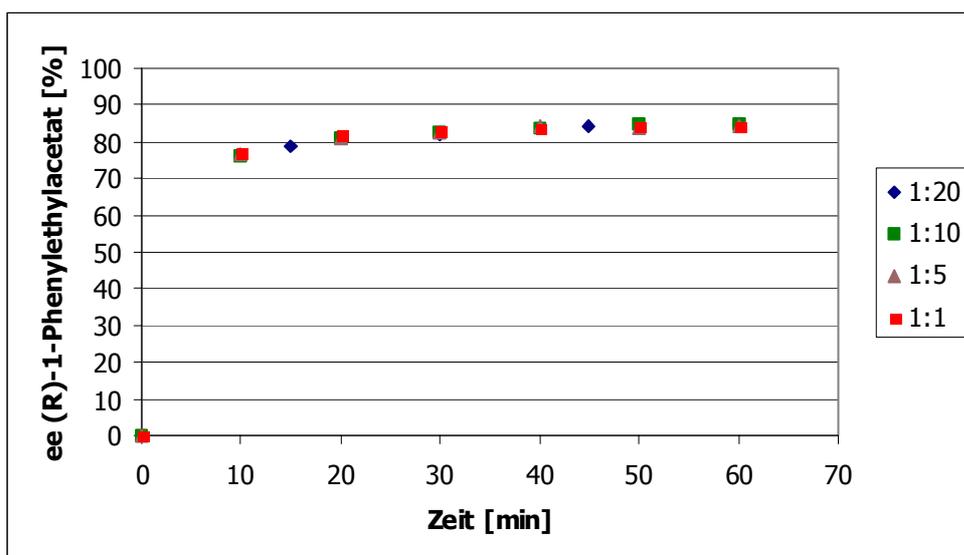


Abb. 5-11. Reaktion von 1-Phenylethanol mit Essigsäureethylester bei 55 °C unter konventionellem Erhitzen. Optische Reinheit von (R)-1-Phenylethylacetat in Abhängigkeit vom Molverhältnis.

Bei allen eingesetzten Molverhältnissen wurden für beide Arten des Erhitzens übereinstimmende Umsatz-Zeit-Kurven erhalten. Auch die Entwicklung der ee-Werte von (R)-1-Phenylethylacetat mit der Zeit verläuft gleich. Diese Ergebnisse sind in den Abb. 5-9 bis 5-12 dargestellt. Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, dass eine Erhöhung des Anteils an 1-Phenylethanol in dem hier untersuchten Bereich keine Bedingung für das Auftreten eines Feldeinflusses ist. Auch wenn die Alkoholkomponente 50% des Gemisches ausmacht, verhält sich das Reaktionssystem im Mikrowellenfeld genauso wie bei der Zufuhr thermischer Energie.

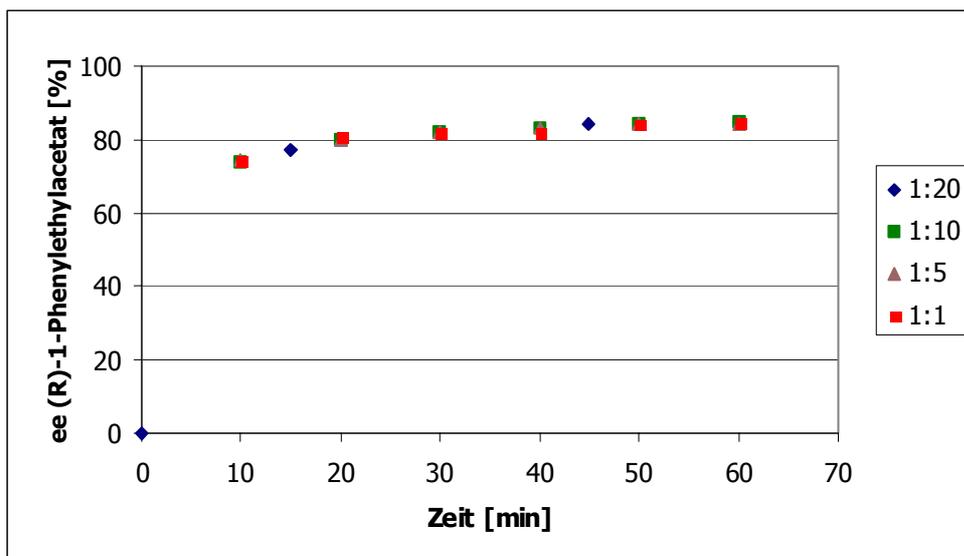


Abb. 5-12. Abb. 5-10. Reaktion von 1-Phenylethanol mit Essigsäureethylester bei 55 °C unter Bestrahlung mit Mikrowellen. Optische Reinheit von (R)-1-Phenylethylacetat in Abhängigkeit vom Molverhältnis.

Es ergibt sich die Frage, ob die Betriebsbedingungen des Mikrowellengerätes günstig für die Beobachtungen eines Feldeinflusses waren. Während der Pulsdauer wurde die für das Gerät maximale Leistung (1000 W) in den Probenraum abgegeben. Die Reaktionsgemische wurden also intensiv bestrahlt. Eingesetzt wurden so kleine Volumina (<25 ml), dass von einer vollständigen Durchstrahlung des Reaktionsgemisches ausgegangen werden muss.

Die hohe Leistungsdichte und die geringfügige Abschwächung der Mikrowellen durch das Reaktionsgemisch sollten geeignete Bedingungen für die Untersuchung zum Feldeinfluss sein. Jedoch war die Leistungsdichte nicht kontinuierlich vorhanden (vgl. S. 41, Anfang 5.2.1.) Es ist denkbar, dass der Reaktionsverlauf unter diskontinuierlicher Bestrahlung nicht messbar beeinflusst werden kann.

Aus den hier geschilderten Überlegungen heraus wurde für die folgenden Experimente eine kontinuierliche Bestrahlung der Reaktionsgemische gewählt. Für die folgenden Umsetzungen wurden Ester und Alkohol zu gleichen Teilen eingesetzt. Ausgehend von der Loupyschen Hypothese 1 ist zu vermuten, dass bei diesem Molverhältnis ein u. U. vorliegender Feldeinfluss beobachtbar ist.

5.2.2. Multimode kontinuierlich

Die Leistungsabgabe des Magnetrons erfolgte kontinuierlich. Dadurch wurde das Reaktionsgemisch ununterbrochen bestrahlt. Die Höhe der eingespeisten Leistung ist im Gegensatz zum Pulsbetrieb veränderlich. Es wurden Leistungen von 150 bis 350 W verwendet.

Das Umsatz-Zeit-Verhalten und die Entwicklung der ee-Werte mit der Zeit bei einer Modellumsetzung wurden bei kontinuierlicher Mikrowellenbestrahlung untersucht. Dafür wurde die in Abb. 5-13 dargestellte Umsetzung von Essigsäurevinylester mit 2-Butanol gewählt. Je 80 mmol der Alkohol- und der Esterkomponente wurden mit 0,1 g Novozym bei 60 °C zur Reaktion gebracht.

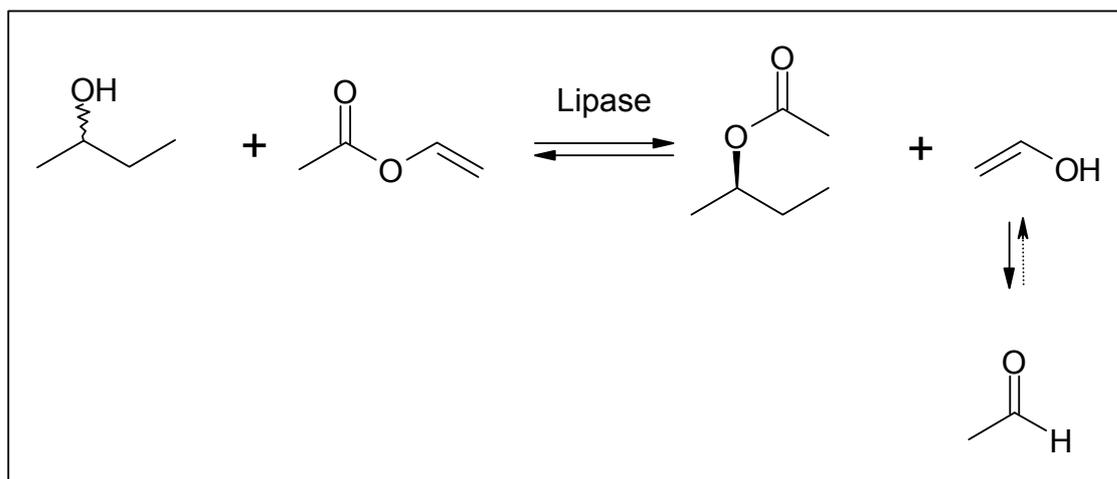


Abb. 5-13. Lipasekatalysierte Alkohololyse von Essigsäurevinylester mit 2-Butanol. Vinylalkohol wird dem Gleichgewicht durch Umlagerung entzogen.

Die Reaktionsbedingungen der bei verschiedener Art der Energiezufuhr durchgeführten Umsetzungen wurden weiter angeglichen: Es wurden dasselbe Reaktionsgefäß und dasselbe Temperaturelement verwendet (vgl. 7.2.1.). Jede Umsetzung wurde viermal durchgeführt. Wie in Abb. 5-14 dargestellt, liegt der Umsatz bei konventioneller und bei Mikrowellenerwärmung im selben Bereich. Die ee-Werte des (R)-2-Butylacetates zu bestimmten Zeitpunkten der Umsetzung sind in Abb. 5-15 aufgetragen: Auch in der optischen Reinheit des Produktes ist kein signifikanter Unterschied festzustellen.

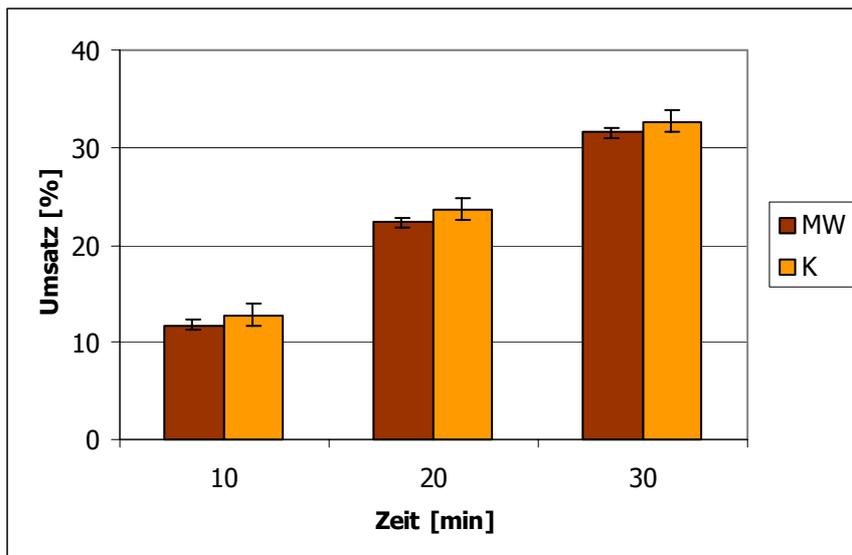


Abb. 5-14. Reaktion von 2-Butanol mit Essigsäurevinylester im Molverhältnis 1:1 (Ansatzgröße 80 mmol) bei 60 °C und 230 W. Umsatz von 2-Butanol bei konventionellem Erhitzen (K) und bei Bestrahlung mit Mikrowellen (MW).

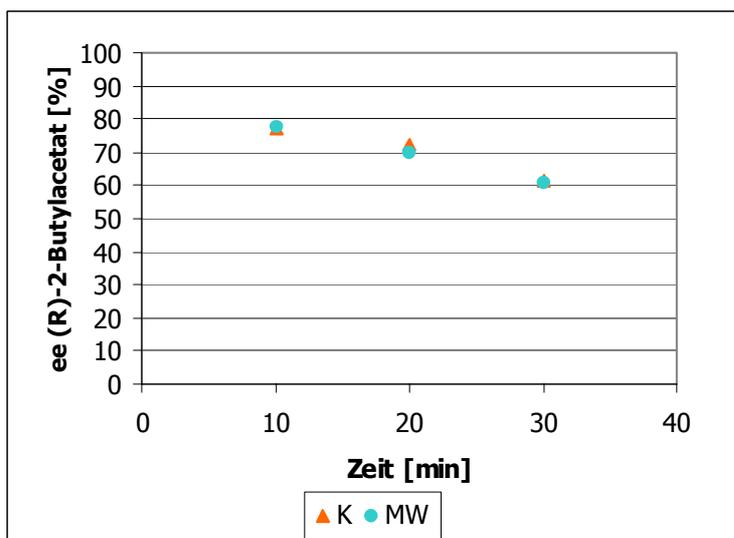


Abb. 5-15. Reaktion von 2-Butanol mit Essigsäurevinylester im Molverhältnis 1:1 (Ansatzgröße 80 mmol) bei 60 °C und 230 W. ee-Werte von (R)-2-Butylacetat. bei konventionellem Erhitzen (K) und bei Bestrahlung mit Mikrowellen (MW).

Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass sich der Reaktionsverlauf unter kontinuierlicher Mikrowellenbestrahlung nicht verändert.

Veränderte Ansatzgröße, Abdestillieren des Produktes

Auch wenn bis jetzt unter kontinuierlicher Bestrahlung kein Feldeinfluss zu erkennen war, sollte untersucht werden, ob der bei der Umesterung entstehende polare Moleküle bei Bestrahlung mit Mikrowellen schneller aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird als bei konventionellem Erhitzen (vgl. S. 36 f., Hypothesen von Loupy et al.). Dieser Versuch wurde mit dem oben untersuchten Stoffbeispiel, der Umsetzung von 2-Butanol und Essigsäurevinylester, durchgeführt. Bei dieser Umsetzung entsteht Vinylalkohol, der schnell zu Acetaldehyd umlagert (vgl. Abb. 5-12). Aufgrund seines niedrigen Siedepunktes (21 °C) ist es möglich, diesen während der Reaktion bei 60 °C aus dem Gemisch zu entfernen.

Zunächst wurde die Reaktion in der zehnfachen Ansatzgröße (800 mmol) in einer Rückflußapparatur durchgeführt. Die Umsätze sind in Tab. 5-1 gezeigt. Die ee-Werte des R-2-Butylacetates sind in Abb. 5-16 für beide Arten des Erhitzens verglichen. Während der 30 min Reaktionszeit wurde kein Rückfluss beobachtet.

Tab. 5-1. Reaktion von 2-Butanol mit Essigsäurevinylester bei 60 °C und 300 W in der Ansatzgröße 800 mmol (Rückflussapparatur).

Energiezufuhr	Umsatz nach 10 min	Umsatz nach 20 min	Umsatz nach 30 min
	[%]	[%]	[%]
konventionell	10,6	22,3	31,2
Mikrowellen	12,0	23,6	34,9

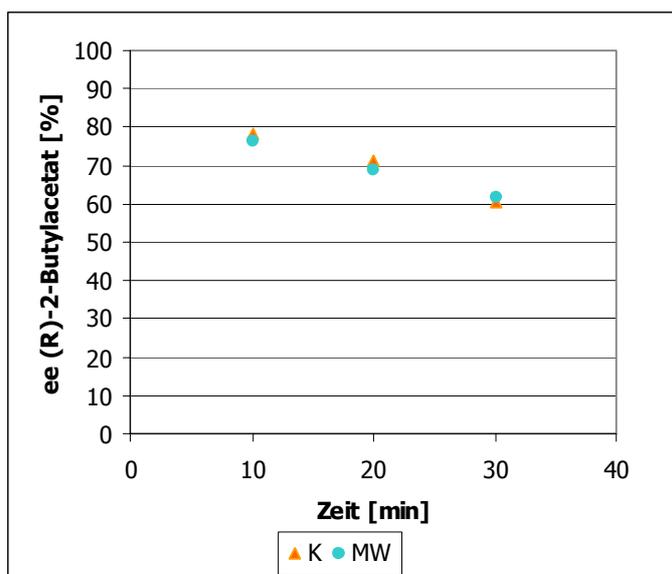


Abb. 5-16. Reaktion von 2-Butanol mit Essigsäurevinylester bei 60 °C und 300 W (Ansatzgröße 800 mmol). Darstellung der ee-Werte des (R)-2-Butylacetat bei konventionellem Erhitzen (K) und bei Bestrahlung durch Mikrowellen (MW).

Nun wurden Umsetzungen in einer Destillationsapparatur durchgeführt und bis zum Endpunkt verfolgt. Aufgrund der sehr niedrigen Siedetemperatur des Aldehydes wurde der Destillatkolben gekühlt und eine Kühlfalle nachgeschaltet. Das Abdestillieren des Acetaldehydes begann in beiden Fällen nach 75 min Reaktionszeit. Das Sieden der Flüssigkeit dauerte bis zum Ende der Umsetzung an. Sowohl bei konventionellem Erhitzen als auch bei Bestrahlung mit Mikrowellen wurde während 180 min dieselbe Menge Acetaldehyd (25 ml) aufgefangen. Entgegen der von Loupy et al. aufgestellten Hypothese wurde keine beschleunigte Verdampfung des Acetaldehydes im Mikrowellenfeld beobachtet.

In diesen Versuchen unter kontinuierlicher Bestrahlung wurde kein Anzeichen für eine Veränderung des Reaktionsverlaufes durch das Mikrowellenfeld festgestellt. Es ergibt sich die Frage, ob im Reaktionssystem bestimmte Voraussetzungen erfüllt sein müssen, damit solch ein Einfluss möglich ist.

In [27] wurde bemerkt, dass sich unter Mikrowellenbestrahlung der Umsatz nur steigerte, wenn der Wassergehalt im Reaktionssystem gering war. In einem Teil der anderen Veröffentlichungen über enzymkatalysierte Reaktionen im Mikrowellenfeld wurde ein nahezu wasserfreies System verwendet. Die Anwesenheit von Wasser bei einer Umesterung führt zur Konkurrenzreaktion Hydrolyse. Je höher der Wassergehalt, desto mehr Ester wird hydrolysiert. Wenn ein geringer Wassergehalt Voraussetzung für einen Mikrowelleneinfluss wäre, dann liegt die Vermutung nahe, dass bei hohem Wassergehalt die Hydrolyse beschleunigt werden könnte.

Wassergehalt

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, ob unter den hier verwendeten Bedingungen ein niedriger Wassergehalt Voraussetzung für das Auftreten einer Veränderung des Umsatz-Zeit-Verhaltens im Mikrowellenfeld ist. Weiterhin ist zu klären, ob bei hohem Wassergehalt die Bestrahlung des Reaktionsgemisches mit Mikrowellen zu niedrigeren Umsätzen führt als bei konventioneller Wärmezufuhr.

Als Stoffbeispiel wurde die Umsetzung von Essigsäureethylester mit 1-Butanol im Verhältnis 1:1 gewählt. Es wurden je 160 mmol der Reaktionspartner sowie 1 g Novozym eingesetzt. Die Wahl dieses Stoffsystems orientiert sich an [27]. Bei dieser Reaktion wurde das Umsatz-Zeit-Verhalten bei drei Arten des Erhitzens verglichen, und zwar bei gepulster Mikrowellenbestrahlung, bei kontinuierlicher Mikrowellenbestrahlung und bei konventionellem Erhitzen.

Vor der Reaktion wurden die Komponenten des Stoffsystems einzeln getrocknet. Nach der Trocknung enthielt das Lipasepräparat 0,34 % Wasser und das 1:1 Gemisch von 1-Butanol und Essigsäureethylester 0,02 % Wasser.

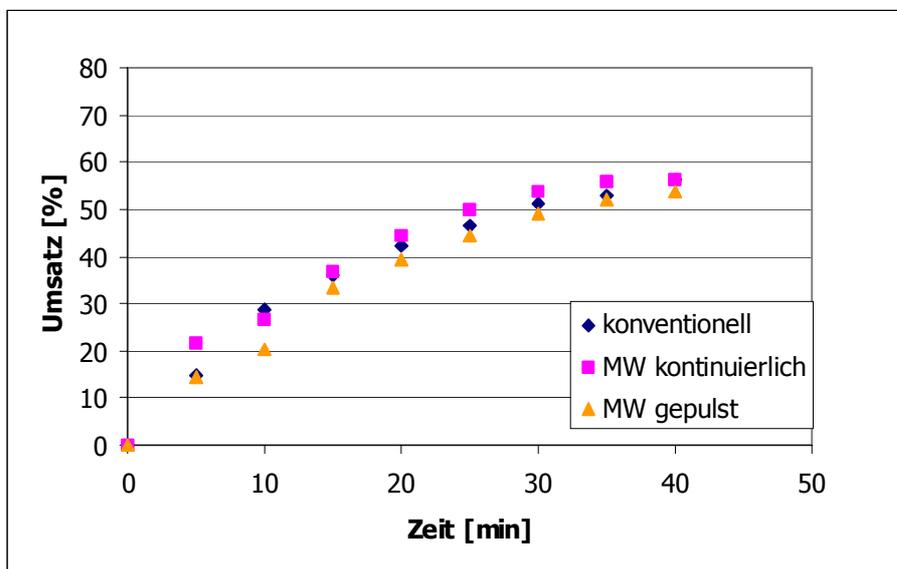


Abb. 5-17. Reaktion von 1-Butanol mit Essigsäureethylester im Verhältnis 1:1 bei 55 °C und 150 W (vorgetrocknete Edukte). Umsatz von 1-Butanol bei verschiedenen Arten der Energiezufuhr.

Der Umsatz bei gepulster und kontinuierlicher Mikrowellenbestrahlung sowie bei konventioneller Energiezufuhr wird in Abb. 5-17 gezeigt. Es gibt keinen signifikanten Unterschied im Verlauf der drei Kurven. Unter den hier verwendeten Bedingungen wurde für

diese Umsetzung bei niedrigem Wassergehalt keine Veränderung des Umsatz-Zeit-Verhaltens durch Mikrowellenstrahlung beobachtet.

Zu Vergleichszwecken wurden dieselbe Umsetzung mit den nicht getrockneten Komponenten durchgeführt. Dabei betrug der Wassergehalt des Lipasepräparates 5 % und der des Eduktgemisches 1,4 %. Die in Abb. 5-18 dargestellten Umsätze sind im Rahmen der üblichen Fehler gleich.

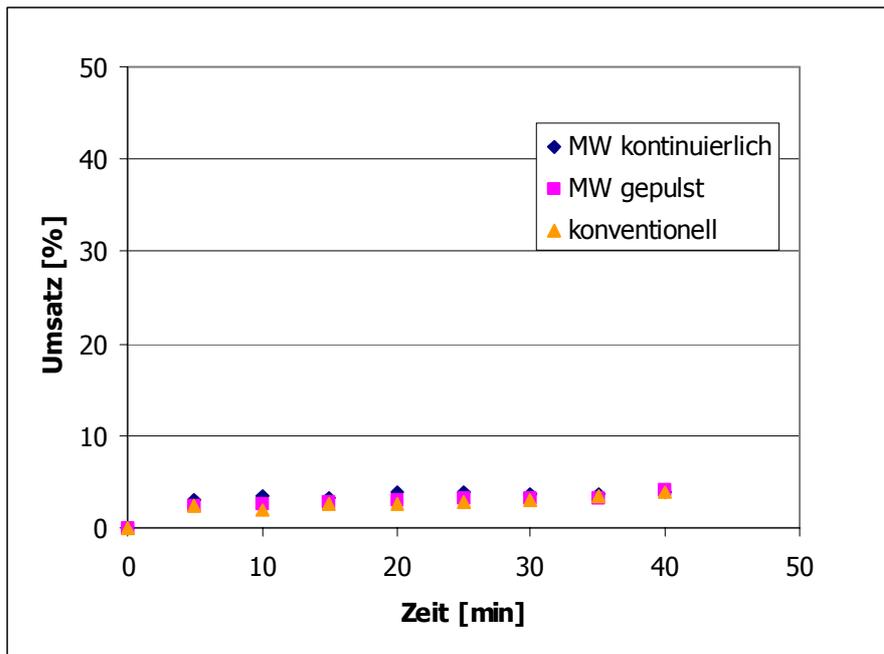


Abb. 5-18. Reaktion von 1-Butanol mit Essigsäureethylester im Verhältnis 1:1 bei 55 °C und 150 W (nicht vorgetrocknete Edukte). Umsatz von 1-Butanol bei verschiedenen Arten der Energiezufuhr.

Die erhaltenen Ergebnisse legen die Interpretation nahe, dass der Wassergehalt im Reaktionsgemisch unter den hier angegebenen Bedingungen nicht ausschlaggebend dafür ist, ob ein verändernder Einfluss des Mikrowellenfeldes zu beobachten ist oder nicht. Es wurde kein Anzeichen für die Beschleunigung oder Verlangsamung der Alkoholyse gefunden.

Möglicherweise war die in den multimode-Geräten zur Verfügung stehende Leistungsdichte zu gering, als dass sie das Reaktionsgeschehen beeinflussen könnte. Eine geringe Leistungsdichte im Probenraum bedeutet, dass die Feldstärke im Reaktionsgemisch niedrig ist. Setzt man für den Feldeinfluss eine einheitliche Orientierung der polaren Moleküle mit dem Feld voraus, so ist diese desto wahrscheinlicher, je größer die Feldstärke ist. Der Einsatz des im nächsten Abschnitt verwendeten monomode/multimode Kombigerätes erlaubt es, bei Leistungsdichten zu arbeiten, die mindestens zwei Größenordnungen über der maximalen Leistungsdichte des multimode-Gerätes liegen.

5.2.3. Monomode kontinuierlich

In den multimode-Geräten wird die eingespeiste Leistung immer auf ein Volumen von 40 L verteilt. Daraus ergeben sich folgende mittlere Leistungsdichten in diesen Geräten: bei Pulsen von 1000 W 25 mW/cm^3 , bei kontinuierlicher Abgabe von 150 bis 350 W 4 bis 9 mW/cm^3 . Im ETHOS combi wird die Leistung in einen Raum eingespeist, der ca. 40 ml fasst. Bei den im Folgenden diskutierten Versuchen wurde eine Leistung von 150 W in den Probenraum abgegeben. Für eine gleichmäßiger Verteilung der Leistung auf dieses Volumen ergibt sich eine mittlere Leistungsdichte von 4 W/cm^3 .

Als Stoffbeispiel wurde die Reaktion von Essigsäurevinylester mit 2-Butanol im Molverhältnis 1:1 (Ansatzgröße 120 mmol) ausgewählt. Es wurden Reaktionen unter monomode-Bedingungen, Reaktionen unter multimode-Bedingungen (kontinuierlicher Betrieb des Magnetrons) und Reaktionen bei konventionellem Erhitzen durchgeführt. Für alle Reaktionen wurde dasselbe Reaktionsgefäß benutzt, die Temperatur im Gefäß wurde immer durch denselben faseroptischen Sensor gemessen.

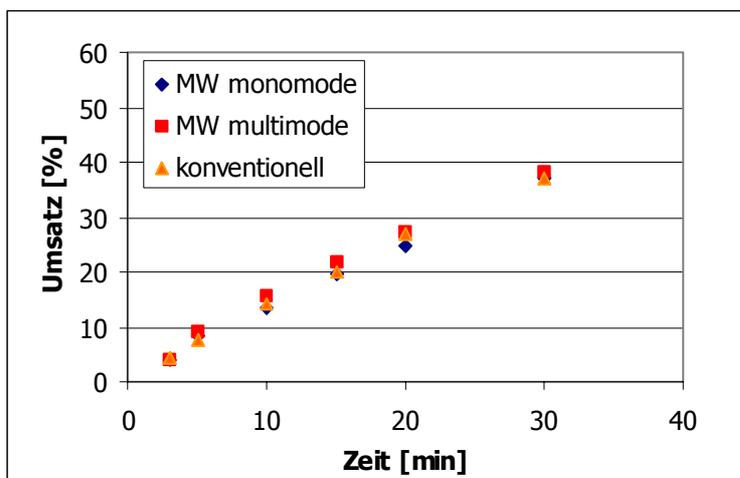


Abb. 5-19. Reaktion von 2-Butanol mit Essigsäurevinylester und 0,15 g Novozym bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ und 150 W (Molverhältnis 1:1). Umsatz von 2-Butanol bei verschiedenen Arten des Erhitzens.

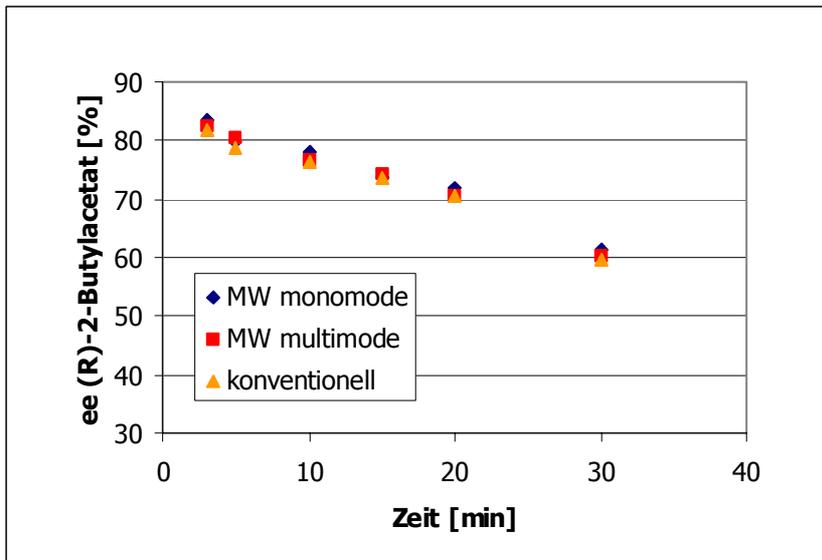


Abb. 5-20. Reaktion von 2-Butanol mit Essigsäurevinylester und 0,15 g Novozym bei 60 °C und 150 W (Molverhältnis 1:1). ee-Werte von (R)-2-Butylacetat bei verschiedenen Arten des Erhitzens.

Wie Abb. 5-19 und 5-20 zu entnehmen ist, stimmten das Umsatz-Zeit-Verhalten sowie die ee-Werte des Produktes unter monomode-Bedingungen mit den Ergebnissen der Kontrollexperimente überein. Für dieses Stoffbeispiel führte die Bestrahlung mit Mikrowellen auch bei höherer Leistungsdichte nicht zu einer Veränderung des Reaktionsverlaufes.

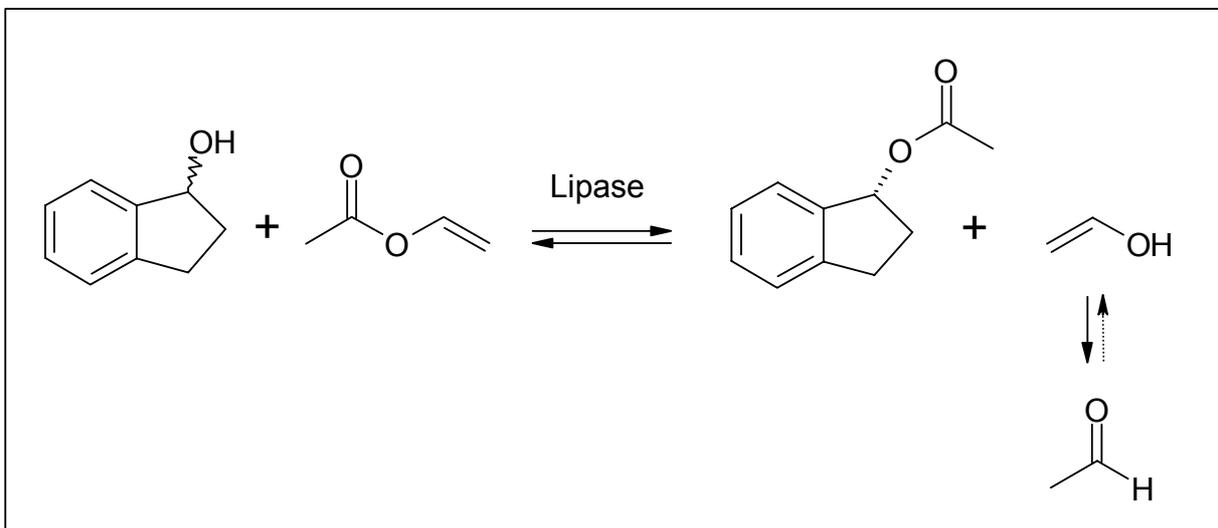


Abb. 5-21. Alkoholysen von Essigsäurevinylester mit 1-Indanol.

Um das obige Ergebnis zu erhärten, wurde für ein zweites Stoffbeispiel die Entwicklung des Umsatzes und der ee-Werte mit der Zeit untersucht. Dafür wurde Essigsäurevinylester mit 1-Indanol im Verhältnis 1: 50 (Ansatzgröße 120 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wurde ebenfalls monomode-, multimode-Bedingungen sowie konventionelles Erhitzen verwendet. In

Abb. 5-22 sind die Umsätze dargestellt. Diese sind für alle drei Arten des Erhitzens im Rahmen der üblichen Fehler gleich.

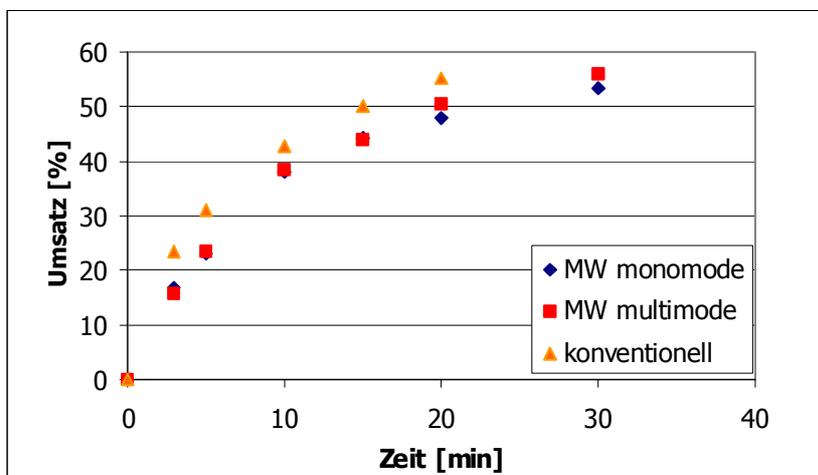


Abb. 5-22. Reaktion von 1-Indanol mit Essigsäurevinylester im Verhältnis 1:50 bei 60 °C und 150 W monomode bzw. 350 W multimode. Umsatz von 1-Indanol bei Bestrahlung mit Mikrowellen und bei konventionellem Erhitzen.

Bei der Untersuchung der optischen Reinheit des (R)-1-Indanylacetates ergab sich, dass unabhängig von der Art der Energiezufuhr ausschließlich das (R)-Acetat entstand. In Abb. 5-23 sind daher die ee-Werte von (S)-1-Indanol aufgetragen.

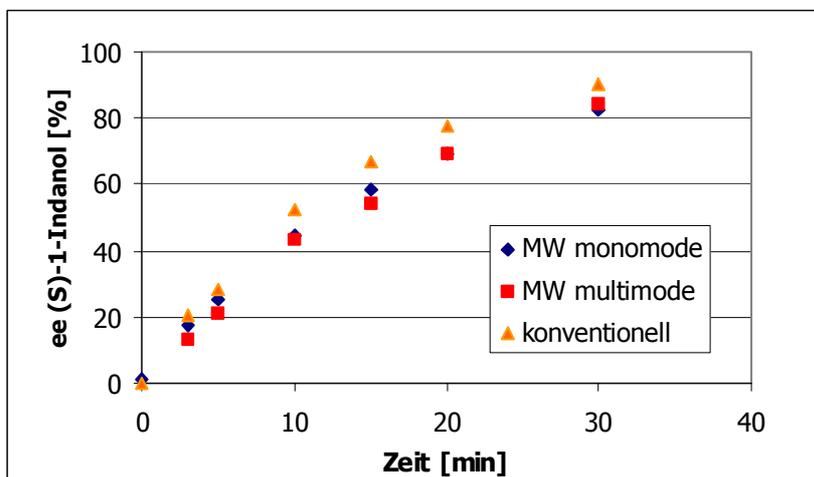


Abb. 5-23. Reaktion von 1-Indanol mit Essigsäurevinylester im Verhältnis 1:50 bei 60°C und 150 W monomode bzw. 350 W multimode. ee-Werte von (S)-1-Indanol bei konventionellem Erhitzen und bei Bestrahlung mit Mikrowellen.

Auch bei diesem Stoffbeispiel wurden bei Anwendung von monomode-Bedingungen keine Anzeichen für eine Veränderung des Reaktionsverlaufes gefunden. Um mit größerer Sicherheit Aussagen über den Verlauf von Umsetzungen bei intensiver

Mikrowellenbestrahlung machen zu können, wurde noch eine Reihe weiterer Reaktionen durchgeführt. Es wurden sieben Umsetzungen vorgenommen. Essigsäurevinylester wurde im Verhältnis 1:25 mit jedem der sekundären racemischen Alkohole (vgl. S. 37) zur Reaktion gebracht. Die Ansatzgröße betrug 12,5 mmol; es wurden stets 188 mg Novozym eingesetzt. In dieser Versuchsreihe wurde am Vergleich zwischen monomode- und multimode-Bedingungen festgehalten. Die Umsetzungen wurden ebenfalls bei konventionellem Erhitzen durchgeführt. Bei dieser Untersuchung wurde nur das Umsatz-Zeit-Verhalten aufgenommen. In Abb. 5-24 sind für die Umsetzung mit 1-Tetralol die Umsatz-Zeit-Kurven aufgetragen. Die Daten für die restlichen Stoffbeispiele befinden sich im Anhang.

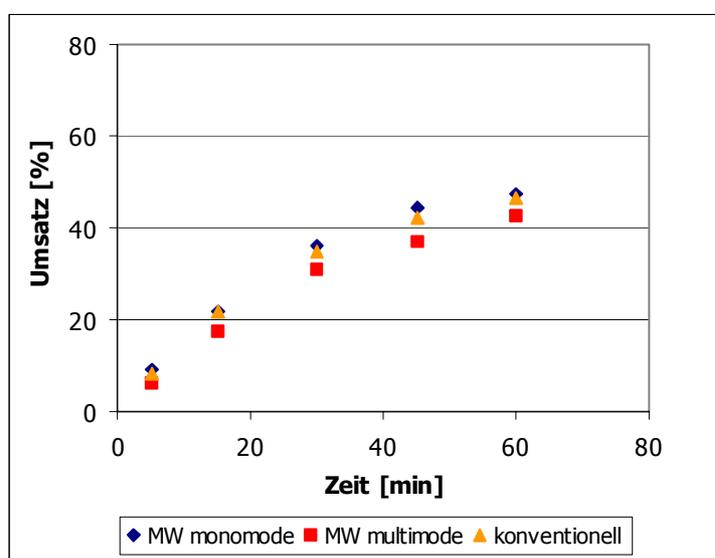


Abb. 5-24. Reaktion von 250 mmol Essigsäurevinylester mit 12,5 mmol 1-Tetralol bei 60 °C und 150 W monomode bzw. 350 W multimode. Umsatz von 1-Tetralol bei unterschiedlichen Formen der Energiezufuhr.

Für alle Umsetzungen wurde festgestellt, dass die Entwicklung der Umsätze mit der Zeit bei den drei unterschiedlichen Formen des Erhitzens gleich verlief. Bei Anwendung von Mikrowellenstrahlung unterschiedlicher Leistungsdichte wurde also das gleiche Ergebnis erreicht wie bei konventionellem Erhitzen. Bei sämtlichen Umsetzungen unter monomode-Bedingungen hat sich kein Anzeichen für einen Einfluss des Mikrowellenfeldes auf den Reaktionsverlauf gezeigt.

5.3. SCHLUSSFOLGERUNGEN

Lipasekatalysierte Umsetzungen sind bei Mikrowellenbestrahlung unter Verwendung verschiedener Betriebsbedingungen der Mikrowellengeräte durchgeführt worden. Dabei wurden das Umsatz-Zeit-Verhalten sowie die ee-Werte bei konventionellem Erhitzen und bei Bestrahlung mit Mikrowellen verglichen.

Es wurde in der Regel bei Temperaturen bis zu 60 °C gearbeitet. Vom Hersteller des Lipasepräparates wird ein Temperaturbereich von 40 bis 60 °C empfohlen mit der Begründung, dass die Lipase bei Temperaturen über 60 °C im Laufe der Reaktion deaktiviert werden kann [97]. Die Stabilität des Enzyms bei 60 °C wurde experimentell überprüft (vgl. 7.1.1). Es kann ausgeschlossen werden, dass die Funktionsfähigkeit des Enzyms eingeschränkt war. Das Flüssig-Fest-System wurde dem Reaktionssystem in fester Phase, wie es z.B. in [32] verwendet wird, vorgezogen. Der Grund dafür ist, dass im letzteren System die Zuverlässigkeit der Temperaturmessung nicht garantiert ist und thermische Effekte auf den Reaktionsverlauf nicht ausgeschlossen werden können.

Unter diesen Voraussetzungen wurde anhand von Modellumsetzungen geprüft, ob sich die Anwendung von Mikrowellenstrahlung auf das Umsatz-Zeit-Verhalten bzw. auf die optische Reinheit der Alkohole und ihrer Acetate auswirkt. In der vorliegenden Arbeit wurde mit ähnlichen Stoffbeispielen wie in [32] gearbeitet. Die Reaktionsgemische wurden bei verschiedenen Betriebsbedingungen der Mikrowellengeräte bestrahlt, wobei ähnliche Leistungsdichten wie in [32] eingesetzt wurden.

Im Ergebnis dieser Versuchsreihen ergeben sich folgende Antworten auf die eingangs gestellten Fragen:

- o Das Umsatz-Zeit-Verhalten und die optische Reinheit waren bei beiden Arten des Erhitzens gleich.
- o Es wurde in keinem Fall eine signifikante Veränderung des Reaktionsverlaufes unter Mikrowellenbestrahlung festgestellt.
- o Es wurde kein Hinweis auf die in den Hypothesen von Loupy et al. (vgl. S. 36 f.) postulierten Vorgänge gefunden. Durch die Gleichheit des Reaktionsverlaufes bei den verschiedenen Arten des Erhitzens können keine Aussagen in Bezug auf die Orientierung der Dipolmoleküle gemacht werden. Das Verdampfen einer Produktkomponente aus dem

Reaktionsgemisch unter Mikrowellenbedingungen erfolgte gleich schnell wie bei konventioneller Energiezufuhr.

Die Ergebnisse der hier durchgeführten Untersuchungen lassen zwei mögliche Schlüsse zu. Erstens könnte der Einfluss auf den Verlauf lipasekatalysierter Alkoholysen an bestimmte Bedingungen gebunden sein. Um diese Frage zu beantworten, müssten weitere Untersuchungen vorgenommen werden. Es ist nicht wahrscheinlich, dass es sich bei den Bedingungen für einen Einfluss des Feldes um Parameter der Mikrowellenstrahlung (Leistungsdichte) handelt, da in der vorliegenden Arbeit u.a. ähnliche Leistungsdichten zum Einsatz kamen wie in [32]. Außerdem wurden von den verschiedenen Arbeitsgruppen, die im Mikrowellenfeld eine Steigerung von Umsatz und Enantioselektivität beobachtet haben, jeweils verschiedene Betriebsbedingungen des Mikrowellengerätes und somit unterschiedliche Leistungsdichten eingesetzt. Daher erscheint es angebracht, neue Vorstellungen zum Einfluss von Mikrowellenstrahlung auf enzymkatalysierte Reaktionen zu entwickeln.

Eine Wechselwirkung von Enzymen mit Mikrowellenstrahlung könnte in Betracht gezogen werden. Die Frage ist, ob es unter bestimmten Bedingungen möglich ist, dass die Mikrowellenstrahlung eine Konformationsänderung am Enzym induziert. Bekanntlich beeinflusst die Konformation die Reaktivität von Enzymen [94]. Eine Konformationsänderung eines Proteins unter Mikrowellenbedingungen wurde kürzlich beobachtet [98]. Es wurde postuliert, dass das Protein durch Aufnahme eines Mikrowellenphotons seine Konformation ändert [98]. Zunächst wären Untersuchungen mit *candida antarctica* Lipase durchzuführen, um zu prüfen, ob es unter Mikrowellenbestrahlung zu Konformationsänderungen kommt. Im Falle einer Bestätigung dieser Hypothese müsste geklärt werden, ob es Bedingungen gibt, die die Konformationsänderungen verhindern.

Zweitens ist es möglich anzunehmen, dass die Beobachtung höherer Umsätze und Enantioselektivitäten durch mehrere Arbeitsgruppen (vgl. S. 36) auf einem Artefakt beruhen. Es ist zu vermuten, dass die Temperatur im Reaktionsgefäß im Fall des Mikrowellenerhitzens höher war als im konventionell erhitzten Reaktionsgefäß. Für diese Interpretation sprechen zwei Fakten: In allen Arbeiten, in denen höhere Umsätze bzw. Enantioselektivitäten unter Mikrowellenstrahlung erhalten wurden, wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches indirekt gemessen [26, 27, 31-33, 91]. Es wurden z.T. Reaktionssysteme verwendet, in denen selbst bei direkter Temperaturmessung die Verlässlichkeit der Messung nicht garantiert werden kann [26, 31, 32].

6. Tests an neuen Mikrowellenreaktoren

6.1. APPARATUREN

6.1.1. Mikrowellengeräte

ETHOS MR (bereits unter 5.1. beschrieben)

ETHOS 1600 (bereits unter 5.1. beschrieben)

ETHOS Pilot 4000: Das Gerät ist mit 4 Magnetronen ausgerüstet (Hitachi 2M121A), wovon je zwei durch ein Schaltnetzteil betrieben werden. Maximal können 2000 W Leistung in den Probenraum eingespeist werden. Der Probenraum hat eine Grundfläche von 34 x 34 cm und ist 74 cm hoch. An der rechten Wand des Probenraumes sind vier IR-Sensoren eingebaut, und zwar auf 10,5, 28,5, 46,5, 64,5 cm Höhe. Die Temperaturregelung wird am Messwert vom Metall-Temperatursensor des Reaktorkopfs orientiert. Für das Einpumpen des Gemisches in den Durchflussreaktor stehen zwei hintereinandergeschaltete Membran-Kolbenpumpen zur Verfügung.

ETHOS Pilot 4001: Der Grundaufbau ist der gleiche wie beim Pilot 4000, aber gibt zwei Unterschiede. Insgesamt sind vier Netzeile vorhanden, so dass jedes Magnetron einzeln mit Energie versorgt wird. Daher können Leistungen bis zu 4000 W in den Probenraum abgegeben werden. Der Sensor für die Temperaturregelung ist der IR-Sensor auf 64,5 cm Höhe. Zum Einpumpen des Reaktionsgemisches in den Reaktor dienen zwei hintereinandergeschaltete Membran-Kolbenpumpen.

6.1.2. Reaktoren

Rotor HPR 1000/6

Dieser Reaktor wurde im Mikrowellengerät ETHOS MR betrieben. Die einzelnen Reaktionsgefäße bestehen aus einem Innengefäß aus Teflon (Volumen 50 ml) mit Dichtring und Deckel, einem Mantel aus PEEK und einem zweiteiligen Deckel. Eins der Gefäße trägt einen besonderen Deckel, durch den der Temperatur- und der Drucksensor eingeführt werden. Die Gefäße sind an ihrem Platz im Rotor eingeschraubt (vgl. Abb. 6-1) und somit fest verschlossen. Der Rotor wird auf den Zapfen in der Mitte der Probenraumes aufgesetzt. Eine Vorrichtung dreht den Rotor um 150° und wieder zurück. Die Drehvorrichtung wird über das Steuerprogramm bedient. Das System ist für Temperaturen bis zu 280 °C und für Drücke bis zu 8 MPa ausgelegt.



Abb. 6-1. Parallelreaktor HPR 1000/6 im Gerät ETHOS MR.

Mikrowellenautoklav

Der in Abb. 6-2 gezeigte Reaktor wurde im Mikrowellengerät ETHOS MR betrieben. Das 500 ml fassende Innengefäß besteht aus Teflon und steckt in einem Mantel aus PEEK mit Innengewinde. Das Gefäß wird auf das im Mikrowellenraum angebrachte Metallgewinde aufgeschraubt und mit dem Reaktorkopf versehen. Der Deckel wird durch zwei Bolzen gesichert, die über das Steuerprogramm ein- und ausgefahren werden. Am Deckel befinden sich der Druck- und der Temperatursensor sowie ein Gaseinlass und ein Kühlfinger, der an einen Kryostaten angeschlossen werden kann. Eine Möglichkeit zum mechanischen Rühren ist gegeben. Der μ Clave kann bei Drücken bis zu 6 MPa und Temperaturen bis 280 °C verwendet werden.

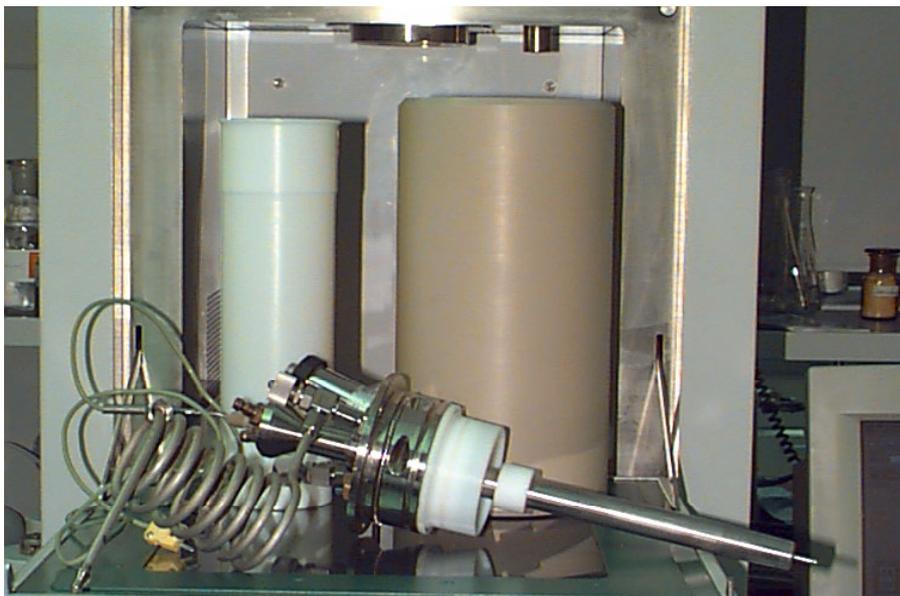


Abb. 6-2. Bestandteile des μ Clave: Innengefäß, Mantel und Reaktorkopf mit Kühlfinger.

Durchflussreaktoren CFR

In einen Kern aus Weflon³ ist spiralförmig ein viereckiger Gang eingefräst (Querschnitt 3x3 mm). Der Kern steckt in einer Teflonhülse und diese in einem druckfesten Mantel aus PEEK. Der Reaktor ist abgedichtet und mit einem Flansch versehen. Der Reaktorkopf wird oben auf das Gerät gesetzt und mit dem Flansch am Reaktor verschraubt. Am Reaktorausgang wird mit einem Thermocouple die Temperatur gemessen. Dem Reaktor sind ein Wärmetauscher und ein Proportionalventil nachgeschaltet.

Der CFR kann bei Temperaturen bis zu 180 °C und bei Drücken bis zu 6 MPa betrieben werden. Von diesem Grundtyp gibt es Ausführungen mit verschiedenen Volumina. Die Steigung des eingefrästen Ganges ändert sich, während der Querschnitt gleich bleibt. Die in dieser Arbeit verwendeten Reaktoren fassen 90 bzw. 140 ml Flüssigkeit. Sie werden im Folgenden als CFR1 und CFR2 bezeichnet. Beide wurden im Mikrowellengerät ETHOS 1600 betrieben.



Abb. 6-3. Bestandteile des CFR: Reaktor, Mantel, Halterung, Proportionalventil, Standarddeckel.

Im CFR wird die Mikrowellenenergie nicht nur im Reaktionsgemisch umgewandelt, sondern auch im Material des Reaktorkerns, dem Weflon. Die Eindringtiefe in Weflon ist so groß, dass Strahlung durch den Kern dringt⁴. Es ist auszuschließen, dass nur Weflon die Strahlung absorbiert [61]. Die Erwärmung des Weflon kann aber Wärmeverluste im Reaktionsgemisch vermindern.

³ Als Weflon wird mit Graphit versetztes Teflon bezeichnet. Der Graphitgehalt kann von 5 bis 25% betragen.

⁴ Die dielektrischen Eigenschaften von Weflon sind von dessen Graphitgehalt abhängig. Über den Graphitgehalt des Weflon im CFR liegt keine Information vor. Ebenso wenig sind dem Vertreter präzise Angaben über die durchschnittliche Eindringtiefe von Mikrowellenstrahlung in das Reaktormaterial bekannt.

Durchflussreaktoren MSR 2000 [99]

Der MSR 2000 ist ein Grundtyp von Mikrowellenreaktor. Er besteht aus einem abgedichteten Rohr, das von einem druckstabilen Käfig umgeben ist, und einem Reaktorkopf mit Sensoren zur Druck- und Temperaturkontrolle. Wie auch beim CFR trägt das Rohr einen Ringflansch und wird durch Verschrauben mit dem Reaktorkopf im Probenraum befestigt. Die Temperatur- und Druckgrenzen für MSR-Reaktoren sind 180 °C bzw. 6 MPa.

Eine Ausführung des MSR 2000 ist ein gerader Rohrreaktor (Durchmesser 4 cm, Länge 74 cm) aus Aluminiumoxid, der ein Volumen von 0,9 L fasst. Ein Wärmetauscher und ein Proportionalventil zur Druckregelung sind nachgeschaltet. Dieser Reaktor wird im Gerät Pilot 4000 betrieben. Er wird im Folgenden mit MSR1 bezeichnet.



Abb. 6-4. MSR 2000 im ETHOS Pilot 4000.

Eine zweite Ausführung des MSR (im Folgenden MSR2 genannt) ist in das Gerät Pilot 4001 eingebaut. Dieser Rohrreaktor gleicht in Material und Abmessungen dem MSR1. Er ist zusätzlich mit einem Schneckenrührer aus Teflon ausgerüstet. Nach Einbau des Rührers fasst der Reaktor ein Volumen von 440 ml. Der Schneckenrührer wird von einem Motor gedreht, der oben auf dem Mikrowellengerät angebracht ist. Der Reaktorkopf des MSR2 trägt keine

Druck- und Temperatursensoren. Die Temperaturmessstelle zur Regelung der eingespeisten Leistung ist hier nicht am Reaktorausgang, sondern im Probenraum selbst: Ein IR-Sensor am oberen Ende des Reaktors (Höhe 64,5 cm). Dem MSR2 ist eine Kühlschlange, aber kein Ventil zur Druckregelung nachgeschaltet. Der Reaktor wird drucklos betrieben.

6.2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene neue Mikrowellenreaktoren getestet, und zwar zwei batch-Reaktoren und vier Durchflussreaktoren. Es sollte geprüft werden, ob mit diesen Reaktionsanordnungen stabile Betriebsbedingungen und eine gleichbleibende Produktqualität erhalten werden können. Im Falle der Reaktoren im Labormaßstab war das zugehörige Mikrowellengerät erprobt; die Leistungsdichte im Resonator ist ausreichend hoch, um organische Lösungsmittel (Volumina von ca. 1 L) schnell auf hohe Temperaturen zu bringen [100].

Die Reaktoren wurden auf Reproduzierbarkeit getestet. Für die größeren Mikrowellengeräte für Durchflussapparaturen musste noch geprüft werden, ob die Leistungsdichte ausreicht, um das Reaktionsgemisch aufzuheizen. Zur Erprobung der Reaktoren wurde eine Alkoholysereaktion in jedem Reaktor mindestens dreimal durchgeführt.

Für den Test der Reaktoren wurde eine Reaktion mit starker Abhängigkeit der Ausbeute von der Verweilzeit gewählt. Linalool reagiert mit Propionsäureanhydrid in Gegenwart von Kaliumcarbonat. Bei der Umsetzung entstehen Linalylpropionat und Propionsäure (vgl. Abb. 6-5a). Im weiteren Verlauf der Umsetzung erfolgt die Katalyse zunehmend durch die Propionsäure selbst.

Aufgrund des Säuregehaltes und der hohen Temperaturen setzt sich Linalool nicht nur zum Hauptprodukt Linalylpropionat, sondern auch zu dessen Isomeren (Geranyl- und Nerylpropionat) und einer Reihe von Abbauprodukten (Myrcen, Ocimen, Limonen) um [100]. Die Entstehung der isomeren Propionate und der Olefine kann auch vom Linalylpropionat ausgehen. Im Folgenden werden die obengenannten Produkte unter der Bezeichnung „Nebenprodukte“ zusammengefasst (vgl. Abb. 6-5b).

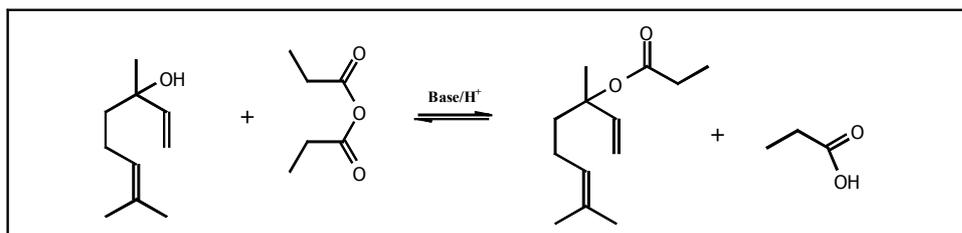


Abb. 6-5a. Veresterung von Linalool zu Linalylpropionat.

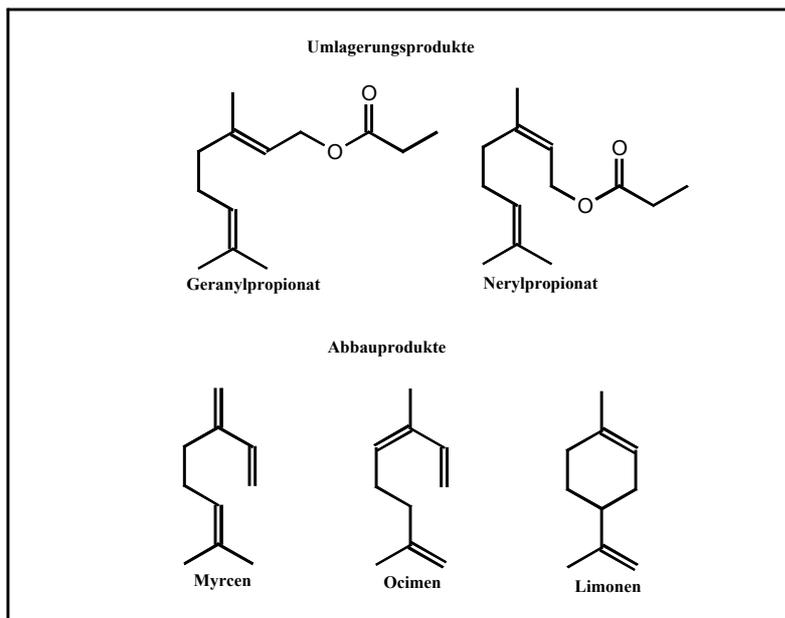


Abb. 6-5b. Nebenprodukte aus Umlagerung und Abbau.

In einer Rückflußapparatur wurde zunächst das Reaktionsgeschehen untersucht. Die Umsetzung im 0,4 mol-Maßstab wurde sowohl unter Mikrowellenbestrahlung als auch unter konventionellem Erhitzen (Heizpilz mit PID-Regler) durchgeführt. Aufgrund des schnelleren Erhitzens beginnt das Reaktionsgemisch im Mikrowellenfeld 20 min eher zu reagieren als das konventionell beheizte. Der Umsatz des Linalools und die Produktzusammensetzung bei Bestrahlung des Reaktionsgemisches mit Mikrowellen Reaktion sind in Abb. 6-6 dargestellt. Die entsprechenden Daten für die Reaktion bei konventionellem Erhitzen befinden sich im Anhang.

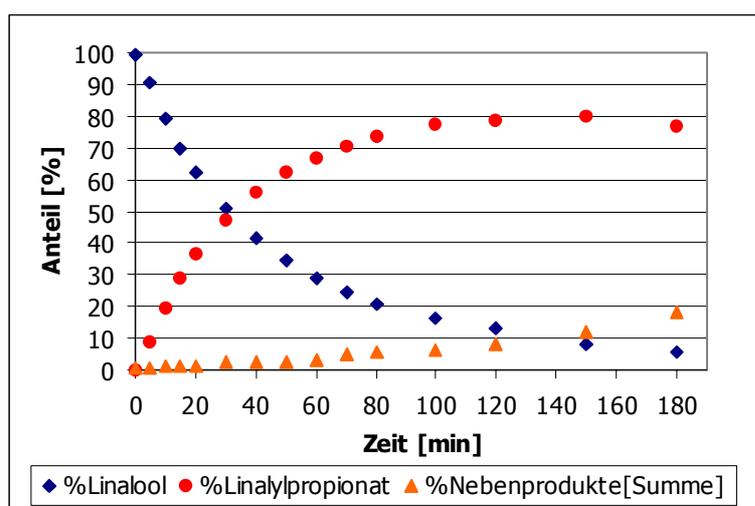


Abb. 6-6. Abbau von Linalool und Ausbeute an Produkten bezogen auf Linalool während der mikrowellenunterstützten Umsetzung von 0,4 mol Linalool mit 1,2 mol Propionsäureanhydrid (21,6 mmol Kaliumcarbonat) in einer Rückflussapparatur bei 140 °C und 350 W.

Aus der obigen Abbildung geht hervor, dass auf diesem Weg keine quantitative Umsetzung von Linalool zu Linalylpropionat möglich ist, da ab Ausbeuten über 60 % der Anteil der Nebenprodukte schnell zunimmt. Soll eine Synthese von Linalylpropionat auf diesem Weg realisiert werden, ist es günstig, die Umsetzung bei ca. 60 % Ausbeute abubrechen.

6.2.1. Batch-Reaktoren

Sechsfach-Rotor

Es wurde verifiziert, dass sich der Reaktionsverlauf im geschlossenen Gefäß nicht vom Reaktionsverlauf in der Rückflußapparatur unterscheidet. Die Umsetzung wurde in einem einzelnen Gefäß ohne Drehen des Rotors durchgeführt. Bei der Reaktionstemperatur (140 °C) wurden vom Drucksensor 0,2 MPa angezeigt. In regelmäßigen Abständen wurde der Leistungseintrag unterbrochen und das Gefäß zur Probenahme ausgebaut und geöffnet. In Abb. 6-7 ist der Reaktionsverlauf im Druckgefäß dargestellt.

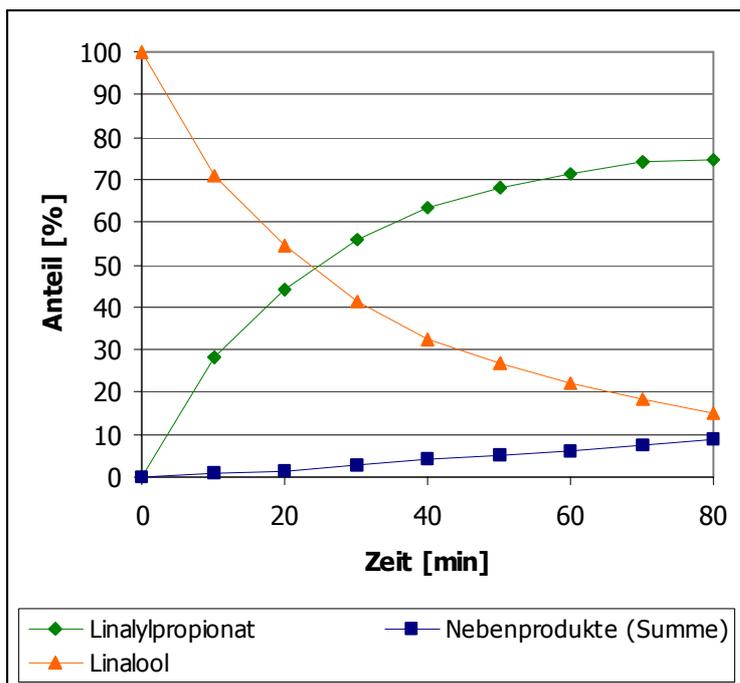


Abb. 6-7. Abbau von Linalool und Ausbeute an Produkten bezogen auf Linalool während der mikrowellenunterstützten Umsetzung von 55 mmol Linalool mit 165 mmol Propionsäureanhydrid (3 mmol Kaliumcarbonat) in einem Druckgefäß bei 140 °C und 150 W.

Für die Prüfung der Reproduzierbarkeit wurden in alle Reaktionsgefäße identische Gemische gefüllt. Es wurden 0,05 mol Linalool und 0,15 mol Propionsäureanhydrid eingesetzt. Für den Rotor wurde eine Drehung um 150° festgelegt. Bis zum Erreichen der Reaktionstemperatur

(Dauer des Aufheizens 1,4 min) wurden 600 W in den Probenraum abgegeben, zum Halten der Temperatur waren es 150 W. Während der Umsetzung wurden keine Proben genommen, da eine sukzessive Probenahme aus den heißen Gemischen zu Ungenauigkeiten durch Weiterreaktion geführt hätte. Nach der Bestrahlung wurden die Gefäße abgekühlt und dann Proben genommen. Die in den sechs Gefäßen erhaltenen Ausbeuten sind in Tab. 6-1 angegeben. Die einzelnen Ausbeuten sind in Abb. 6-8 gezeigt, um die Unterschiede in der Reproduzierbarkeit auf den sechs Positionen zu verdeutlichen.

Tab. 6-1. Ausbeuten an Linalylpropionat (Mittelwert aus drei Umsetzungen und rel. Standardabweichung) nach 1 h Reaktion in den sechs Gefäßen des Parallelreaktors.

Gefäß Nr.	Ausbeute [%]	rel. Standardabweichung [%]
1	72,3	1,9
2	61,2	8,2
3	58,5	10,9
4	57,5	8,9
5	55,8	7,2
6	58,9	5,8

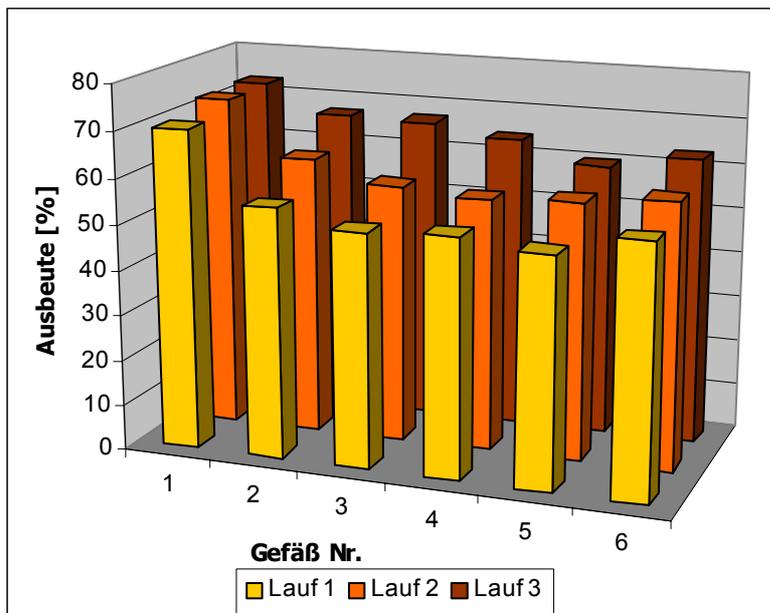


Abb. 6-8. Umsetzung von Linalool mit Propionsäureanhydrid im Parallelreaktor. Ausbeuten an Linalylpropionat (Einzelwerte) nach 1 h Reaktionszeit.

Die auf den sechs Positionen erhaltenen Ausbeuten differieren erheblich. Dabei ist die im Gefäß Nr.1 erreichte Ausbeute die höchste. In den anderen Gefäßen liegen die Ausbeuten um elf bis sechzehn Prozent niedriger. Das bedeutet, auf die Gefäße Nr.2 bis Nr.6 entfällt weniger Leistungsdichte als auf Gefäß Nr.1. Weiterhin ist auffällig, dass im Gefäß Nr.1 die Ausbeuten reproduzierbarer sind als in den restlichen Gefäßen (vgl. Tab. 6-1). Die Leistungsdichte, die die restlichen Gefäße bekommen, ist nicht bei jedem Lauf identisch. Im Zusammenhang damit ist zu erwähnen, dass der Metall-Temperatursensor (nach dessen Messung die eingespeiste Leistung geregelt wird) sich immer im Gefäß Nr.1 befand.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Leistungsdichte im Probenraum nicht an allen Stellen gleich sein kann. Es gibt Hinweise darauf, dass die Inhomogenität der Leistungsdichte durch das Reaktorsystem selbst verursacht wird: Es ist möglich, dass in Anwesenheit des Metallsensors das Mikrowellenfeld verzerrt wird, so dass sich eine andere Feldverteilung ergibt [100]. Die Unterschiede in der lokalen Feldstärke bleiben jedoch innerhalb einer Größenordnung. Es ergeben sich keine Bereiche vollständiger Auslöschung.

Für eine Weiterentwicklung dieser Reaktionsanordnung sollte die Feldhomogenität optimiert werden. Kann eine gleichbleibende Leistungsdichte im ganzen Reaktor garantiert werden, ist dieser ein wertvolles Werkzeug für die Forschungsarbeit, z.B. für statistische Validierung von Ergebnissen oder zur Probenvorbereitung für Analysen. Nachteilig bleibt aber, dass die Reaktionsbedingungen nur in einem Gefäß kontrolliert werden können.

Mikrowellenautoklav

Im Mikrowellenautoklav wurden ein Mol Linalool mit drei Mol Propionsäureanhydrid umgesetzt. Vor der Reaktion wurde Stickstoff eingeleitet, bis sich ein Druck von 0,6 MPa einstellte. Das Gemisch wurde bei 600 W in 5 min auf 140 °C erhitzt. Zum Halten der Temperatur wurden durchgängig 140 W benötigt. Nach der festgesetzten Reaktionszeit wurde die Umsetzung durch Kühlen gestoppt. Es wurden sechs Umsetzungen durchgeführt. Die nach einer Stunde erreichten Ausbeuten an Linalylpropionat sind in Tab. 6-2 dargestellt. Es wurden im Durchschnitt 72,9 % Ausbeute erzielt. Die relative Standardabweichung betrug 1,6 %.

Tab. 6-2. Ausbeute an Linalylpropionat nach 1h Reaktionszeit im μ Clave.

Lauf Nr.	Ausbeute (%)
1	71,1
2	72,2
3	73,6
4	72,3
5	73,9
6	74,5

6.2.2. Durchflussreaktoren

Bei jedem der Reaktoren wurde für die Testumsetzung eine Ausbeute an Linalylpropionat von mindestens 50 % und ein Nebenproduktanteil von höchstens 3 % angestrebt.

Mit der Probenahme am Reaktorausgang wurde stets nach der Anfahrzeit des Reaktors begonnen. Unter Anfahrzeit ist hier die Zeit zum Erreichen der Solltemperatur am Reaktorausgang plus eine Reaktorfüllzeit zu verstehen.

Reaktoren des Typs CFR

Der CFR1 wurde bei 160 °C (Temperatur am Reaktorausgang) und einem Volumenstrom von 15,5 ml/min betrieben. Es wurden 4,5 mol Linalool und 9 mol Propionsäureanhydrid umgesetzt. Die Zeit, die das Reaktionsgemisch im Reaktor verbleibt, ist nicht lang genug, um die angestrebte Ausbeute an Linalylpropionat zu erreichen. Daher wurde das Reaktionsgemisch viermal durch den Reaktor gepumpt. Die Ausbeute an Linalylpropionat bei den einzelnen Durchläufen ist in Abb. 6-9 gezeigt.

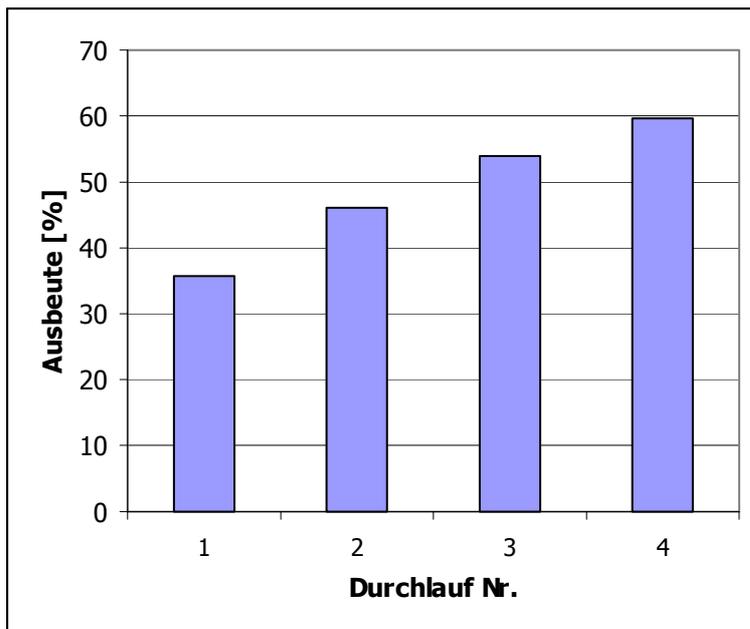


Abb. 6-9. Umsetzung von Linalool und Propionsäureanhydrid 1:2 im CFR1 bei 160 °C und 150 W. Ausbeute an Linalylpropionat nach jedem Durchlauf.

Nach dem vierten Durchlauf wurden 59,8% Ausbeute an Linalylpropionat und 6,5 % Ausbeute an Nebenprodukten erhalten. Für die Ausbeuten an Linalylpropionat betrug die relative Standardabweichung 0,8% und für die Ausbeuten an Nebenprodukten 35 %. Zum Anfahren des Reaktors wurden vom Magnetron 700 W abgegeben. Beim Halten der Temperatur war die eingespeiste Leistung wesentlich geringer, es wurden durchschnittlich 150 W gebraucht. Die Anfahrzeit des Reaktors betrug 20 min.

Im CFR2 wurden Umsetzungen bei Flussgeschwindigkeiten zwischen 5 und 15 ml/min durchgeführt. Das Ergebnis dieser Umsetzungen nach einem Durchlauf ist in Abb. 6-10 gezeigt. Es wurde eine starke Abhängigkeit der Ausbeute und des Umsatzes von der Flußgeschwindigkeit festgestellt. Bei Überschreiten eines bestimmten Volumenstromes nahm die Ausbeute an Linalylpropionat rapide ab, während große Mengen an Nebenprodukten gebildet wurden. Bei der geringsten Flußgeschwindigkeit wird das gesamte Linalool praktisch nur zu Nebenprodukten umgesetzt. Die Höhe der eingespeisten Leistung ist ähnlich wie beim CFR1; beim Anfahren werden 700 W und beim Halten der Temperatur 165 W benötigt.

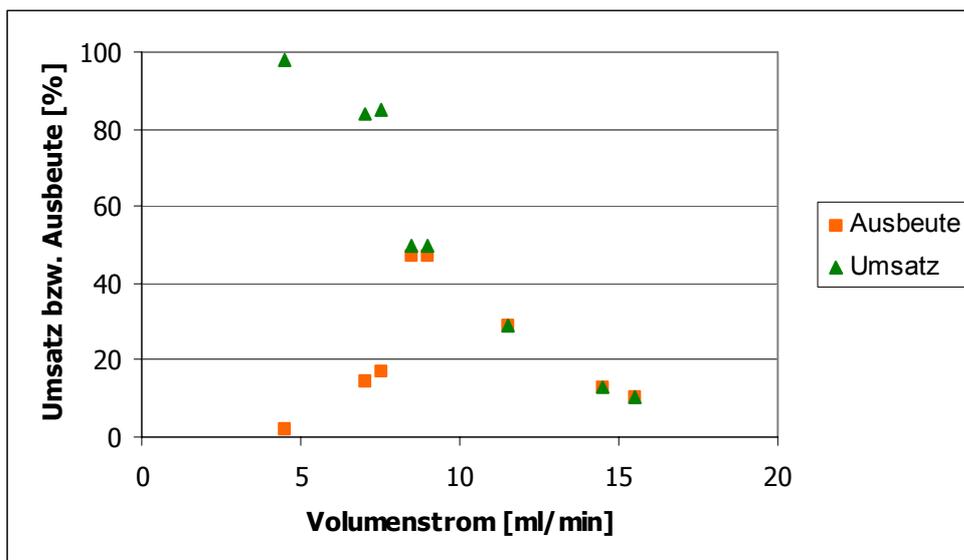


Abb. 6-10. Reaktion von Linalool und Propionsäureanhydrid bei 150 °C und 165 W im CFR2. Dargestellt ist die Abhängigkeit des Umsatzes und der Ausbeute an Linalylpropionat vom Volumenstrom.

Bei der günstigsten Flußgeschwindigkeit 8,5 ml/min wurden 7 mol Linalool und 14 mol Propionsäureanhydrid umgesetzt. Dabei lief die Anlage ohne Unterbrechung bis zu fünf Stunden. Die Ausbeute an Linalylpropionat betrug im Durchschnitt 51,1 % (relative Standardabweichung 3,9 %) und die Ausbeute an Nebenprodukten 2,3 % (relative Standardabweichung 17,4 %).

Allerdings wurde festgestellt, dass die Ausbeute und Produktzusammensetzung während eines Laufs nicht konstant bleiben, wie in Tab. 6-3 dargestellt ist. So betrug die relative Standardabweichung von der durchschnittlichen Ausbeute an Linalylpropionat 2,9 % und für die Nebenprodukte 20 %. Im Reaktor konnte kein stationärer Zustand, so wie dieser in der chemisch-technischen Literatur definiert ist [101], erreicht werden. Die Temperatur am Reaktorausgang ist jedoch stabil. Ursache für die zeitliche Veränderung der Produktzusammensetzung können Unregelmäßigkeiten im Volumenstrom sein (möglich ist, dass der Fluss durch die Kolbenpumpen unregelmäßig pulsiert). Dadurch bleibt die Verweilzeit im Reaktor nicht konstant und es ergibt sich eine Streuung der Produktzusammensetzung.

Tab. 6-3. Umsetzung von Linalool mit Propionsäureanhydrid im CFR2. Produktzusammensetzung bei 8,5 ml/min, 150 °C und 165 W.

Betriebszeit [min]	Ausbeute an Linalylpropionat	Anteil der Olefine bzgl. Linalool	Anteil der Isomeren ^a bzgl. Linalool
	[%]	[%]	[%]
80	49,8	0,9	0,7
110	51,1	0,6	0,4
140	53,7	0,7	0,7
170	53,6	1,0	0,7
200	53,1	1,0	1,1
320	53,4	1,0	1,1

^a Geranyl- u. Nerylpropionat

Reaktoren des Typs MSR 2000

Der MSR1 (Länge 74 cm, Innendurchmesser 4 cm) wurde im Gerät Pilot 4000 betrieben. Längs des Reaktors (74 cm) kann die Temperatur der Reaktoroberfläche durch IR-Sensoren abgelesen werden, und zwar auf 10,5, 28,5, 46,5 und 64,5 cm Höhe. Am Reaktorausgang befindet sich ein Metall-Temperatursensor, nach dem die eingespeiste Leistung geregelt wird. Mit einer Leistung von 1000 W wurde geheizt, bis die Temperatur am Reaktorausgang den Sollwert 150 °C erreicht hatte. Zum Halten der Temperatur wurden 900 W in den Probenraum abgegeben.

An den IR-Sensoren im Probenraum stellten sich ebenfalls stabile Temperaturen ein, die sich von der Solltemperatur wesentlich unterschieden. In aufsteigender Höhe der Sensoren wurden folgende Temperaturen erreicht: 70, 100, 117 und 130 °C. Die Flussgeschwindigkeit betrug 61 ml/min. Unter diesen Bedingungen wurden nach einmaligem Durchlauf 10 % Ausbeute erreicht.

Nach Zurücksetzen der Flussgeschwindigkeit auf 50 bzw. 38 ml/min änderte sich die Ausbeute nicht. Auch die Temperaturverteilung blieb gleich. Diese Temperaturverteilung im Reaktor führte dazu, dass im Reaktionsgemisch die Umsetzung erst begann, wenn mehr als die Hälfte des Reaktors durchlaufen ist. Die Temperaturverteilung und die Ausbeute waren durch die Änderung des Volumenstromes nicht zu beeinflussen. D.h., auch wenn die Durchlaufzeit verlängert wurde, nahm das Reaktionsgemisch während des Durchlaufes nicht mehr Energie auf. Es ist zu vermuten, dass die Leistungsdichte im Probenraum nicht genügt,

um das Reaktionsgemisch schon im unteren Teil des Reaktors auf die Solltemperatur zu bringen.

Der MSR2 ist im Gerät Pilot 4001 eingebaut. Laut Hersteller wurde in diesem Gerät der Feldverteiler so gestaltet, dass die Leistungsdichte im unteren Teil des Probenraumes höher ist als im oberen (während in allen anderen Mikrowellengeräten das Augenmerk auf homogene Feldverteilung gelegt wurde [61]).

Es wurden Flussgeschwindigkeiten von 26 bis 60 ml/min gewählt. An der Messstelle kurz vor dem Reaktorausgang konnte die Solltemperatur 150°C erreicht werden (bei diesem Gerät erfolgt die Temperaturregelung anhand des Messwertes des IR-Sensors bei 64,5 cm). Im unteren Bereich des Volumenstromes 26-35 ml/min war an allen IR-Sensoren die Solltemperatur erreicht. Bei den höheren Volumenströmen (40-60 ml/min) fiel die Temperatur am untersten Sensor (10,5 cm) bis zu 20 K ab. Bei 60 ml/min verminderte sich auch die Temperatur am nächsthöheren Sensor um 10 K. In Abhängigkeit vom Volumenstrom verändert sich die Ausbeute an Linalylpropionat, wie in Abb. 6-11 gezeigt ist.

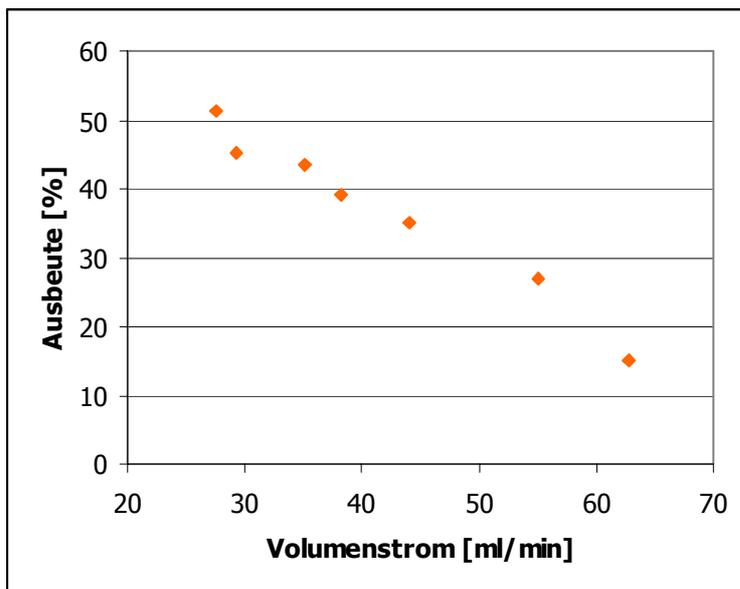


Abb. 6-11. Umsetzung von Linalool mit Propionsäureanhydrid im MSR2 bei 150 °C und 800 W. Abhängigkeit der Ausbeute an Linalylpropionat vom Volumenstrom.

Bei einer Flußgeschwindigkeit von 26 ml/min wurde die Anlage fünf Stunden ohne Unterbrechung betrieben. Dabei wurden 16 mol Linalool mit 32 mol Propionsäureanhydrid umgesetzt. In der Aufheizphase von 10 min wurde eine Leistung von 2000 W und zum Halten der Solltemperatur wurden 800 W in den Probenraum abgegeben. Die Anfahrtzeit betrug 30 min. Es wurden im Durchschnitt 50,3 % Ausbeute an Linalylpropionat und 1,8 %

Ausbeute an Nebenprodukten erhalten. Für die Ausbeuten an Linalylpropionat betrug die relative Standardabweichung 2,8 % und für die Ausbeuten an Nebenprodukten 11,1 %. Die Anlage lief ohne Zwischenfälle. Durch Probenahme in regelmäßigen Abständen wurde die zeitliche Konstanz der Produktzusammensetzung beurteilt. Es ergab sich eine relative Standardabweichung von 2,5 % für die Ausbeute an Linalylpropionat und 14 % für die Nebenprodukte.

6.3. SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK:

Die hier benutzten Reaktorsysteme sind für sicheres Arbeiten unter Mikrowellenbedingungen ausgerüstet. Ihre Konstruktion ist geeignet, um hohen Temperaturen und Drücken standzuhalten (vgl. 6.1.1.). Druck und Temperatur im Reaktionsgefäß können während der Umsetzung verfolgt werden. Im Steuerprogramm können Vorgaben für die Aufheizgeschwindigkeit sowie für Grenzwerte von Temperatur und Druck gemacht werden. Anhand dieser Vorgaben verändert sich der Betrag der in den Probenraum eingespeisten Leistung.

Die Magnetronen der Geräte geben kontinuierlich Leistung ab, da sie durch Schaltnetzteile versorgt werden. Ein Pulsbetrieb des Magnetrons führt nach [102] im Falle von Durchflussanlagen zu zeitlichen Veränderungen der Temperatur am Reaktorausgang. Bei Einsatz kontinuierlicher Netzteile wurden Temperaturschwankungen nicht beobachtet.

Die hier vorgestellten Reaktoren befinden sich in multimode-Resonatoren. Wie unter 3.2. ausgeführt, verteilt sich die vom Magnetron abgegebene Leistung auf den gesamten Probenraum. Die Strahlung fällt aus allen Richtungen auf den Reaktor, so dass die ganze Reaktoroberfläche bestrahlt wird. Bei geringem Reaktorvolumen kann nur ein kleiner Teil der vom Magnetron abgegebenen Leistung vom Reaktionsgemisch absorbiert werden. Um die Leistungsaufnahme zu unterstützen, wurde bei den Reaktoren, die weniger als 200 ml fassen, Weflon eingesetzt. Da der Anteil der nicht aufgenommenen Mikrowellenleistung mit zunehmendem Reaktorvolumen unbedeutender wird, ist bei Reaktorvolumina über 500 ml darauf verzichtet worden.

Die Prüfung auf Funktionstüchtigkeit fiel für alle Reaktionsanordnungen außer MSR1/Pilot 4000 positiv aus. Das Gemisch aus Linalool und Propionsäureanhydrid konnte durch Bestrahlung auf die Reaktionstemperatur gebracht werden. Die angestrebte Ausbeute von mindestens 50 % Linalylpropionat wurde erreicht.

Mit dem Durchflussreaktor MSR1 konnten im Gerät Pilot 4000 nur minimale Ausbeuten erhalten werden. Das Reaktionsgemisch erreichte die Solltemperatur erst kurz vor dem Reaktorausgang, die eigentliche Reaktionszone ist viel kürzer als der Reaktor. Um das Gemisch genügend schnell aufzuheizen, müssen Veränderungen am Mikrowellengerät vorgenommen werden. Um die Leistungsdichte im Probenraum zu erhöhen, könnte jedes der vier Magnetronen einzeln mit einem Netzteil betrieben werden (statt zweier Magnetronen mit einem Netzteil). Dadurch kann die maximale eingespeiste Leistung verdoppelt werden.

Bei der wiederholt durchgeführten Umsetzung in den fünf Reaktoren wurden reproduzierbare Ergebnisse erhalten. Die relative Standardabweichung der Ausbeuten an Linalylpropionat lagen im Bereich von 1 bis 4 %. Beim Parallelreaktor HPR1000/6 konnten nur im Gefäß Nr.1, in welchem sich Temperatur- und Drucksensor befanden, reproduzierbare Ergebnisse im Rahmen des oben angegebenen Toleranzbereiches erzielt werden. Bei den Umsetzungen in den restlichen Gefäßen traten relative Standardabweichungen der Ausbeuten bis zu 11 % auf. Um die Leistungsdichte in allen Gefäßen vergleichbarer zu gestalten, sollte die Feldhomogenität im Probenraum bei eingebautem Reaktor verbessert werden.

An den Reaktoren CFR2 und MSR2 wurden im Versuch über fünf Stunden stabile Betriebsbedingungen erhalten. Die relative Standardabweichung der Ausbeute an Linalylpropionat vom Mittelwert betrug 3 %. Mit beiden Reaktionsanordnungen konnte kein stationärer Zustand erreicht werden. Die Ausbeuteschwankungen können auf Schwankungen im Volumenstrom zurückgeführt werden. Um dieses Problem zu beheben, müssen Pumpen eingesetzt werden, die gleichmäßig fördern.

Die Arbeiten an diesen Reaktionsanordnungen sollten fortgeführt werden. Als nächster Schritt sollte eine geeignete Alkoholysereaktion optimiert werden. als Voraussetzung, um Reaktionen in Durchflussreaktoren zu optimieren, müssen das Verweilzeitverhalten sowie das Feldstärkeprofil ermittelt werden. Eine Methode zur Bestimmung des Feldstärkeprofils ist von Plazl et al. vorgestellt worden [102]. In der vorstehend zitierten Arbeit war es möglich, den Umsatz bei verschiedenen Betriebsbedingungen des Reaktors (Volumenstrom, Temperatur am Reaktorausgang) rechnerisch zu bestimmen.

Zur Weiterentwicklung der Reaktionsanordnungen sollte deren Energiebedarf minimiert werden. Es sollte untersucht werden, bei welcher Art des Magnetronbetriebes (gepulst oder kontinuierlich) und bei welcher Höhe der eingespeisten Leistung sich das Reaktionsgemisch am effizientesten aufheizt. In diesem Rahmen sollte auch untersucht werden, mit welchem

Reaktormaterial die Wärmeverluste an die Umgebung am geringsten sind. Für diese Untersuchungen sollte das Material Weflon in Betracht gezogen werden.

Am System MSR2/Pilot 4001 könnte man den Durchsatz durch folgende Veränderung erhöhen: Auf den Schneckenrührer, der die Hälfte der Reaktorvolumens einnimmt, könnte verzichtet werden. Die Durchmischung im Reaktorrohr könnte durch Einführung von Turbulenzen (Strombrechern) realisiert werden. Mit dem Einbau eines Ventils zur Druckregelung stünde der MSR2 für Reaktionen unter Druck zur Verfügung.

7. Experimenteller Teil

7.1. MATERIAL UND METHODEN

7.1.1. Einsatzstoffe

Wenn nicht anders erwähnt, wurden die in Tab. 7-1 aufgeführten Substanzen ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Tab. 7-1. Chemikalien.

Substanz	Hersteller	Reinheit [%]	Bemerkung
Novozym 435	Novo Nordisk	-	
Essigsäureethylester	Scharlau	99,5	
Essigsäurevinylester	Fluka	99	stabilisiert mit 0,0015% Hydrochinon
(±)-2-Butanol	Fluka	99	
(±)-2-Pentanol	Fluka	99	
(±)-1-Phenylethanol	Fluka	98	
(±)-2-Methylcyclohexanol	Fluka	98	cis-trans-Gemisch
(±)-3-Methylcyclohexanol	Fluka	98	cis-trans-Gemisch
(±)-1-Indanol	Fluka	98	
(±)-1-Tetralol	Fluka	98	
1-Butanol	Lab. Apolda	99	Destillation
Linalool	BFF	98	
Propionsäureanhydrid	BFF	98	
Kaliumcarbonat	Merck	99	

Lipasepräparat:

Novozym 435 ist ein Präparat aus der Lipase B des Hefepilzes *candida antarctica*, die auf Polypropylen (Accurel 100 EP) immobilisiert ist. Das Produkt enthält laut Herstellerangaben 1-10 % Enzym [97].

Handhabung:

Das Lipasepräparat wurde im Kühlschrank in einem Glasgefäß aufbewahrt. Vor der Benutzung des Enzyms wurde das Gefäß aus dem Kühlschrank genommen und das Gefäß so lange geschlossen stehengelassen, bis es Raumtemperatur erreicht hatte. Andernfalls kondensiert Feuchtigkeit auf dem Präparat und sammelt sich an. Beim Abwiegen wurde stets ein Löffel aus Metall benutzt. Novozym 435 lädt sich an Kunststoffoberflächen statisch auf, was die Einwaage u.U. verfälschen kann.

Stabilität:

Eine Probe Novozym (150 mg) wurde zehnmal für die Umesterung von Essigsäurevinylester (200 mmol) mit 2-Butanol (10 mmol) verwendet. Die Mischung wurde jeweils eine Stunde im multimode- Gerät bei kontinuierlicher Leistungsabgabe bestrahlt. Es wurde eine Temperatur von 60 °C eingestellt. Nach der Bestrahlung wurde das Enzym sofort von der Mischung abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet. Nach der zehnten Reaktion betrug der Umsatz noch 72 % des Anfangswertes.

Mikrowellenabsorptionsverhalten:

Das Mikrowellenabsorptionsverhalten von Novozym wurde getestet. Dazu wurde das Lipasepräparat in einem unpolaren Lösungsmittel gerührt. Das Mengenverhältnis von Enzym und Lösungsmittel war ähnlich dem in den Umesterungsreaktionen benutzten: 1 g Novozym in 80 ml n-Heptan. Diese Mischung wurde 10 min bei 150 W im multimode-Gerät bei kontinuierlicher Leistungsabgabe bestrahlt. Es wurde keine Erwärmung verzeichnet. Im Kontrollversuch wurde n-Heptan 10 min bei 150 W bestrahlt, wobei die Temperatur ebenfalls gleich blieb.

7.1.2. Bestimmung von Umsatz und Ausbeute

Umsatz und Ausbeute wurden durch gaschromatographische Analyse bestimmt. Die Geräte HP GC 5890 Series II (mit Autosampler) und HP GC 6890 Series Plus standen zur Verfügung. Beide sind mit einem FID ausgerüstet. Als Trägergas wurde Wasserstoff verwendet. Aus den

Reaktionsgemischen entnommene Proben wurden zur Bestimmung des Umsatzes und der Ausbeute analysiert. Dafür standen folgende Kapillarsäulen zur Verfügung.

VA5-MS (30 m * 0,25 mm * 0,25 µm; Fa. Varian)
 HP-5 (30 m * 0,32 mm * 0,25 µm; Fa. HP)
 CP-Sil 8 (50 m * 0,32 mm * 0,25 µm; Fa. Chrompack)

Die Analysenbedingungen für die Reaktionsgemische sind in Tab. 8 nach Alkoholkomponente geordnet angegeben. Es wurden jeweils Doppelbestimmungen durchgeführt. Reaktionsgemische von Alkoholysen von Essigsäureethyl- und Essigsäurevinylester wurden nach demselben Temperaturprogramm getrennt.

Tab. 7-2. Analysenbedingungen für die Reaktionsgemische (geordnet nach Alkoholkomponente).

Verbindung	Säule	Bedingungen	Temperaturprogramm
2-Butanol	VA5-MS	Injektor: 280°C Detektor:300°C Vordruck:10psi Split: 155ml/min	36°C (3') → 55°C; 5°/min
2-Butanol	CP-Sil 8	Injektor: 280°C Detektor:300°C Vordruck:7 psi Split: 200ml/min	36°C (3') → 60°C; 3°/min
2-Butanol	HP-5	Injektor: 280°C Detektor:300°C Vordruck:8 psi Split: 150ml/min	35°C (3') → 55°C; 5°/min
2-Pentanol	VA5-MS	Injektor: 280°C Detektor:300°C Vordruck:10psi Split: 155ml/min	36°C (3') → 65°C; 5°/min
2-Pentanol	HP-5	Injektor: 280°C Detektor:300°C Vordruck:8 psi Split: 150ml/min	35°C (3') → 65°C; 5°/min
1-Phenyl-ethanol	VA5-MS	Injektor: 280°C Detektor:300°C Vordruck:10psi Split: 155ml/min	50°C (3') → 120°C; 5°/min
1-Phenyl-ethanol	HP-5	Injektor: 280°C Detektor:300°C Vordruck:8psi Split: 150ml/min	50°C (1') → 150°C; 10°/min
1-Indanol	HP-5	Injektor: 280°C Detektor:300°C Vordruck:8psi Split: 150ml/min	100°C (1') → 160°C; 10°/min
1-Tetralol	HP-5	Injektor: 280°C Detektor:300°C Vordruck:8psi Split: 150ml/min	50°C (1') → 180°C; 10°/min
2-Methyl-cyclohexanol	HP-5	Injektor: 280°C Detektor:300°C Vordruck:8psi Split: 150ml/min	40°C (1') → 150°C; 10°/min
3-Methyl-cyclohexanol	HP-5	Injektor: 280°C Detektor:300°C Vordruck:8psi Split: 150ml/min	40°C (1') → 150°C; 10°/min
Linalool	HP-5	Injektor: 280°C Detektor:300°C Vordruck:10psi Split: 150ml/min	40°C(3') → 150°C; 5°/min→ 250°C; 20°/min

Die Reproduzierbarkeit der Umsatzbestimmung auf den Säulen VA5-MS und CP-Sil 8 wurde anhand zehnfacher Einspritzung von Proben aus Reaktionsgemischen geprüft. Aus jedem der erhaltenen Chromatogramme wurde der Umsatz berechnet (wie unten angegeben) und dann die Standardabweichung des Umsatzes bestimmt. Es wurden Proben aus der Umesterung von Essigsäurevinylester und 2-Butanol verwendet.

VA5-MS:

Probe Nr.1: Umsatz : $26,2 \pm 0,7$ %

Probe Nr.2: Umsatz: $31,9 \pm 1,1$ %

CP-Sil 8:

Probe Nr.1: $37,8 \pm 0,4$ %

Probe Nr.2: $39,6 \pm 0,1$ %

Auf der Säule HP-5 wurde die Analysenqualität für die Reaktionsgemische der Veresterung von Linalool bestimmt. Bei der zehnfachen Einspritzung einer Probe wurden $53,6 \pm 0,2$ % Ausbeute an Linalylpropionat und $3,0 \pm 0,1$ % an Nebenprodukten erhalten.

Bestimmung des Umsatzes:

Für alle enzymatischen Umesterungsreaktionen wurde der Umsatz der Alkoholkomponente berechnet. Als Grundlage dazu dienten die bei der Analyse der Reaktionsgemische bestimmten Peakflächen des eingesetzten Alkohols und dessen bei der Reaktion entstehenden Essigsäureesters. Die Peakfläche des Esters wurde nach [103] korrigiert, wobei der Alkohol als Bezugssubstanz verwendet wurde. Der Korrekturfaktor für die Peakfläche des Esters wurde nach Gl. 7-1 berechnet:

$$f_{Acetat} = \frac{Z_{Alkohol} \cdot M_{Acetat}}{M_{Alkohol} \cdot Z_{Acetat}} \quad (\text{Gl. 7-1})$$

In der obenstehenden Gleichung bedeuten Z die Anzahl der wasserstofftragenden C-Atome und M die Molmasse (bei der Detektion einer organischen Substanz durch FID ist das angezeigte Signal proportional dem Verhältnis Z/M für diese Substanz). Unter Verwendung dieser Methode wurden folgende Korrekturfaktoren erhalten (Tab. 7-3.):

Tab. 7-3. Flächenkorrekturfaktoren für die Produkte der lipasekatalysierten Alkohololyse.

Verbindung	Korrekturfaktor bzgl. des Alkohols ^a
2-Butylacetat	1,25
2-Pentylacetat	1,23
1-Phenylethylacetat	1,17
1-Indanylacetat	1,15
1-Tetralylacetat	1,14
2-Methylcyclohexylacetat	1,2
3-Methylcyclohexylacetat	1,2
1-Butylacetat	1,25

^a Für den jeweiligen Alkohol wurde der Korrekturfaktor gleich Eins gesetzt.

Der Umsatz X wurde nach Gl. 7-2 aus der Peakfläche des Alkohols $A_{Alkohol}$ und der korrigierten Peakfläche des Acetates $A_{Acetat,corr.}$ berechnet.

$$X = \frac{A_{Acetat,corr.} \cdot 100\%}{A_{Alkohol} + A_{Acetat,corr.}} \quad (\text{Gl. 7-2})$$

Bei der Alkohololyse von Propionsäureanhydrid mit Linalool entstanden mehrere vom Linalool abgeleitete Produkte. Die Peakflächen dieser Produkte wurden nach der oben angegebenen Methode gegen Linalylpropionat korrigiert. Dabei ergaben sich folgende Korrekturfaktoren (Tab. 7-4.):

Tab. 7-4. Flächenkorrekturfaktoren für Linalool und Produkte des Linalool.

Substanz	Korrekturfaktor bezüglich Linalylpropionat
Linalool	0,92
Geranylpropionat	1
Nerylpropionat	1
Olefine	0,81

Die Ausbeute an Linalylpropionat bezogen auf Linalool Y_{LP} wurde aus der korrigierten Peakfläche des Linalool $A_{L,corr.}$ und den Peakflächen aller vom Linalool abgeleiteten Produkte berechnet:

$$Y_{LP} = \frac{A_{LP} \cdot 100\%}{A_{L,corr.} + \Sigma A_{NP,corr.} + A_{LP}} \quad (\text{Gl. 7-3})$$

Hierbei steht A_{LP} für die Peakfläche des Linalylpropionat; unter $\Sigma A_{NP,corr.}$ sind die korrigierten Peakflächen von Geranylpropionat, Nerylpropionat und der Olefine zusammengefasst. Der Umsatz an Linalool wurde analog dazu nach Gl. 7-4 berechnet:

$$X = \frac{A_{L,corr.} + \Sigma A_{NP,corr.}}{A_{L,corr.} + \Sigma A_{NP,corr.} + A_{LP}} \cdot 100\% \quad (\text{Gl. 7-4})$$

7.1.3. Bestimmung der optischen Reinheit:

Die Enantiomeren der chiralen Alkohole 2-Butanol, 2-Pentanol, 1-Phenylethanol und 1-Indanol sowie deren Acetate wurden gaschromatographisch getrennt. Folgende mit Cyclodextrinen belegte Kapillarsäulen wurden verwendet:

FS Lipodex E	(50 m * 0,25 mm * 0,25 µm; Fa. Macherey-Nagel)
β-Dex 120	(30 m * 0,25 mm * 0,25 µm; Fa. Supelco)
CP Cyclodex	(25 m * 0,25 mm * 0,25 µm; Fa. Chrompack)

Tab. 7-5. Bedingungen der chiralen Analyse von Reaktionsgemischen.

Verbindung	Säule	Bedingungen	Temperaturprogramm
2-Butanol	FS Lipodex E	Injektor: 220°C Detektor:220°C Vordruck:15psi Split: 155ml/min	36°C (3') → 75°C(0,5') 4,5°/min
2-Butanol	β-Dex 120	Injektor: 220°C Detektor:220°C Vordruck:5psi Split: 155ml/min	40°C (10') → 100°C; 5°/min
2-Pentanol	FS Lipodex E	Injektor: 220°C Detektor:220°C Vordruck:15psi Split: 155ml/min	36°C (3') → 75°C(0,5') 4,5°/min
1-Phenyl-ethanol	FS Lipodex E	Injektor: 220°C Detektor:220°C Vordruck:15psi Split: 155ml/min	50°C (3') → 150°C(0,5') 4,5°/min
1-Indanol	CP Cyclo-dex	Injektor: 220°C Detektor:230°C Vordruck:14psi Split: 165ml/min	105°C (22')

Elutionsordnung der enantiomeren Alkohole

2-Butanol/Lipodex E S,R [104]

2-Pentanol/Lipodex E S,R [104]

1-Phenylethanol/Lipodex E S,R [104]

1-Indanol/CP Cyclodex S,R [105]

Die optische Reinheit wurde aus den Peakflächen der Enantiomeren entsprechend Gl. 4-1 berechnet.

7.1.4. Bestimmung des Wassergehaltes

Bei den unter 5.2. beschriebenen Versuchen wurde der Wassergehalt der Edukte durch Karl-Fischer-Titration bestimmt. Dazu wurde ein KF Coulometer Mettler DL37 verwendet. Es wurden jeweils Dreifachbestimmungen durchgeführt.

7.1.5. Aufarbeitung

Die Produkte der lipasekatalysierten Alkoholysereaktionen wurden mittels Säulenchromatographie aufgearbeitet. Die Vorgehensweise wird am Beispiel des Produktes der Umsetzung von Essigsäurevinylester mit 2-Pentanol beschrieben. Eine Säule (Durchmesser 3 cm) wurde mit 20 g Kieselgel (60 mesh) beladen. Das Produktgemisch wurde mit weiteren 20 g Kieselgel vermischt und auf die Säule gebracht. Eluiert wurde mit 150 ml n-Pentan. Das gesamte Eluat wurde am Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur vorsichtig eingengt. Es wurden 2,8 g Flüssigkeit erhalten. Diese enthielt 10 % 2-Pentylacetat sowie 43 % n-Pentan und 47 % Essigsäurevinylester.

Um den Produktester (das Acetat des sekundären Alkohols) in reiner Form zu erhalten, wurde eine zweite Form der Aufarbeitung gewählt. Diese ist ebenfalls für das Produkt der Reaktion von Essigsäurevinylester mit 2-Pentanol beschrieben. Zuerst wurden der sekundäre Alkohol und dessen Acetat im Kugelrohr angereichert. In die Sumpfkugel wurden 19 g Produktgemisch eingefüllt und zwei weitere Kugeln aufgesetzt. Die dritte Kugel befand sich außerhalb des Ofens und wurde mit Trockeneis gekühlt. Es wurde bei Luftdruck gearbeitet. Nach drei Stunden Anreicherung bei 72 °C wurden 2,7 g Rohprodukt erhalten. Dieses enthielt 28 % 2-Pentylacetat, 10 % 2-Pentanol und 62 % Essigsäurevinylester.

Der Produktester wurde von den übrigen Komponenten durch präparative Gaschromatographie isoliert. Dafür wurde ein Gaschromatograph HP GC 5890 Series II mit Autosampler und Fraktionssammler (Gerstel) benutzt. Die Isolierung wurde für das obengenannte Stoffbeispiel optimiert. Die Bedingungen für diese Trennung sind unten angegeben.

Trennsäule: HP-5 (30m*0,25mm*0,25µm)

Trärgas: Wasserstoff (Vordruck 10 psi, Splitfluß 16,9 ml/min)

Injektortemperatur: 280 °C, Detektortemperatur: 300 °C

Temperaturprogramm: 35 °C (3') → 65 °C;5°/min

Temperatur von Transferlinie und Komponentenverteiler: 250 °C

Temperatur der Komponentenfallen: -10 °C

Injektionsvolumen: 5 µl, Anzahl der Injektionen: 200

Programm der Fallenventile:

Zeit [min]	Falle	Komponente
0 – 3,00	0	-
3,00 - 5,40	1	2-Pentanol
5,40 - 6,45	0	-
6,45 – 8,05	2	2-Pentylacetat
8,05 – 9,00	0	-

Nach der Isolierung wurde die in den Komponentenfallen vorhandene Substanz in CDCl₃ aufgenommen.

7.1.6. Charakterisierung der Produkte

Für die Umsetzung von 2-Pentanol mit Essigsäurevinylester wurde das Produkt 2-Pentylacetat nach Isolierung aus dem Gemisch durch ¹H- und ¹³C-NMR charakterisiert. Die erhaltenen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein (vgl. [106]).

¹H-NMR, (25 °C, 200 MHz):

δ (ppm) 0,89 (t, 5-CH₃); 1,18 (d, 1-CH₃); 1,24-1,62 (m, 3- u. 4-CH₂); 2,0 (s, 2'-CH₃), 4,84-4,93 (m, 2-CH).

¹³C-NMR (25 °C, 200 MHz):

δ (ppm) 13,9(C-5); 18,6(C-2'); 19,9(C-1); 21,3(C-4); 38,0(C-3); 70,8(C-2); 170,8(C-1').

Für jedes Stoffbeispiel der enzymkatalysierten Alkoholyse sowie für die Veresterung von Linalool wurde eine Auftrennung des Reaktionsgemisches und Charakterisierung des Reaktionsproduktes durch GC-MS unter den im Folgenden aufgeführten Bedingungen vorgenommen. Die erhaltenen Massenspektren für die einzelnen Verbindungen entsprachen den in der PMS-Spektrenbibliothek nbs75k eingetragenen Daten. Die Fragmente wurden nach [107] zugeordnet.

Trennsäule: HP5-MS (30 m * 0,25 mm * 0,25 µm; Fa. HP)

Trärgas: Helium (Vordruck 10 psi, Splitfluss 80 ml/min)

Injektortemperatur: 250 °C, Detektortemperatur (MS): 280 °C

Temperaturprogramm: wie unter 7.1.2. angegeben

1-Butylacetat $C_6H_{12}O_2$

m/e 116(M^{+} , 1%); 101($C_5H_9O_2^+$, 1%); 87($C_5H_{11}O^+$, 4%); 73($C_4H_9O^+$, 12%); 61($C_2H_5O_2^+$, 16%); 56(36%); 43($C_2H_3O^+$, 100%); 35(24%)

2-Butylacetat $C_6H_{12}O_2$

m/e 116(M^{+} , 1%); 101($C_5H_9O_2^+$, 4%); 87($C_5H_{11}O^+$, 18%); 73($C_4H_9O^+$, 5%); 61($C_2H_5O_2^+$, 5%); 56(19%); 43($C_2H_3O^+$, 100%); 41(17%)

2-Pentylacetat $C_7H_{14}O_2$

m/e 130(M^{+} , 1%); 115($C_6H_{11}O_2^+$, 2%); 102($C_6H_{14}O^{+}$, 2%); 87($C_5H_{11}O^+$, 25%); 70(17%); 55(14%); 43($C_2H_3O^+$, 100%)

2-Methylcyclohexylacetat $C_9H_{16}O_2$

m/e 114($C_7H_{14}O^+$, 4%); 96($C_7H_{12}^{+}$, 59%); 81($C_6H_9^+$, 53%); 68(22%); 55(23%); 43($C_2H_3O^+$, 100%)

3-Methylcyclohexylacetat $C_9H_{16}O_2$

m/e 141($C_8H_{13}O_2^+$, 1%); 113($C_7H_{13}O^+$, 2%); 96($C_7H_{12}^{+}$, 56%); 81($C_6H_9^+$, 93%); 71(9%); 68(17%); 55(30%); 43($C_2H_3O^+$, 100%); 41(17%)

1-Phenylethylacetat $C_{10}H_{12}O_2$

m/e 164(M^{+} , 26%); 149($C_9H_9O_2^+$, 1%); 122($C_8H_{10}O^+$, 85%); 107($C_8H_{11}^+$, 37%); 104($C_8H_8^+$, 100%); 91(2%); 77($C_6H_5^+$, 5%); 63(5%); 51(23%); 43($C_2H_3O^+$, 84%)

1-Indanylacetat $C_{11}H_{12}O_2$

m/e 176(M^{+} , 1%); 133($C_9H_9O^+$, 10%); 116($C_9H_8^{+}$, 100%); 105($C_8H_9^+$, 5%); 91($C_7H_7^+$, 11%); 77($C_6H_5^+$, 10%); 63(6%); 51(7%); 43($C_2H_3O^+$, 26%); 39(6%)

1-Tetralylacetat $C_{12}H_{14}O_2$

m/e 190(M^{+} , 1%); 148($C_{10}H_{12}O^{+}$, 17%); 130($C_{10}H_{10}^{+}$, 100%); 120(10%); 115($C_9H_7^{+}$, 30%); 105(4%); 91($C_7H_7^{+}$, 20%); 89(5%); 77($C_6H_5^{+}$, 6%); 65(5%); 51(6%); 43($C_2H_3O^{+}$, 30%); 39(5%)

Linalylpropionat $C_{13}H_{22}O_2$

m/e 210(M^{+} , 1%); 154($C_{10}H_{18}O^{+}$, 2%); 136($C_{10}H_{16}^{+}$, 12%); 121($C_9H_{13}^{+}$, 39%); 107($C_8H_{11}^{+}$, 10%); 93($C_7H_9^{+}$, 100%); 80(33%); 69($C_5H_9^{+}$, 26%); 57($C_3H_5O^{+}$, 39%); 41(23%); 29(14%)

Nerylpropionat $C_{13}H_{22}O_2$

m/e 154($C_{10}H_{18}O^{+}$, 5%); 136($C_{10}H_{16}^{+}$, 31%); 121($C_9H_{13}^{+}$, 43%); 107($C_8H_{11}^{+}$, 12%); 93($C_7H_9^{+}$, 76%); 80(22%); 69($C_5H_9^{+}$, 100%); 57($C_3H_5O^{+}$, 48%); 41(41%); 29(20%)

Geranylpropionat $C_{13}H_{22}O_2$

m/e 154($C_{10}H_{18}O^{+}$, 4%); 136($C_{10}H_{16}^{+}$, 22%); 121($C_9H_{13}^{+}$, 29%); 107($C_8H_{11}^{+}$, 7%); 93($C_7H_9^{+}$, 38%); 69($C_5H_9^{+}$, 100%); 57($C_3H_5O^{+}$, 42%); 41(33%); 29(14%)

β -Myrcen $C_{10}H_{16}$

m/e 136(M^{+} , 5%); 121($C_9H_{13}^{+}$, 6%); 93($C_7H_9^{+}$, 100%); 79(14%); 69($C_5H_9^{+}$, 51%); 53(10%); 41(48%); 27(7%)

Limonen $C_{10}H_{16}$

m/e 136(M^{+} , 45%); 121($C_9H_{13}^{+}$, 33%); 107($C_8H_{11}^{+}$, 33%); 93($C_7H_9^{+}$, 100%); 78(30%); 67($C_5H_7^{+}$, 82%); 52(25%); 39(28%)

Ocimen $C_{10}H_{16}$

m/e 136(M^{+} , 4%); 121($C_9H_{13}^{+}$, 14%); 106($C_8H_{10}^{+}$, 20%); 93($C_7H_9^{+}$, 100%); 77(26%); 67($C_5H_7^{+}$, 8%); 53(10%); 41(18%)

Ocimen $C_{10}H_{16}$

m/e 136(M^{+} , 11%); 121($C_9H_{13}^{+}$, 24%); 105($C_8H_9^{+}$, 22%); 93($C_7H_9^{+}$, 100%); 79(44%); 67($C_5H_7^{+}$, 11%); 53(11%); 41(16%)

7.2. REAKTIONSVORSCHRIFTEN UND APPARATUREN

7.2.1. Lipasekatalysierte Alkoholyse von Essigsäureestern

Die Schliffe der Apparaturen wurden nicht gefettet, aber mit Teflonmanschetten versehen. Die Edukte wurden stets kurz vor Beginn der Reaktion eingewogen. Bei allen Versuchen wurde neues, unbenutztes Enzym verwendet. Das Enzym wurde in einem Wägeschälchen aus Aluminiumfolie eingewogen und in das Reaktionsgefäß gegeben. Da bei Zugabe des

Reaktionsgemisches zum Enzym die Reaktion sofort startet, wurde es unmittelbar vor Beginn der Erwärmung zugegeben (35 s vor Start, bedingt durch Anlaufzeit des Mikrowellengerätes). Während der Reaktion wurde gerührt. Die Mikrowellenbestrahlung wurde für die Probenahme unterbrochen. Enthielt die Probe Enzympartikel, wurden diese sofort durch Abpipettieren abgetrennt, um Weiterreaktionen zu vermeiden. Alle Proben wurden mit Methylenchlorid verdünnt (Verdünnung 1:1000 bei Molverhältnis 1:1 der Edukte und Verdünnung 1:50 bei Molverhältnis 1:20). Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch vom Enzym abfiltriert. Wenn nicht anders angegeben, wurde jede Umsetzung zweimal durchgeführt.

Die Umsetzungen fanden in den bereits unter V.1 beschriebenen Mikrowellengeräten statt. Für die Umsetzungen mit konventioneller Energiezufuhr wurde ein Wasserbad mit Temperaturreglung IKATRON® ETS D3 verwendet. Vor Beginn der Reaktion wurde das Wasserbad stets auf die gewünschte Temperatur gebracht.

Alle Umesterungsreaktionen wurden in Rückflussapparaturen durchgeführt. Die Reaktionsgefäße, soweit nicht anders angegeben, waren 25 ml-Rundkolben oder 50 ml-Standkolben. Die Temperatur im Reaktionsgemisch wurde immer direkt gemessen. Bei den Umsetzungen im Mikrowellenfeld wurde ein Metall-Thermosensor benutzt. Bei konventionellem Erhitzen wurde die Temperatur mittels eines Quecksilberthermometers gemessen. Zur Durchmischung wurden vorwiegend Magnetrührer benutzt. In den Mikrowellengeräten ETHOS Combi und ETHOS contflow ist kein Magnetührwerk vorhanden. Umsetzungen in diesen Geräten erfolgten mit mechanischer Durchmischung (KPG-Schneckenrührer).

Um die Reaktionsbedingungen bei verschiedener Art des Erhitzens einander möglichst anzunähern, wurden Veränderungen an der Reaktionsanordnung vorgenommen. Innerhalb einer Versuchsreihe wurde für die Umsetzungen im Mikrowellengerät und die im Wasserbad immer dasselbe Reaktionsgefäß verwendet. Der Temperaturverlauf jeder Umsetzung wurde durch einen faseroptischen Temperatursensor verfolgt. Die Umsetzungen einer Versuchsreihe wurden mit demselben Rührprinzip und derselben Rühreinstellung durchgeführt.

Besondere Reaktionsgefäße

Für Versuchsreihen, die Umsetzungen im monomode-Gerät beinhalteten, wurde ein Dreihalsreaktor aus Glas entworfen, der lang genug ist (Gesamtlänge 37 cm, vgl. Abb. 7-1), um im monomode-Gerät der Probenraum im Hohlleiter zu erreichen. Im Inneren des Gefäßes

ist eine Kapillare zum Einführen des faseroptischen Temperatursensors angebracht. Zur Probeentnahme dient eine Spritze mit langer Kanüle, die durch den schmalen Hals in das Gefäß eingeführt wird. Der untere Teil des Reaktors (24 cm) wird durch den Aufsatz am Hohlleiter in den Probenraum eingeführt. In dieser Position ragt der Reaktor 2,5 cm in den Hohlleiter hinein. (Dieser Bereich des Reaktors fasst ein Volumen von 11 ml.) Damit der Temperatursensor gut eintaucht, sind etwa 22 ml Flüssigkeit nötig.

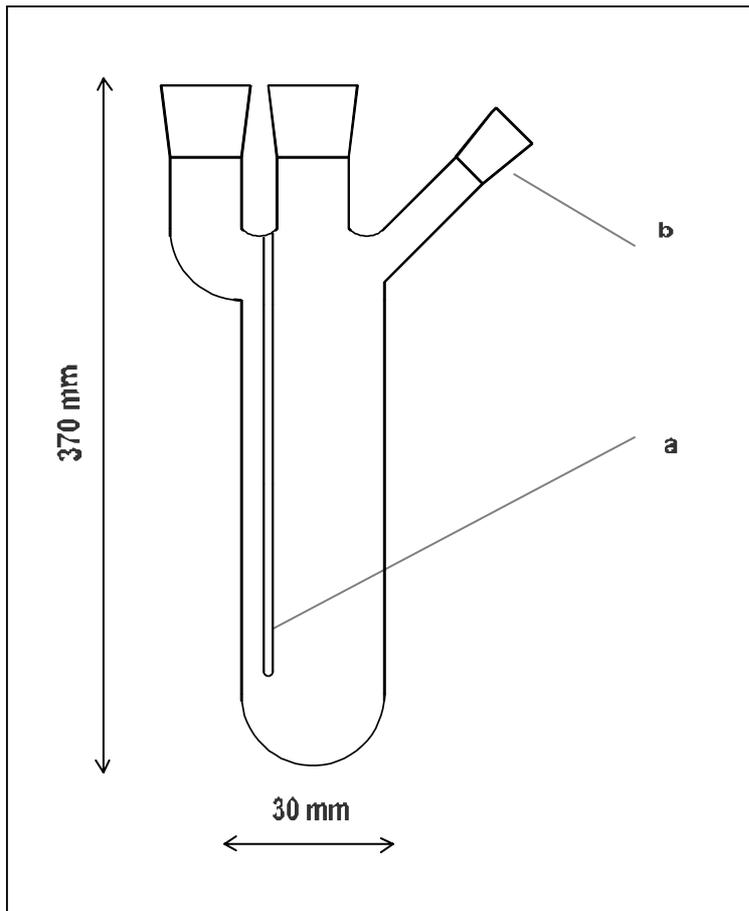


Abb. 7-1. Dreihalsreaktor für Reaktionen im ETHOS combi.

a: Kapillare zum Einführen des Temperatursensors. b: Hals zur Probeentnahme.

7.2.2. Veresterung von Linalool

Diskontinuierliche Umsetzung

Propionsäureanhydrid, Linalool und Kaliumcarbonat wurden in das Reaktionsgefäß eingewogen. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren auf 140 °C erhitzt. Zur Entnahme von Proben aus den Gefäßen wurde der Leistungseintrag ausgesetzt. Nach der Bestrahlung wurde die Umsetzung durch Kühlen gestoppt. Bei der Ansatzgröße 50 mmol im HPR 1000/6 wurden die Druckgefäße aus dem Rotor ausgebaut und der PEEK-Mantel abgenommen. Bei den 1 mol- Ansätzen im μ Clave wurde das Reaktionsgemisch über einen Kühlfinger mit

angeschlossenem Kryostaten gekühlt. Die Proben wurden mit Methylenchlorid verdünnt (30 µl Probe auf 1,4 ml Methylenchlorid). Wenn nicht anders angegeben, wurde jede Umsetzung dreimal durchgeführt.

Kontinuierliche Umsetzung

Propionsäureanhydrid wurde mit Kaliumcarbonat versetzt und über Nacht gerührt. Die Ansatzgröße betrug mindestens 2 mol. Nach Zugabe von Linalool wurde nicht gelöster Aktivator abgesaugt.

Die Inbetriebnahme des Durchflussreaktors erfolgte in mehreren Schritten. Der Durchflussreaktor war im unbenutzten Zustand stets mit Wasser gefüllt. (Den unbenutzten Reaktor leer stehen zu lassen, ist ungünstig. Beim erneuten Füllen des Reaktors bilden sich Luftblasen, deren Entering aus dem System langwierig ist.) Zunächst wurde ein Reaktorvolumen Ethanol eingepumpt, um das Wasser zu entfernen. Es wurde mit drei Reaktorvolumina Ethanol gespült. Dann wurde das Ethanol durch Linalool ersetzt und der Reaktor mit drei Volumina Linalool gespült. Es wurde Reaktionsgemisch vorgelegt, der Reaktor mit Reaktionsgemisch gefüllt und die Anlage so lange im Kreislauf gefahren, bis die Solltemperatur erreicht war. Der Volumenstrom wurde bei Raumtemperatur sowie bei Reaktionstemperatur kontrolliert. Nach Erreichen der Solltemperatur wurde die Vorlage erneuert und die Anlage im Durchfluss betrieben. Das Reaktionsgemisch durchlief nach Passieren des Reaktors eine Kühlschlange, an die ein Kryostat angeschlossen war. Die Umsetzung wurde durch Kühlen gestoppt. Proben wurden kontinuierlich am Reaktorausgang aus dem Schlauch genommen.

In dieser Weise wurde bei allen Durchflussreaktoren vorgegangen. Beim Betrieb des MSR 2000 im Gerät Pilot 4001 wurde der Reaktorinhalt mit einem Schneckenrührer durchmischt. Es wurde eine Rührgeschwindigkeit von 60 rpm gewählt.

8. Literatur

- [1] Antti, A. L., Zhao, H., Turner, I., *Drying Technol.* 2000, 18, 1665-1676.
- [2] Groening, R., Janske, U., DE 3612606 A1 (1988).
- [3] Rodríguez-López, J. N., Fenoll, L. G., Tudela, J., Devece, C., Sánchez-Hernández, D., de los Reyes, E., García-Cánovas, F., *J. Agric. Food Chem.* 1999, 47, 3028-3035.
- [4] Hill, D. J. T., George, G. A., Rogers, D. G., *Polym. Adv. Technol.* 2002, 13, 353-362.
- [5] Gerdes, T., Willert-Porada, M., Rödiger, K., *Mikrowellensintern elektrisch leitfähiger Werkstoffe*. in: Willert-Porada, M. (Hrsg.), *Mikrowelleneinsatz in den Materialwissenschaften, der chemischen Verfahrenstechnik und in der Festkörperchemie*, Shaker Verlag, Aachen 1998, 144-170.
- [6] Lidström, P., Tierney, J., Wathey, B., Westman, J., *Tetrahedron* 2001, 57, 9225-9238.
- [7] Pipuš, G., Plazl, I., Koloini, T., *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41, 1129-1134.
- [8] Abramovitch, R. A., Abramovitch, D. A., Iyanar, K., Tanaresevely, K., *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 5251-5254.
- [9] Chemat, F., Esveld, D. C., Poux, M., Di-Martino, J. L., *J. Microwav. Power Electromag. Energy* 1998, 33, 88-94.
- [10] Zhang, X., Hayward, D. O., Mingos, D. M. P., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1999, 975-976.
- [11] Jahngen, E. G. E., Lentz, R. R., Pesheck, P., S., Sackett, P. H., *J. Org. Chem.* 1990, 55, 3406-3409.
- [12] Fay, L., Richli, U., Liardon, R., *J. Agric. Food. Chem.* 1991, 39, 1857-1859.
- [13] Goncalo, P., Roussel, C., Mélot, M., Vébrel, J., *J. Chem. Soc., Perkin Transact. 2*, 1999, 2111-2115.
- [14] Raner, K. D., Strauss, C. R., Vyckoc, F., Mobkel, L., *J. Org. Chem.* 1993, 58, 950-953.
- [15] Cablewski, T., Faux, A. F., Strauss, C. R., *J. Org. Chem.* 1994, 59, 3408-3412.
- [16] Nüchter, M., Ondruschka, B., Müller, U., Tied, A., Lautenschläger, W., *Chem.-Ing. Tech.* 2002, 74, im Druck.
- [17] Nüchter, M., Ondruschka, B., Jungnickel, A., Müller, U., *J. Phys. Org. Chem.* 2000, 13, 579-586.
- [18] Nüchter, M., Ondruschka, B., Trozki, R., *J. Prakt. Chem.* 2000, 342, 720-725.
- [19] Raner, K. D., Strauss, C. R., Trainor, R. W., *J. Org. Chem.* 1995, 60, 2456-2460.
- [20] Loupy, A., Petit, A., Hamelin, J., Texier-Boullet, F. Jacquault, P., Mathé, D., *Synthesis* 9, 1998, 1213-1234.
- [21] Perreux, L., Loupy, A., *Tetrahedron* 2001, 52, 9199-9223.
- [22] Majetich, G., Hicks, R., Neas, E., *Use of Microwave Heating in Undergraduate Organic Laboratories*. in: Kingston, H. M., Haswell, S. J. (Eds.), *Microwave-Enhanced Chemistry*. American Chemical Society, Washington, DC 1997, 507-547.
- [23] Chemat, F., Poux, M., Galema, S. A., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1997, 2371-2373.
- [24] Dayal, B., Rao, K., Salen, G., *Steroids* 1995, 60, 453-457.
- [25] Loupy, A., Petit, A., Ramdani, M., Yvanaeff, C., Majdoub, M., Labiad, B., Villemin, D., *Can. J. Chem.* 1993, 71, 90-95.
- [26] Gelo-Pujic, M., Guibé-Jampel, E., Loupy, A., Galema, S., Mathé, D., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1996, 1, 1277-1280.
- [27] Parker, M.-C., Besson, T., Lamare, S., Legoy, M.-D., *Tetrahedron Lett.* 1996, 37, 8383-8386.
- [28] Kabza, K. G., Gestwicki, J. T., Mcgrath, J. L., Petrassi, H. M., *J. Org. Chem.* 1996, 61, 9599-9602.
- [29] Müller, U., Nüchter, M., Ondruschka, B. *Bioforum* 2000, 6, 406-408.
- [30] Bornscheuer, U. T., Kazlauskas, R. J., *Hydrolases in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim 1999, 7-13.
- [31] Gelo-Pujic, M., Guibé-Jampel, E., Loupy, A., Trincone, A., *J. Chem. Soc. Perkin Transact. 1* 1997, 1001-1002.
- [32] Carrillo-Muñoz, J. R., Bouvet, D., Guibé-Jampel, E., Loupy, A., Petit, A., *J. Org. Chem.* 1996, 61, 7746-7749.
- [33] Lin, G., Lin, W.-Y., *Tetrahedron Lett.* 1998, 39, 4333-4336.
- [34] Haala, J., Wiesbeck, W., *Feldverteilung in Mikrowellenapplikatoren*. in: Willert-Porada, M. (Hrsg.), *Mikrowelleneinsatz in den Materialwissenschaften, der chemischen Verfahrenstechnik und in der Festkörperchemie*, Shaker Verlag, Aachen 1998, 62-96
- [35] Bartusch, W., Mehringer, P., Müller, G. A., *Mikrowellensintern: Vom Labor zum Industriemaßstab*. in: Willert-Porada, M. (Hrsg.), *Mikrowelleneinsatz in den Materialwissenschaften, der chemischen Verfahrenstechnik und in der Festkörperchemie*, Shaker Verlag, Aachen 1998, 198-208.
- [36] Plazl, I., Pipuš, G., Koloini, T., *AIChE Journal* 1997, 43, 754-760.

-
- [37] Marquié, J., Salmoria, G., Poux, M., Laporterie, A., Dubac, J., Roques, N., *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 4485-4490.
- [38] Chemat, F., Poux, M., di Martino, J.-L., Berlan, J., *Chem. Eng. Technol.* 1996, 420-424.
- [39] Esveld, E., Chemat, F., van Haveren, J., *Chem. Eng. Technol.* 2000, 23, 279-283.
- [40] Autorenkollektiv, *Tafelwerk Mathematik, Physik, Chemie*, Volk und Wissen Volkseigener Verlag, Berlin 1982, 66.
- [41] Bohr, H., Brunak, S., Bohr, J., *Bioelectromag.* 1997, 18, 187-189.
- [42] Gabriel, C., Gabriel, S., Grant, E. H., Halstead, B. S. J., Mingos, D. M. P., *Chem. Soc. Rev.* 1998, 27, 213-223.
- [43] Stuerger, D. A. C., Gaillard, P., *J. Microwave Power Electromag. Energy* 1996, 31, 87-113.
- [44] Zeil, W., *Angew. Chem.* 1962, 74, 271-290.
- [45] Persch, C., Dissertation, TU Karlsruhe 1997, 5-21.
- [46] Lou, J., Hatton, T. A., Laibinis, P. E., *J. Phys. Chem. A* 1997, 101, 5262-5268.
- [47] Will, H., pers. Mitteilung, Jena 2001.
- [48] Atkins, P. W., *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford 1990, 938.
- [49] Baghurst, D. R., Mingos, D. M. P., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992, 674-677.
- [50] Saillard, R., Poux, M., Berlan, J., *Tetrahedron* 1995, 51, 4033-4042.
- [51] Ondruschka, B. Nüchter, M., unveröffentlichte Ergebnisse, Jena 2000-2001.
- [52] Stuerger, D., Gonon, K., Lallemand, M., *Tetrahedron* 1993, 49 (28), 6229-6234.
- [53] Stuerger, D. A. C., Gaillard, P., *Tetrahedron* 1996, 52, 5505-5510.
- [54] Sun, W.-C., Guy, P.M., Jahngen, J. H., Rossomando, E. F., Jahngen, E. G. E., *J. Org. Chem.* 1988, 53, 4414-4416.
- [55] Lubec, G., Wolf, C., Bartosch, B., *Lancet* 1989, 334, 1392-1393.
- [56] Loupy, A., Bram, G., Sansoulet, J., *New. J. Chem.* 1992, 16, 233-242.
- [57] Mijovic, J., Corso, W. V., Nicolais, L., d'Ambrosio, G., *Polym. Adv. Technol.* 1998, 9, 231-243.
- [58] Srikrishna, A., Nagaraju, S., Kondaiah, P., *Tetrahedron* 1995, 51, 1809-1916.
- [59] Gourson, C., Benhaddou, R., Granet, R., Krausz, P., Saulnier, L., Thibault, J.-F., *C. R. Acad. Sci. Paris* 1999, IIc(2), 75-78.
- [60] Mitra, A. K., Karchaudhuri, A. D., Karchaudhuri, N., *Indian J. Chem.* 2000, 39B, 311-312.
- [61] Angaben der Fa. MLS, Leutkirch, Allgäu 2000-2002.
- [62] Rost, A., *Messung dielektrischer Stoffeigenschaften*, Akademie-Verlag Berlin, 1978, 158.
- [63] Vgl. [45], 112-117.
- [64] Kingston, H. M., Walter, P. J., Engelhart, W. G., Parsons, P. J., *Laboratory microwave safety*. in: *Microwave-Enhanced Chemistry Fundamentals, Sample Preparation and Applications*, Kingston, H. M., Haswell, S. J. (Eds.), American Chemical Society, Washington (DC) 1997, 697-745.
- [65] Holzwarth, A., Lou, J., Hatton, T. A., Laibinis, P. E., *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, 2701-2706.
- [66] Pérez, E. R., Carnevalli, N. C., Cordeiro, P. J., Rodrigues-Filho, U. P., Franco, W., *OPPI Briefs* 2001, 33, 395-400.
- [67] Lin, H. X., Zhang, L. X., Cheng, L. S., *Chin. Chem. Lett.* 1999, 10, 915-916.
- [68] Westman, J., WO 0072959 A1 (2000).
- [69] Chen, S. T., Chiou, S. H., Wang, K. T., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 807-809.
- [70] Khadilkar, B. M., Maydar, V. R., *Org. Proc. Res. Dev.* 2001, 5, 452-455.
- [71] Baghurst, D. R., Mingos, D. M. P., *J. Chem. Soc. Dalton Transact.* 1992, 1151-1155 und dort zitierte Lit.
- [72] Römpf Lexikon Chemie Version 2.0 www.thulb.uni-jena.de/db/R.html
- [73] Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1952, Bd. VIII, 516-531.
- [74] Otera, J., *Angew. Chem.* 2001, 113, 2099-2100.
- [75] Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1988, 400-408.
- [76] Franklin, A. S., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1998, 2451-2463.
- [77] Schmid, R. D., Verger, R., *Angew. Chem.* 1998, 110, 1694-1720.
- [78] vgl.[30], 64-68.
- [79] Faber, K., *Biotransformations in Organic Chemistry*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, 1992, 33-36.
- [80] Chen, C.-S., Fujimoto, Y., Girdaukas, G., Sih, C. J., *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 7294-7299.
- [81] Anderson, E. M., Larsson, K. M., Kirk, O., *Biocatal. Biotransform.* 1998, 16, 181-204.
- [82] Theil, F., Lemke, K., Ballschuh, S., Kunath, A., Schick, H., *Tetrahedron: Asym.* 1995, 6, 1323-1344.

-
- [83] Naemura, K., Murata, M. Tanaka, R., Yano, M., Hirose, K., Tobe, Y., *Tetrahedron: Asym.* 1996, 7, 3285-3294.
- [84] Gupta, M. N., *Eur. J. Biochem.* 1992, 203, 25-32.
- [85] Zaks, A., Klibanov, A. M., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1985, 82, 3192-3196.
- [86] Klibanov, A.M., *Trends Biotechnol.* 1997, 15, 97-101.
- [87] vgl. [30], 127-129 u. 168-169.
- [88] Theil, F., *Tetrahedron* 2000, 56, 2905-2919.
- [89] Okahata, Y., Mori, T., *Proc. Japan Acad. Ser.B* 1997, 73, 210-214.
- [90] Paiva, A. L., Malcata, F. X., *J. Mol. Catal. B: Enzymatic* 1997, 3, 99-109.
- [91] Zarávucká, M., Vacek, M., Wimmer, Z., Brunet, C., Legoy, M.-D., *Biotechnol. Lett.* 1999, 21, 785-790.
- [92] Pchelka, B., K., Loupy, A., Plenkiewicz, J., Blanco, L., *Tetrahedron: Asym.* 2000, 11, 2719-2732.
- [93] Buchholz, K., Kasche, V., *Biokatalysatoren und Enzymtechnologie*, VCH, Weinheim 1997, 40-55.
- [94] Yon, J. M., Perahia, D., Ghélis, C., *Biochimie* 1998, 80, 33-42.
- [95] Lautenschläger, W., pers. Mitteilung, Leutkirch 2001.
- [96] Uppenberg, J., Öhrner, N., Norin, M., Hult, K., Patkar, S., Waagen, V., Anthonsen, T., Jones, T. A., *Biochem.* 1995, 34, 16838-16851.
- [97] Novozym®435 Product sheet, Enzyme Process Division, Novo Nordisk 1992.
- [98] Bohr, H., Bohr, J., *Bioelectromag.* 2000, 21, 68- 72.
- [99] Lautenschläger, W., Ondruschka, B., Nüchter, M., DE 10015794 A1.
- [100] Nüchter, M., Ondruschka, B. pers. Mitteilung, Jena 2000.
- [101] Jakubith, M., *Chemische Verfahrenstechnik*, VCH, Weinheim 1991, 314.
- [102] Pipuš, G., Plazl, I., Koloini, T., *Chem. Eng. J.* 2000, 76, 239-245.
- [103] Kratzsch, T., *Quantitative Analyse*. in: Leibnitz, E., Struppe, K. G. (Hrsg.) *Handbuch der Gaschromatographie*. Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig K.-G., Leipzig 1984, 405-440.
- [104] König, W. A., pers. Mitteilung, Hamburg 1999.
- [105] Larsson, A. L. E., Persson, B. A., Bäckvall, J.-E., *Angew. Chem.* 1997, 109, 1265-1258.
- [106] Patel, R. N., Banerjee, A., Nanduri, V., Goswami, A., Comezoglu, F. T., *JAOCs* 2000, 77, 1015-1019.
- [107] Pretsch, E., Clerc, T., Seibl, J., Simon, W., *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, Springer Verlag, Berlin 1990.

9. Anhang

A. Ergebnisse aus 5.2.1.

Lipasekatalysierte Alkohololyse bei gepulster Bestrahlung mit Mikrowellen und bei konventionellem Erhitzen.

Tab. A-1. Umsetzung von racemischem 2-Butanol mit Essigsäureethylester bei Bestrahlung mit Mikrowellen. Umsatz* von 2-Butanol in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Temperatur [°C]	37	55	65	75
	Umsatz [%]	Umsatz [%]	Umsatz [%]	Umsatz [%]
Zeit [min]				
2	16,7	29,4	30,7	30,2
5	32,1	47,1	52,5	52,1
10	45,1	59,7	63,8	64,3
15	55,4	69,9	67,5	72,9
20	61,1	72,2	71,8	73,4
30	68,5	76,5	79,4	79,4
45	74,5	79,6	81,9	83,2
60	78,0	82,5	84,9	87,5
75	80,0	86,0	87,3	88,8
90	82,0	86,3	88,4	89,5
105	82,4	88,5	90,3	91,2
120	85,0	89,3	90,7	92,5

* Die Berechnung des Umsatzes auf Grundlage der Peakflächen ist unter (7.1.2.) angegeben.

Tab. A-2. Umsetzung von racemischem 2-Butanol mit Essigsäureethylester bei Bestrahlung mit Mikrowellen. Optische Reinheit in % ee von S-2-Butanol (i) und R-2-Butylacetat (ii) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Temperatur [°C]	37		55		65		75	
	opt. Reinheit [% ee]		opt. Reinheit [% ee]		opt. Reinheit [% ee]		opt. Reinheit [% ee]	
Zeit [min]	i	ii	i	ii	i	ii	i	ii
2	6,0	65,6	14,7	65,5	8,9	64,0	8,0	61,4
5	16,2	62,0	22,9	59,0	25,4	56,3	25,3	55,1
10	25,5	59,5	35,9	52,2	39,6	49,6	39,8	46,3
15	36,4	55,4	42,0	48,1	44,3	44,6	48,8	41,9
20	41,8	52,4	49,8	43,5	51,4	38,7	53,3	37,6
30	51,0	47,2	56,2	37,0	56,2	33,0	58,1	29,0
45	60,1	40,7	59,0	29,2	56,2	23,7	55,0	23,0
60	61,5	35,4	55,5	23,4	52,9	19,6	50,5	17,3
75	61,0	30,4	51,2	20,8	46,9	14,6	44,9	11,9
90	59,5	27,1	47,0	16,5	42,4	12,0	41,4	9,1
105	57,1	23,6	42,9	14,1	38,0	9,0	34,5	6,7
120	55,8	20,7	38,0	12,0	33,5	8,8	29,4	5,8

Tab. A-3. Umsetzung von racemischem 2-Butanol mit Essigsäureethylester bei konventionellem Erhitzen. Umsatz von 2-Butanol in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Temperatur [°C]	37	55	65	75
	Umsatz [%]	Umsatz [%]	Umsatz [%]	Umsatz [%]
Zeit [min]				
2	28,1	54,0	34,8	35,5
5	43,2	50,6	51,3	52,6
10	53,9	59,5	63,3	64,5
15	59,4	65,8	69,5	69,7
20	64,7	70,2	73,6	73,9
30	69,7	74,8	78,6	78,9
45	74,5	80,0	82,4	82,9
60	76,5	83,4	84,8	86,2
75	79,5	84,9	87,5	89,0
90	81,2	86,2	88,1	89,6
105	84,2	86,9	89,4	91,0
120	85,9	88,3	90,2	92,7

Tab. A-4. Umsetzung von racemischem 2-Butanol mit Essigsäureethylester bei konventionellem Erhitzen. Optische Reinheit in % ee von S-2-Butanol (i) und R-2-Butylacetat (ii) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Temperatur [°C]	37		55		65		75	
	opt. Reinheit [% ee]		opt. Reinheit [% ee]		opt. Reinheit [% ee]		opt. Reinheit [% ee]	
Zeit [min]	i	ii	i	ii	i	ii	i	ii
2	6,1	66,5	14,6	60,8	12,3	59,8	12,1	58,3
5	16,0	62,6	23,2	57,5	27,0	53,8	28,5	52,5
10	25,6	59,0	35,8	52	41,7	47,2	42,6	46,0
15	36,1	55,5	42,2	46,5	50,1	42,1	49,3	40,7
20	42,4	52,5	49,2	42,6	55,3	37,0	54,2	36,4
30	51,1	46,9	56,4	35,9	57,5	30,2	58,3	28,6
45	58,8	40,3	58,4	27,8	55,8	22,4	57,0	21,4
60	61,3	34,5	55,8	22,0	51,1	16,4	52,9	15,5
75	60,8	32,1	51,4	17,4	44,6	12,5	44,9	11,2
90	60,3	27,0	46,9	14,5	39,6	10,1	41,4	8,7
105	57,4	23,2	42,8	11,5	34,4	7,7	34,5	6,5
120	55,9	20,8	38,1	9,4	29,7	5,8	29,4	5,3

Tab. A-5. Umsetzung von racemischem 2-Pentanol mit Essigsäureethylester bei Bestrahlung mit Mikrowellen. Umsatz von 2-Pentanol in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Temperatur [°C]	37	55	65	75
	Umsatz [%]	Umsatz [%]	Umsatz [%]	Umsatz [%]
Zeit [min]				
2	26,2	30,5	28,6	30,3
5	41,8	45,1	44,1	49,6
10	48,9	54,0	54,2	57,7
15	54,8	57,8	58,2	59,2
20	54,5	59,4	59,4	59,8
30	58,9	61,5	61,1	60,9
45	60,8	62,0	61,9	62,4
60	61,7	62,1	63,0	63,6
75	61,2	62,5	63,1	63,0
90	60,9	62,3	62,7	63,5
105	60,9	61,8	63,3	63,4
120	61,2	62,4	63,4	63,2

Tab. A-6. Umsetzung von racemischem 2-Pentanol mit Essigsäureethylester bei Bestrahlung mit Mikrowellen. Optische Reinheit in % ee von S-2-Pentanol (i) und R-2-Pentylacetat (ii) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Temperatur [°C]	37		55		65		75	
	opt. Reinheit [% ee]		opt. Reinheit [% ee]		opt. Reinheit [% ee]		opt. Reinheit [% ee]	
Zeit [min]	i	ii	i	ii	i	ii	i	ii
2	24,7	100,0	29,8	100,0	34,0	100,0	31,5	100,0
5	41,0	99,2	53,3	98,4	56,1	98,2	56,0	97,6
10	61,0	99,1	63,2	97,5	75,8	97,8	73,9	97,2
15	73,3	98,7	76,0	97,0	83,9	96,3	82,1	95,7
20	78,9	98,3	81,4	96,6	85,7	96,5	85,7	95,8
30	84,0	97,9	84,9	95,3	86,8	95,0	87,1	93,8
45	85,4	97,2	85,9	93,6	89,3	93,1	87,8	91,5
60	86,1	96,7	85,5	92,2	87,5	91,9	87,7	89,1
75	85,8	96,4	86,3	90,3	87,9	89,4	87,3	86,8
90	85,6	95,2	86,0	88,7	87,1	86,8	87,9	84,3
105	86,0	94,5	87,2	88,4	88,0	85,1	87,9	81,0
120	86,5	93,8	86,1	86,0	87,4	82,8	87,7	78,2

Tab. A-7. Umsetzung von racemischem 2-Pentanol mit Essigsäureethylester bei konventionellem Erhitzen. Umsatz von 2-Pentanol in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Temperatur [°C]	37	55	65	75
	Umsatz [%]	Umsatz [%]	Umsatz [%]	Umsatz [%]
Zeit [min]				
2	28,4	34,4	33,9	33,1
5	41,9	47,2	46,9	46,3
10	51,2	51,6	54,8	54,5
15	54,8	57,7	56,7	57,2
20	57,3	58,8	58,3	58,5
30	59,5	60,5	59,4	59,5
45	59,5	61,1	59,8	60,7
60	60,5	60,5	61,0	60,7
75	60,5	64,0	60,6	62,1
90	61,3	62,7	61,9	63,0
105	59,4	61,7	61,8	63,6
120	60,9	63,4	62,0	63,7

Tab. A-8. Umsetzung von racemischem 2-Pentanol mit Essigsäureethylester bei konventionellem Erhitzen. Optische Reinheit in % ee von S-2-Pentanol (i) und R-2-Pentylacetat (ii) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Temperatur [°C]	37		55		65		75	
	opt.Reinheit [%ee]		opt.Reinheit [%ee]		opt.Reinheit [%ee]		opt.Reinheit [%ee]	
Zeit [min]	i	ii	i	ii	i	ii	i	ii
2	24,4	100,0	31,0	98,7	33,3	98,1	31,5	98,2
5	40,9	99,1	51,9	98,4	55,7	97,9	54,3	97,8
10	60,7	98,9	64,8	97,9	76,3	97,1	74,3	96,7
15	73,2	98,5	76,1	97,2	84,6	96,3	82,4	95,8
20	78,4	98,2	81,8	96,8	85,9	95,4	85,3	94,9
30	83,2	97,6	85,4	95,8	87,1	93,6	87,4	92,7
45	85,9	96,7	86,1	94,0	89,0	91,0	87,6	89,9
60	86,4	95,8	85,8	92,1	87,5	88,4	87,7	87,1
75	85,8	95,1	86,9	90,3	88,3	86,4	86,3	84,5
90	85,4	94,2	85,9	88,9	87,3	84,7	88,0	82,3
105	85,4	93,2	86,9	88,2	87,1	82,7	87,9	79,8
120	86,2	92,6	85,6	85,9	87,6	80,9	87,4	77,6

Tab. A-9. Umsetzung von racemischem 1-Phenylethanol mit Essigsäureethylester bei Bestrahlung mit Mikrowellen. Umsatz von 1-Phenylethanol in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Temperatur [°C]	37	55	65	75
	Umsatz [%]	Umsatz [%]	Umsatz [%]	Umsatz [%]
Zeit [min]				
15	26,8	30,0	32,2	34,3
30	34,5	40,0	40,5	42,7
45	40,0	44,2	44,9	46,1
60	43,0	46,3	46,9	48,5
75	45,1	47,6	48,6	49,4
90	46,6	48,8	49,4	50,5
105	47,3	49,6	50,0	50,7
120	48,0	49,9	50,5	51,4

Tab. A-10. Umsetzung von racemischem 1-Phenylethanol mit Essigsäureethylester bei Bestrahlung mit Mikrowellen. Optische Reinheit in % ee von S-1-Phenylethanol (i) und R-1-Phenylethylacetat (ii) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Temperatur [°C]	37		55		65		75	
	opt. Reinheit [% ee]		opt. Reinheit [% ee]		opt. Reinheit [% ee]		opt. Reinheit [% ee]	
Zeit [min]	i	ii	i	ii	i	ii	i	ii
15	25,0	73,6	29,5	76,9	33,0	77,9	35,5	79,3
30	36,6	79,5	45,8	82,1	47,5	82,4	50,7	83,2
45	45,9	82,4	54,2	84,0	56,2	84,3	59,5	84,8
60	52,2	83,6	59,7	84,8	61,5	85,0	64,5	85,6
75	56,9	84,6	62,9	85,2	65,3	85,6	67,7	85,8
90	60,2	85,2	65,9	85,6	67,7	85,9	69,9	86,0
105	62,6	85,5	68,1	85,9	69,4	86,0	71,2	86,2
120	64,7	85,6	69,3	86,0	70,6	86,2	72,3	86,4

Tab. A-11. Umsetzung von racemischem 1-Phenylethanol mit Essigsäureethylester bei konventionellem Erhitzen. Umsatz von 1-Phenylethanol in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Temperatur [°C]	37	55	65	75
	Umsatz [%]	Umsatz [%]	Umsatz [%]	Umsatz [%]
Zeit [min]				
15	25,9	32,8	34,3	36,4
30	34,2	40,3	42,4	43,6
45	39,8	45,2	46,6	47,2
60	41,8	47,4	48,6	49,4
75	44,2	48,6	49,5	50,4
90	45,8	49,6	50,4	51,0
105	46,9	50,1	50,8	51,2
120	47,6	50,3	51,1	51,8

Tab. A-12. Umsetzung von racemischem 1-Phenylethanol mit Essigsäureethylester bei konventionellem Erhitzen. Optische Reinheit in % ee von S-1-Phenylethanol (i) und R-1-Phenylethylacetat (ii) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Temperatur [°C]	37		55		65		75	
	opt. Reinheit [% ee]		opt. Reinheit [% ee]		opt. Reinheit [% ee]		opt. Reinheit [% ee]	
Zeit [min]	i	ii	i	ii	i	ii	i	ii
15	23,5	72,0	32,8	78,6	35,4	78,9	39,6	80,4
30	35,2	78,5	46,2	82,0	50,5	83,2	53,2	83,6
45	45,2	81,9	56,8	84,2	59,7	84,7	61,9	85,0
60	49,3	82,7	62,0	84,9	64,7	85,4	67,5	85,6
75	54,3	83,7	65,6	85,5	67,1	85,9	70,6	85,9
90	57,9	84,4	68,0	85,7	69,7	86,0	72,0	86,1
105	60,7	84,8	69,3	85,8	71,1	86,1	73,7	86,2
120	62,3	85,1	70,3	86,0	71,7	86,6	74,5	86,5

Tab. A-13. Reaktion von racemischem 1-Phenylethanol mit Essigsäureethylester bei Bestrahlung mit Mikrowellen. Umsatz von 1-Phenylethanol in Abhängigkeit vom Molverhältnis Phenylethanol : Ester

Molverhältnis	1:10	1:5	1:1
	Umsatz [%]		Umsatz [%]
Zeit [min]			
10	25,8	24,8	18,6
20	34,7	31,7	23,0
30	38,2	35,3	24,1
40	41,3	37,9	24,4
50	42,8	38,6	25,5
60	43,9	39,5	25,3

Tab. A-14. Reaktion von racemischem 1-Phenylethanol mit Essigsäureethylester bei Bestrahlung mit Mikrowellen. Optische Reinheit von S-1-Phenylethanol (i) und R-1-Phenylethylacetat (ii) bei verschiedenen Molverhältnissen.

Molverhältnis	1:10		1:5		1:1	
	opt. Reinheit [% ee]		opt. Reinheit [% ee]		opt. Reinheit [% ee]	
Zeit [min]	i	ii	i	ii	i	ii
10	23,5	73,8	23,1	74,5	22,5	74,6
20	35,8	79,9	32,1	79,9	25,9	80,9
30	41,3	82,0	38,2	82,1	27,2	81,9
40	47,7	83,4	41,0	83,2	28,4	82,1
50	51,5	84,0	43,8	84,1	29,8	84,2
60	54,2	84,6	45,4	84,3	30,3	84,5

Tab. A-15. Reaktion von racemischem 1-Phenylethanol mit Essigsäureethylester bei konventionellem Erhitzen. Umsatz von 1-Phenylethanol in Abhängigkeit vom Molverhältnis Phenylethanol : Ester

Molverhältnis	1:10	1:5	1:1
	Umsatz [%]		Umsatz [%]
Zeit [min]			
10	29,2	27,7	21,1
20	36,1	34,0	23,9
30	40,1	37,4	25,1
40	41,8	38,7	25,5
50	43,5	39,2	25,7
60	44,4	39,7	26,0

Tab. A-16. Reaktion von racemischem 1-Phenylethanol mit Essigsäureethylester bei konventionellem Erhitzen. Optische Reinheit von S-1-Phenylethanol (i) und R-1-Phenylethylacetat (ii) bei verschiedenen Molverhältnissen.

Molverhältnis	1:10		1:5		1:1	
	opt. Reinheit [% ee]		opt. Reinheit [% ee]		opt. Reinheit [% ee]	
Zeit [min]	i	ii	i	ii	i	ii
10	27,9	75,9	26,1	76,4	23,0	77,3
20	39,7	81,1	35,0	80,9	26,4	82,0
30	46,0	82,8	40,1	82,7	28,0	82,9
40	50,1	83,7	43,2	84,0	28,9	83,6
50	53,5	84,7	44,3	83,9	30,2	84,0
60	55,0	84,7	46,1	84,5	30,8	84,3

B. Ergebnisse aus 5.2.2.

Lipasekatalysierte Alkohololyse bei kontinuierlicher Bestrahlung mit Mikrowellen (multimode) sowie bei konventionellem Erhitzen

Tab. B-1. Umsetzung von racemischem 2-Butanol mit Essigsäurevinylester (Ansatzgröße 80 mmol) bei Bestrahlung mit Mikrowellen. Umsatz von 2-Butanol in %.

Umsetzung Nr.	1	2	3	4
Zeit [min]				
10	11,3	11,5	11,8	12,3
20	22,0	22,1	22,7	22,4
30	31,1	30,3	32,5	32,1

Tab. B-2. Umsetzung von racemischem 2-Butanol mit Essigsäurevinylester (Ansatzgröße 80 mmol) bei Bestrahlung mit Mikrowellen. Peakflächen von 2-Butanol (i) und 2-Butylacetat (ii) in counts.

	10 min		20 min		30 min	
	(i)	(ii)	(i)	(ii)	(i)	(ii)
Nr.1	70115	5932	81128	17461	76582	26262
	104444	11180	58128	13559	63048	24288
	139234	15831	73016	16835	86266	30860
Nr.2	108409	9732	102174	22543	44838	15274
	98567	10905	112763	25794	80082	27242
	139108	15730	126351	29126	75284	27152
Nr.3	62298	5847	48729	11051	94124	35934
	50544	5664	99939	23767	57464	22571
	69930	7978	64699	15578	72172	27348
Nr.4	100299	10627	52125	11925	60654	22977
	108794	12158	47952	11063	60382	23494
	76003	9099	48260	11202	77787	28556

Tab. B-3. Umsetzung von racemischem 2-Butanol mit Essigsäurevinylester (Ansatzgröße 80 mmol) bei Bestrahlung mit Mikrowellen. Optische Reinheit von (S)-2-Butanol (i) und (R)-2-Butylacetat (ii) in % ee.

Umsetzung Nr.	1		2	
	(i)	(ii)	(i)	(ii)
Zeit [min]				
10	9,3	79,4	8,5	76,5
20	14,8	71,6	16,1	68,5
30	20,4	60,6	21,5	60,7

Tab. B-4. Umsetzung von racemischem 2-Butanol mit Essigsäurevinylester (Ansatzgröße 80 mmol) bei Bestrahlung mit Mikrowellen. Peakflächen in counts von (R)-2-Butanol (i), (S)-2-Butanol (ii), (S)-2-Butylacetat (iii), (R)-2-Butylacetat (iv).

Zeit [min]	Nr.1				Nr.2			
	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(i)	(ii)	(iii)	(iv)
10	7,89	9,52	0,26	2,26	9,26	10,97	0,32	2,37
20	4,87	6,57	0,46	2,77	6,63	9,18	0,70	3,76
30	5,03	7,61	1,12	4,59	4,48	6,94	0,99	4,03

Tab. B-5. Umsetzung von racemischem 2-Butanol mit Essigsäurevinylester (Ansatzgröße 80 mmol) bei konventionellem Erhitzen. Umsatz von 2-Butanol in %.

Umsetzung Nr.	1	2	3	4
Zeit [min]				
10	12,1	12,6	13,1	13,6
20	21,7	23,3	24,4	25,1
30	30,7	32,2	33,1	35,0

Tab. B-6. Umsetzung von racemischem 2-Butanol mit Essigsäurevinylester (Ansatzgröße 80 mmol) bei konventionellem Erhitzen. Peakflächen von 2-Butanol (i) und 2-Butylacetat (ii) in counts.

	10 min		20 min		30 min	
	(i)	(ii)	(i)	(ii)	(i)	(ii)
Nr.1	118204	11533	74243	16176	73231	24839
	98501	11531	68619	15429	116726	42015
	131750	15143	72287	16205	81929	29855
Nr.2	110554	11478	123154	28508	108903	40194
	96630	11482	104532	25886	139856	53209
	84497	10319	76021	18982	106862	41767
Nr.3	156736	17627	203379	53274	128352	49994
	133547	16814	143864	37301	116443	47493
	128859	16081	198807	50428	112715	43952
Nr.4	106366	12131	181986	49835	124770	52178
	127135	16986	215579	55946	157120	70681
	116765	15063	200961	54771	154179	65079

Tab. B-7. Umsetzung von racemischem 2-Butanol mit Essigsäurevinylester (Ansatzgröße 80 mmol) bei konventionellem Erhitzen. Optische Reinheit von (S)-2-Butanol (i) und (R)-2-Butylacetat (ii) in % ee.

Umsetzung Nr.	1		2	
Zeit [min]	(i)	(ii)	(i)	(ii)
10	8,3	76,6	8,5	78,0
20	14,0	72,0	14,4	72,1
30	18,7	61,1	19,2	61,6

Tab. B-8. Umsetzung von racemischem 2-Butanol mit Essigsäurevinylester (Ansatzgröße 80 mmol) bei konventionellem Erhitzen. Peakflächen von (R)-2-Butanol (i), (S)-2-Butanol (ii), (S)-2-Butylacetat (iii), (R)-2-Butylacetat (iv) in counts.

Zeit [min]	Nr.1				Nr.2			
	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(i)	(ii)	(iii)	(iv)
10	7,73	9,13	0,34	2,56	11,98	14,22	0,43	3,52
20	6,52	8,65	0,65	4,01	9,32	12,46	0,75	4,62
30	5,52	8,06	1,14	4,72	7,04	10,39	1,34	5,63

Tab. B-9. Umsetzung von racemischem 2-Butanol mit Essigsäurevinylester (Ansatzgröße 800 mmol). Umsatz von 2-Butanol u. opt. Reinheit bei verschiedenen Formen der Energiezufuhr: Mikrowellen (MW), konventionell (K).

Zeit [min]	Umsatz [%]		ee (S)-2-Butanol [%]		ee (R)-2-Butylacetat [%]	
	MW	K	MW	K	MW	K
10	12,0	10,6	9,9	9,1	76,2	78,3
20	23,6	22,3	17,8	14,5	68,6	71,1
30	34,9	31,2	23,8	20,0	61,9	60,3

Tab. B-10. Umsetzung von racemischem 2-Butanol mit Essigsäurevinylester (Ansatzgröße 800 mmol). Peakflächen von 2-Butanol (i) und 2-Butylacetat (ii) in counts.

Bestrahlung mit Mikrowellen					
10 min		20 min		30 min	
(i)	(ii)	(i)	(ii)	(i)	(ii)
50774	4134	33965	7849	59952	24584
73187	8840	59796	14714	69428	29881
66479	8316	42202	11213	66275	29687
konventionelles Erhitzen					
10 min		20 min		30 min	
(i)	(ii)	(i)	(ii)	(i)	(ii)
79518	6094	116103	23745	64863	22632
94174	9137	71493	17083	58238	21416
85225	9537	63529	15609	54362	20089

Tab. B-11. Umsetzung von racemischem 2-Butanol mit Essigsäurevinylester (Ansatzgröße 800 mmol). Peakflächen von (R)-2-Butanol (i), (S)-2-Butanol (ii), (S)-2-Butylacetat (iii), (R)-2-Butylacetat (iv) in counts.

Zeit [min]	Bestrahlung mit Mikrowellen				konventionell			
	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(i)	(ii)	(iii)	(iv)
10	4,53	5,52	0,21	1,55	4,63	5,56	0,16	1,30
20	5,26	7,53	0,66	3,56	3,62	4,84	0,39	2,30
30	5,58	9,07	1,48	6,28	3,38	5,07	0,84	3,40

Tab. B-12. Umsetzung von 2-Butanol mit Essigsäurevinylester im Verhältnis 1:1 (Ansatzgröße 800 mmol). Umsatz von 2-Butanol bei verschiedenen Formen der Energiezufuhr.

Zeit [min]	Umsatz [%]	
	multimode	konventionell
5	7,0	1,5
10	12,5	4,1
15	16,9	7,7
20	23,3	13,0
25	27,8	17,3
30	32,5	21,3
45	43,9	35,0
60	59,0	48,1
75	67,8	54,7
90	75,4	63,7
105	81,6	69,7
120	84,5	77,4
135	88,5	80,7
150	91,2	84,6
165	93,3	86,1
175	93,5	89,6

Tab. B-13. Umsetzung von 1-Butanol mit Essigsäureethylester (vorgetrocknete Komponenten). Umsatz von 1-Butanol in % bei verschiedenen Formen des Erhitzens.

Zeit [min]	MW kontinuierlich	MW gepulst	konventionell
5	15,0	21,4	14,4
10	28,8	26,8	20,3
15	35,9	37,0	33,6
20	42,5	44,6	39,3
25	46,7	49,8	44,5
30	51,3	53,8	49,2
35	52,8	55,8	52,2
40	56,3	56,3	53,9

Tab. B-14. Umsetzung von 1-Butanol mit Essigsäureethylester (nicht vorgetrocknete Komponenten). Umsatz von 1-Butanol in % bei verschiedenen Formen des Erhitzens.

Zeit [min]	MW kontinuierlich	MW gepulst	konventionell
5	3,1	2,3	2,3
10	3,4	2,5	2,0
15	3,3	2,8	2,5
20	3,9	3,0	2,6
25	3,8	3,2	2,8
30	3,6	3,2	3,0
35	3,8	3,2	3,5
40	4,0	4,2	3,9

C. Ergebnisse aus 5.2.3.

Lipasekatalysierte Alkohololyse bei kontinuierlicher Bestrahlung mit Mikrowellen (monomode und multimode) sowie bei konventionellem Erhitzen

Tab. C-1. Umsetzung von racemischem 2-Butanol mit Essigsäurevinylester im Molverhältnis 1:1. Umsatz von 2-Butanol bei verschiedenen Arten der Energiezufuhr.

Erhitzen	konventionell		MW monomode		MW multimode	
	Umsatz [%]		Umsatz [%]		Umsatz [%]	
Zeit [min]						
3	4,1		3,8		5,5	
5	7,3		7,2		8,9	
10	13,9		12,6		13,3	
15	19,6		18,7		21,8	
20	25,5		24,2		28,1	
30	35,1		35,1		37,4	

Tab. C-2. Umsetzung von racemischem 2-Butanol mit Essigsäurevinylester im Molverhältnis 1:1. Optische Reinheit von (S)-2-Butanol (i) und (R)-2-Butylactetat (ii) bei verschiedenen Arten der Energiezufuhr.

Erhitzen	konventionell		MW monomode		MW multimode	
	opt. Reinheit [% ee]		opt. Reinheit [% ee]		opt. Reinheit [% ee]	
	(i)	(ii)	(i)	(ii)	(i)	(ii)
Zeit [min]						
3	2,1	81,9	2,6	83,5	2,2	82,4
5	3,8	78,8	4,5	79,8	4	80,3
10	9,5	76,5	9,0	78,1	8,7	76,7
15	11,3	73,6	11,8	73,8	11,5	74,2
20	13,5	70,5	14,2	72	14	70,7
30	21,2	59,8	21,0	61,5	20,5	60,5

Tab. C-3. Umsetzung von racemischem 1-Indanol mit Essigsäurevinylester im Molverhältnis 1:50. Umsatz von 1-Indanol bei verschiedenen Arten der Energiezufuhr.

Erhitzen	konventionell		MW monomode		MW multimode	
	Umsatz [%]		Umsatz [%]		Umsatz [%]	
Zeit [min]						
3	23,4		18,2		15,6	
5	31,8		24,4		23,1	
10	44,0		38,0		40,4	
15	51,4		45,7		48,0	
20	56,5		50,3		52,8	
30	60,8		55,9		57,3	

Tab. C-4. Umsetzung von racemischem 1-Indanol mit Essigsäurevinylester im Molverhältnis 1:50. Optische Reinheit von (S)-1-Indanol bei verschiedenen Arten der Energiezufuhr.

Erhitzen	konventionell	MW monomode	MW multimode
	opt. Reinheit [% ee]	opt. Reinheit [% ee]	opt. Reinheit [% ee]
Zeit [min]			
3	20,6	16,6	14,2
5	30,4	23,2	20,8
10	52,6	44,4	45,6
15	68,7	55,6	55,6
20	78,4	68,4	68,9
30	91,6	85,8	89,9

Umsetzung von Essigsäurevinylester mit einer Reihe von Alkoholen im Molverhältnis 1:20 bei verschiedenen Arten des Erhitzens. Umsatz der Alkoholkomponente.

(Tab. C-5 bis C-11).

Tab. C-5. Umsetzung mit 2-Butanol.

Erhitzen	konventionell	MW multimode	MW monomode
	Umsatz [%]	Umsatz [%]	Umsatz [%]
Zeit [min]			
5	31,2	37,4	31,8
15	65,1	64,8	59,1
30	79,5	79,3	77,4
45	86,4	87	86,7
60	91,0	91,6	90,5

Tab. C-6. Umsetzung mit 2-Pentanol.

Erhitzen	konventionell	MW multimode	MW monomode
	Umsatz [%]	Umsatz [%]	Umsatz [%]
Zeit [min]			
5	31,9	27,4	30,0
15	55,5	53,1	54,2
30	65,0	62,0	65,5
45	67,7	66,1	68,3
60	69,6	67,3	69,9

Tab. C-7. Umsetzung mit 1-Phenylethanol.

Erhitzen	konventionell	MW multimode	MW monomode
	Umsatz [%]	Umsatz [%]	Umsatz [%]
Zeit [min]			
5	7,9	6,6	11,9
15	19,1	17,7	19,0
30	30,5	29,4	31,1
45	39,0	38,4	38,6
60	43,7	43,7	45,1

Tab. C-8. Umsetzung mit 2-Methylcyclohexanol.

Erhitzen	konventionell	MW multimode	MW monomode
	Umsatz [%]	Umsatz [%]	Umsatz [%]
Zeit [min]			
5	7,9	8,2	7,5
15	20,1	18,9	18,5
30	32,7	33,5	34,1
45	40,6	41,8	43,7
60	45,4	46,8	47,3

Tab. C-9. Umsetzung mit 3-Methylcyclohexanol.

Erhitzen	konventionell	MW multimode	MW monomode
	Umsatz [%]	Umsatz [%]	Umsatz [%]
Zeit [min]			
5	10,2	9,4	9,8
15	21,7	25,5	24,7
30	37,1	41,0	38,6
45	45,2	45,3	44,9
60	48,5	48,6	48,2

Tab. C-10. Umsetzung mit 1-Indanol.

Erhitzen	konventionell	MW multimode	MW monomode
	Umsatz [%]	Umsatz [%]	Umsatz [%]
Zeit [min]			
5	17,8	14,5	15,6
15	41,7	41,2	39,8
30	51,3	51,6	50,7
45	53,5	53,8	53,0
60	54,1	54,3	54,1

Tab. C-11. Umsetzung mit 1-Tetralol.

Erhitzen	konventionell	MW multimode	MW monomode
	Umsatz [%]	Umsatz [%]	Umsatz [%]
Zeit [min]			
5	10,2	9,7	9,3
15	24,2	23,4	24,2
30	39,2	38,3	37,9
45	47,6	45,8	45,2
60	50,6	48,6	49,7

D. Ergebnisse aus 6.2.1.

Umsetzung von Linalool mit Propionsäureanhydrid bei diskontinuierlicher Reaktionsführung.

Tab. D-1. Umsetzung in einer Rückflußapparatur bei Bestrahlung mit Mikrowellen. Umsatz von Linalool und Ausbeute an Linalylpropionat zu verschiedenen Zeitpunkten.

Zeit [min]	Umsatz [%]	Ausbeute [%]
5	9,2	8,6
10	20,5	19,2
15	30,1	28,6
20	37,6	36,2
30	49,2	47,0
40	58,4	55,8
50	65,2	62,5
60	71,2	66,9
70	75,5	70,4
80	79,2	73,4
100	83,7	77,3
120	87,0	78,8
150	91,6	79,6
180	94,5	76,5

Tab. D-2. Umsetzung in einer Rückflußapparatur bei konventionellem Erhitzen. Umsatz von Linalool und Ausbeute an Linalylpropionat zu verschiedenen Zeitpunkten.

Zeit [min]	Umsatz [%]	Ausbeute [%]
5	0	0
10	0	0
15	0,5	0,5
20	3,3	3,3
30	29,3	28,6
40	46,9	45,4
50	58,4	56,6
60	66,9	63,5
70	73,1	69,1
80	77,5	72,3
100	83,6	74,4
120	88,1	78,4
150	91,8	78,3
180	94,6	76,3

Tab. D-3. Umsetzung im Druckgefäß für HPR 1000/6. Umsatz von Linalool und Ausbeute an Linalylpropionat zu verschiedenen Zeitpunkten.

Zeit [min]	Umsatz [%]	Ausbeute [%]
10	29,1	28,18
20	45,6	44,3
30	58,6	55,6
40	67,5	63,3
50	73,3	68,0
60	77,9	71,5
70	81,8	74,2
80	85,1	74,8

Tab. D-4. Umsetzung im HPR 1000/6. Ausbeute an Linalylpropionat nach 1 h.

Gefäß Nr.	1	2	3	4	5	6
Lauf Nr.	Ausbeute[%]	Ausbeute[%]	Ausbeute[%]	Ausbeute[%]	Ausbeute[%]	Ausbeute[%]
1	70,3	55,0	51,5	52,4	50,5	55,0
2	73,1	61,4	56,9	55,6	56,7	58,5
3	73,5	67,2	67,0	64,5	60,1	63,2

Tab. D-5. Umsetzung im HRP 1000/6. Umsatz von Linalool nach 1 h.

Gefäß Nr.	1	2	3	4	5	6
Lauf Nr.	Umsatz [%]					
1	73,2	55,0	51,5	52,4	50,5	55,0
2	75,3	61,9	56,9	55,6	56,7	58,9
3	76,6	68,5	68,3	65,6	60,8	64,1

Tab. D-6. Umsetzung im µClave. Umsatz von Linalool und Ausbeute an Linalylpropionat nach 1 h.

Lauf Nr.	Umsatz [%]	Ausbeute [%]
1	76,9	71,1
2	78,9	72,2
3	81,0	73,6
4	79,4	72,3
5	82,0	73,9
6	83,3	74,5

E. Ergebnisse aus 6.2.2.

Umsetzung von Linalool mit Propionsäureanhydrid bei kontinuierlicher Reaktionsführung.

Tab. E-1. Umsetzung im CFR1 bei 160 °C und 15,5 ml/min. Ausbeute an Linalylpropionat.

Umsetzung Nr.	1	2	3
	Ausbeute [%]	Ausbeute [%]	Ausbeute [%]
Durchlauf 1	30,4	37,1	39,6
Durchlauf 2	44,5	46,3	47,5
Durchlauf 3	53,1	53,0	55,8
Durchlauf 4	60,4	59,6	59,3

Tab. E-2. Umsetzung im CFR1 bei 160° C und 15,5 ml/min. Umsatz von Linalool.

Umsetzung Nr.	1	2	3
	Umsatz [%]	Umsatz [%]	Umsatz [%]
Durchlauf 1	30,8	38,6	44,6
Durchlauf 2	45,7	51,7	52,0
Durchlauf 3	55,0	60,3	60,9
Durchlauf 4	63,9	68,4	66,6

Tab. E-3. Umsetzung im CFR2 bei 150 °C. Umsatz von Linalool und Ausbeute an Linalylpropionat in Abhängigkeit vom Volumenstrom.

Volumenstrom [ml/min]	Ausbeute [%]	Umsatz [%]
4,5	2,3	98,0
7	14,4	84,0
7,5	16,9	85,0
8,5	47,0	50,0
9,0	47,0	50,0
11,5	28,9	28,9
14,5	12,9	12,9
15,5	10,2	10,2

Tab. E-4. Umsetzung im MSR2/Pilot 4001 bei 150 °C. Umsatz von Linalool und Ausbeute an Linalylpropionat in Abhängigkeit vom Volumenstrom.

Volumenstrom [ml/min]	Ausbeute [%]	Umsatz [%]
62,9	15,0	15,0
55,0	27,0	28,0
44,0	35,2	37,2
38,3	39,0	41,3
35,2	43,5	45,0
29,3	45,2	46,7
27,5	51,2	53,0

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe.

Jena, den 23. 5. 2002

Ute Müller