

Reaktionen und Synthesen reaktiver Zuckersäurederivate

neue zuckersäurebasierte Synthesebausteine

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Lutz Hirsch

aus Darmstadt

Referent:	Prof. Dr. M. Rehahn
Koreferent:	PD Dr. G. P. Hellmann
Tag der Einreichung:	08. August. 2013
Tag der mündlichen Prüfung:	11. November. 2013

Darmstadt 2013

D 17

Danksagung

Mein erster Dank gilt Herrn *Prof. Dr. Matthias Rehahn* und Herrn *PD Dr. G.P. Hellmann* für dieses interessante Thema und die Möglichkeit diese Arbeit am Fraunhofer LBF durchführen zu können.

Allen Kollegen am Fraunhofer LBF möchte ich für die freundliche Arbeitsatmosphäre und ihre Kooperationsbereitschaft danken.

Besonders danken möchte ich:

Frau Dr. E. Hellmann für die Hilfestellungen und ihre Organisation rund um diese Arbeit;

Frau Dr.-Ing. B. Friedrich für ihre relevante Dissertation zu diesem Thema;

Dipl.-Ing. K. Rode und *Dipl.-Ing. J. Beer* für die Messung der MALDI-ToF-Spektren;

Frau C. Hock für die Aufnahme der IR-Spektren;


Herrn PD Dr. R. Meusinger für die NMR-Messungen;

Frau Rudolph für das Messen der Massenspektren;

Meinen Praktikanten und HiWis *N. Hottes, C. Alt und P. Emig* für die Hilfe bei der Durchführung der praktischen Arbeiten;

Natürlich danke ich all meinen Arbeitskollegen und Mitstreitern der Arbeitsgruppe Hochleistungspolymere für die angenehme Zeit, die Hilfe und die unterhaltsamen Gespräche und Erlebnisse.

Zum Schluss möchte ich ganz besonders meiner Frau *Antje* für den starken Rückhalt, ihre große Fürsorge und ihre motivierenden Worte und Gesten danken.



Diese Arbeit wurde in der Zeit vom 01.04.2009 – 30.09.2012 unter der Leitung von Prof. Dr. M. Rehahn und PD Dr. G. P. Hellmann am Fraunhofer LBF in der Gruppe Hochleistungspolymere angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
2.	Bioraffinerie	3
2.1.	<i>Biokraftstoffe</i>	4
2.2.	<i>Biochemikalien</i>	9
3.	Motivation	16
3.1.	<i>Zuckersäuren</i>	17
3.2.	<i>Aktivierte Ester</i>	18
3.3.	<i>Aminolyse der Zuckerester</i>	20
3.4.	<i>Glucarodilacton</i>	22
3.5.	<i>Aufgabenstellung</i>	23
4.	Ester	26
4.1.	<i>Synthesen</i>	26
4.2.	<i>Aminolyse in Methanol</i>	30
4.3.	<i>Aminolyse in THF</i>	34
5.	Urethane.....	36
5.1.	<i>Synthesen</i>	36
5.2.	<i>Kinetik</i>	41
5.3.	<i>Aminolyse der Urethane</i>	45
6.	Ether.....	49
6.1.	<i>Synthese der Etherderivate</i>	49
6.2.	<i>Aminolyse</i>	56
7.	Kinetik der Aminolysen	58
7.1.	<i>Ethanolamin</i>	59
7.2.	<i>Hexamethyldiamin</i>	62
8.	Kammcopolymere mit dem Dilacton.....	65
8.1.	<i>Polyester</i>	65
8.2.	<i>Polyester-Polyamide</i>	69
8.3.	<i>Mechanik</i>	72
9.	Polymere Zuckerester.....	73
9.1.	<i>Polyestersynthese in Lösung</i>	74
9.2.	<i>Polyestersynthese in der Schmelze</i>	78
10.	Zusammenfassung	83
11.	Experimenteller Teil	85
11.1.	<i>Chemikalien</i>	85
11.2.	<i>Synthesen auf Galactarsäurebasis</i>	85
11.3.	<i>Synthesen auf Glucarsäurebasis</i>	89
11.4.	<i>Charakterisierung</i>	103
11.5.	<i>Extrusion und mechanische Zugprüfung</i>	105
12.	Literatur	106

Abkürzungsverzeichnis

Ac ₂ O	Essigsäureanhydrid
BF ₃ *Et ₂ O	Bortrifluoridetherat
Bio-SNG	Synthesegas aus biologischen Rohstoffen
BTL-Fuels	Biomass to liquid-Fuels
Da	Dalton
DBTDL	Dibutylzinndilaurat
DME	Dimethylether
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential-Scanning-Calorimetry
ETBE	Ethyl-tert-butylether
GPC	Gelpermeationschromatographie
HDI	Hexamethylendiisocyanat
HMF	5-Hydroxymethylfurfural
HTU	Hydrothermale Direktverflüssigung (Hydrothermal Upgrading)
IR	Infrarot
LCF	Lignocellulose-Feedstock-Bioraffinerie
MALDI-MS	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation-Massenspektrometrie
MDI	Methylendiphenyldiisocyanat
Me ₂ CO	Aceton
Me ₂ C(OMe) ₂	2,2-Dimethoxypropan
MeOH	Methanol
MTBE	Methyl-tert-butylether
Mrd	Milliarden Tonnen
NMP	N-Methylpyrrolidon
PCL	Polycaprolacton
PLA	Polymilchsäure
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	parts per million
RT	Raumtemperatur
TGA	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TPOT	Tetrapropylorthotitanat
ZnCl ₂	Zinkchlorid

1. Einleitung

Bei der Industrialisierung vor 150 Jahren war die Kohle die wichtigste Basis der Energie und Chemie. Vor 50 Jahren gewann das Erdöl immer mehr an Bedeutung und ist heutzutage der Hauptenergieträger und spielt eine wichtige Rolle als Chemierohstoff (Abb. 1.1). Die Erdölraffinerie ist ein bedeutsamer Industriezweig^[1-3].

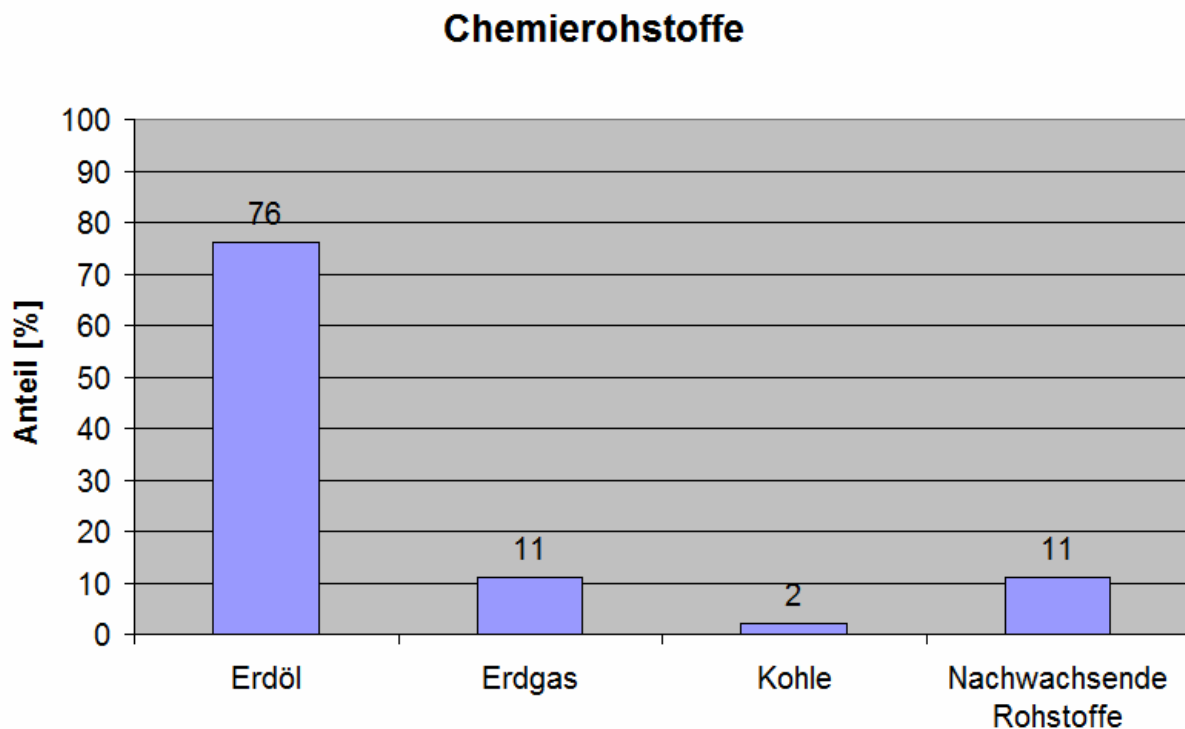



Abb. 1.1. Rohstoffe der Chemie (Grafik in Anlehnung an Ref. 3)

Doch die Erdölvorkommen sind endlich. Experten glauben, dass das Maximum der neu zu erschließenden Ölquellen, bereits erreicht ist, so dass sich das Öl in Zukunft vermutlich stetig verknappen wird, was als Peak-Oil bezeichnet wird. Dadurch wird eine Preisspirale in Gang gesetzt, die durch die steigende Nachfrage nach Erdöl in großen, aufstrebenden Ländern wie China, Indien und Brasilien noch beschleunigt wird. Länder ohne eigene Erdölvorkommen werden verstärkt von den Ölexporturen abhängig, mit Konsequenzen, die schon während der Ölkrisen in den 70er Jahren deutlich wurden^[4,5].

Eine der größten Aufgaben des 21. Jahrhunderts ist daher die Etablierung einer gesicherten und nachhaltigen Energie- und Rohstoffversorgung. In den letzten 100 Jahren wurde die für die Zivilisation benötigte Energie aus fossilen Rohstoffen wie Kohle oder Erdöl gewonnen. Ab 1960 kam die zivile Nutzung der Kernkraft dazu, die nie wirklich große Bedeutung gewonnen hat. In naher Zukunft werden die erneuerbaren Energiequellen die Energieversorgung für die zivilisierte Welt sicherstellen^[6,7].



Für eine nachhaltige Energie- und Rohstoffversorgung werden Biorohstoffe und Bioenergien eine große Rolle spielen. Die Entwicklung der dazu nötigen Umwandlung von natürlichen Bioressourcen in einsetzbare Grundstoffe, der so genannten Bioraffinerie, ist derzeit im vollen Gange. Die dazu notwendige Chemie wird aktuell umfassend erforscht, damit ihr zukünftiges industrielles Potential abschätzbar wird, denn aus der Bioraffinerie sollen auch Grundchemikalien hervorgehen^[1,8,9]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Chemie von Zuckersäurederivaten untersucht, die einen Teil der Bioraffinerie darstellen. In Kap. 2 und Kap. 3 wird die Thematik erläutert.

2. Bioraffinerie

Die Natur produziert durch Photosynthese pro Jahr 170 Mrd. Tonnen Biomasse, wovon der Mensch etwa 6 Mrd. Tonnen für Nahrung, Heizung und Rohstoffe nutzt^[6]. Den größten Anteil mit 75 Gew% der Biomasse stellen die Kohlenhydrate in Form von Cellulose, Chitin, Stärke und Saccharose. Dazu kommt das Lignin mit einem Anteil von 20 %. Fette, Öle, Proteine und weitere Naturstoffe stellen 5 %^[7,10]. Daher gilt es diese Stoffe als Rohstoffe für die Zivilisation nutzbar zu machen. Die Politik hat dies auch erkannt, wobei aktuell die Energie- und Treibstoffversorgung aus nachwachsenden Quellen im Focus stehen^[11]. Es wird versucht, den Umbruch hin zu Biokraftstoffen durch Förderprogramme voranzubringen, vor allem in Deutschland. Von dieser neuen Schwerpunktsetzung profitieren auch die Chemie, die Biotechnologie und die Gentechnik. Auch die Land- und Forstwirtschaft erhält Auftrieb, da diesen Industriezweigen als Rohstoffproduzenten eine immense Bedeutung zukommt^[12].

2.1. Biokraftstoffe

Die Biomasse fällt überwiegend in fester Form an. Für die Chemie und als Wärmelieferant kann sie in dieser Form verwendet werden, als Kraftstoffe muss sie jedoch verflüssigt werden^[1,2,5,13,14]. Daher werden große Anstrengungen unternommen flüssige Biokraftstoffe zu entwickeln. Die Kohlenhydrate haben dabei das größte Potential. In Abb. 2.1 sind Wege zur Herstellung von Biokraftstoffen dargestellt^[8,15].

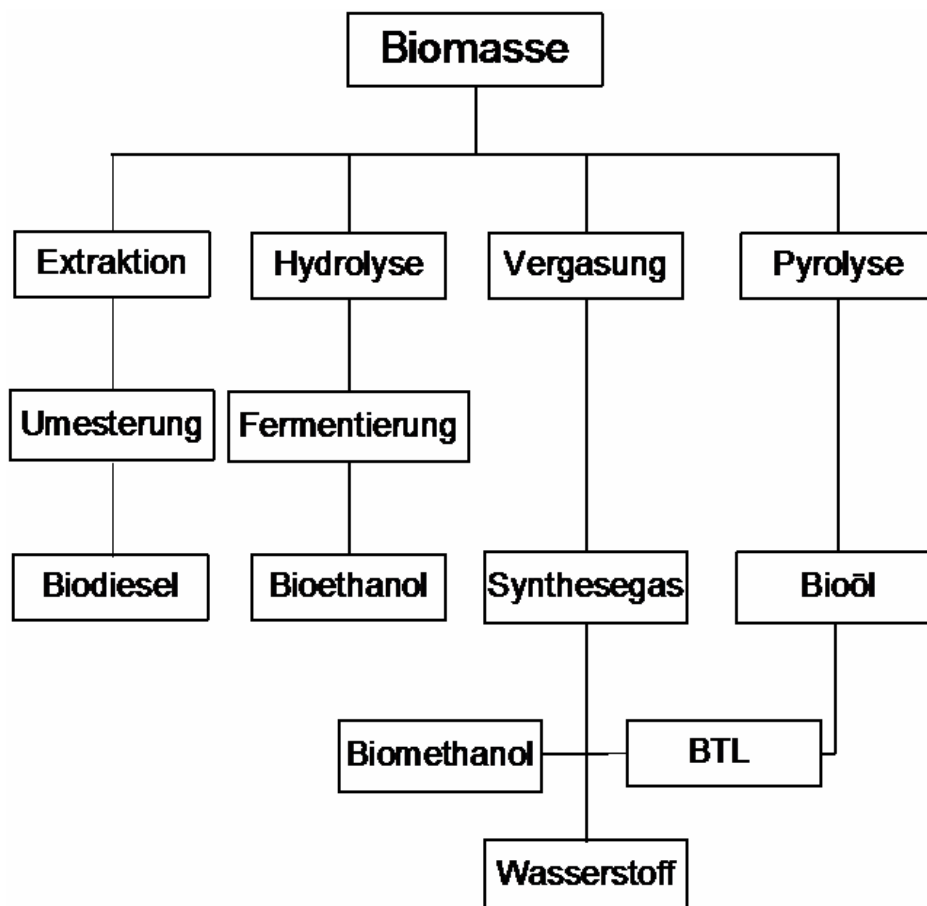


Abb. 2.1. Biokraftstoffe aus Biomasse (Grafik in Anlehnung an Ref. 8)

Bereits eingeführt und verwendet werden der Biodiesel und das Bioethanol. Sie wurden schon von Rudolf Diesel und Nikolaus August Otto in deren ersten Motoren als Kraftstoffe eingesetzt. Mengenmäßig übertrifft die Produktion des Bioethanols die des Biodiesels um ein vielfaches^[9,16].

Der Fettsäuremethylester oder auch als Biodiesel bekannt, wird durch basenkatalysierte Umesterung von pflanzlichen Ölen mit Methanol gewonnen (Abb. 2.2).

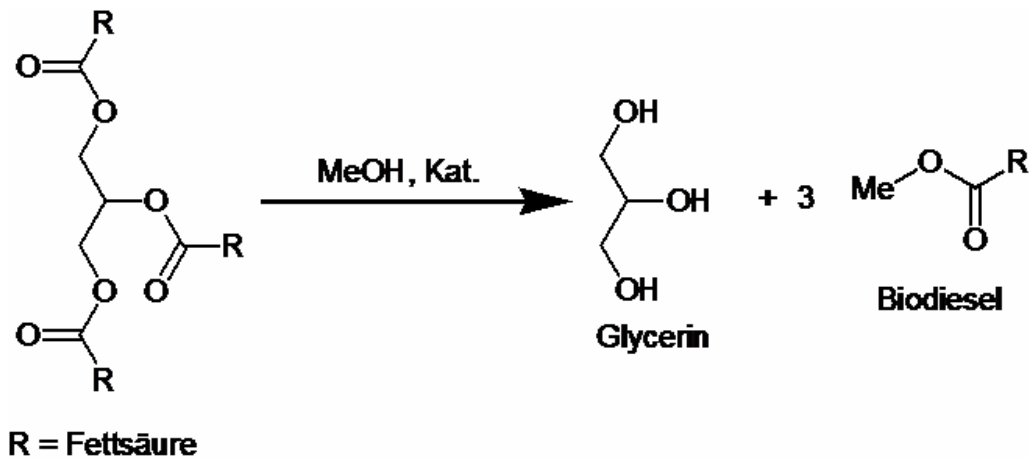


Abb. 2.2. Herstellung von Biodiesel (Grafik in Anlehnung an Ref. 9)

Erste großtechnische Anlagen für Biodiesel sind schon in Betrieb. Dabei fallen als Nebenprodukt großen Mengen an Glycerin an, das seinerseits als Rohstoff eingesetzt werden kann. Ausgangsstoffe für die Biodieselherstellung sind Raps, Soja und Palmöle. Aktuell werden dem herkömmlichen Diesel schon bis 15 % Biodiesel beigemischt, da er im Motor sehr ähnliche Eigenschaften hat wie der erdölbasierte Diesel. Er wirkt im Motor sogar als Schmiermittel, jedoch bereitet sein hoher Zündpunkt Autos mit Diesel-Partikelfiltern Probleme. Zudem greift er Gummidichtungen und Rohrleitungen an und wirkt korrodierend^[9,17].

Der größte Teil des Bioethanols wird heute durch alkoholische Gärung von stärkehaltigen Pflanzen und Ackerfrüchten hergestellt (Abb. 2.3). Die benötigten Monosaccharide Glucose und Fructose können durch Hydrolyse der pflanzlichen Stärke direkt gewonnen und fermentiert werden^[9,18].



Abb. 2.3. Ethanolische Gärung zur Bioethanolherstellung (Grafik in Anlehnung an Ref. 9)

Die bisherigen Verfahren dienen der Herstellung von Biokraftstoffen der 1. Generation. Die Rohstoffe für diese Verfahren werden auch zur Lebensmittelproduktion eingesetzt, weshalb

man die Produktion von solchen Biokraftstoffen als politisch unververtretbar einschätzen könnte, was in der so genannten „Tank-Teller-Diskussion“ gipfelte ^[12,19,20].

Um dieser Konkurrenz zu entgehen, werden verstärkt Verfahren zur Herstellung von Biokraftstoffen der 2. Generation vorangetrieben, deren Ressourcen nicht für die Nahrungsgewinnung dienen. Interessant sind lignocellulosehaltige Rohstoffe wie Holz, Stroh und Gras, aber auch Altpapier und Zellstoff. Diese bestehen aus einem polymeren Zuckergerüst aus Cellulosen und Hemicellulosen sowie aus Lignin, das als Binder wirkt. Die direkte Fermentation dieser Rohstoffe zu Ethanol ist nicht möglich, so dass sie vorbehandelt werden müssen (Abb. 2.4). Erst müssen sie mechanisch zerkleinert werden. Dann folgen die Schritte der enzymatischen Hydrolyse und das Aufschließen der Cellulosen und Hemicellulosen zu den Monosacchariden ^[9,21-23].

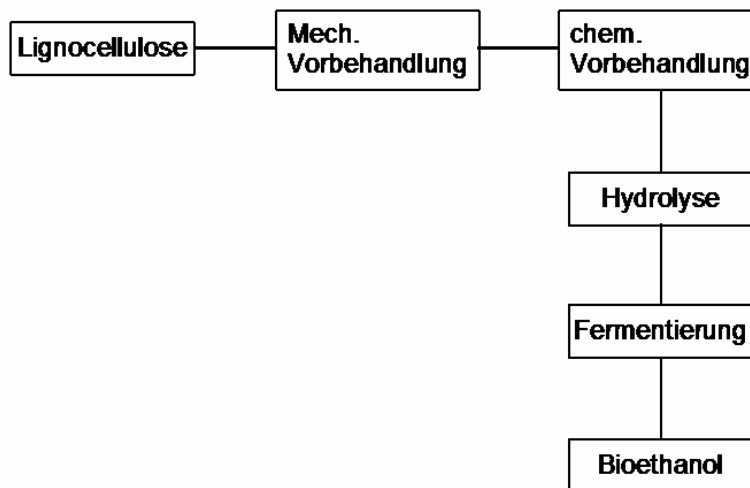


Abb. 2.4. Schema der Bioethanolherstellung aus Lignocellulose (entnommen aus Ref. 24)

Der Prozess zum Ethanol kann stufenweise (Separate Hydrolysis and Fermentation, SHF) oder gleichzeitig (Simultaneous Saccharification and Fermentation, SSF) durchgeführt werden. Das SSF-Verfahren ist wirtschaftlicher und verbreiteter. Die durch die Hydrolyse gewonnenen Monosaccharide können dann zu Bioethanol fermentiert werden ^[21,23-25]. Das anfallende Lignin kann als Festbrennstoff in Kraftwärmekopplungskraftwerken eingesetzt werden. Es kann auch als Energiequelle bei der Herstellung des Bioethanols verwertet werden, da viel Energie für die Destillation des Ethanols aus der Fermentationslösung benötigt wird ^[26,27]. Neben dem Ethanol ist auch Biobutanol verfügbar, das durch Fermentation von Hexosen und hydrolysierte Cellulose und Lignocellulose gewonnen werden kann. Gegenüber dem Ethanol hat Butanol die Vorteile eines höheren Brennwertes, geringerer Wasserlöslichkeit und perfekter Mischbarkeit mit Benzin ^[9,26-28].

Weitere Biokraftstoffe sind die so genannten BTL-Fuels (Bio-Mass to Liquid) in Abb. 2.5. Sie stellen eine große Klasse von Kraftstoffen dar, die durch verschiedene Pyrolyseverfahren aus Biomasse zugänglich sind, zum Beispiel durch die heterogen katalysierte Pyrolyse bei 400 °C zu einem Bioöl. Dieses kann ähnlich dem Erdöl destilliert und mit den üblichen Methoden der Erdöldestillation veredelt werden^[8,29,30].

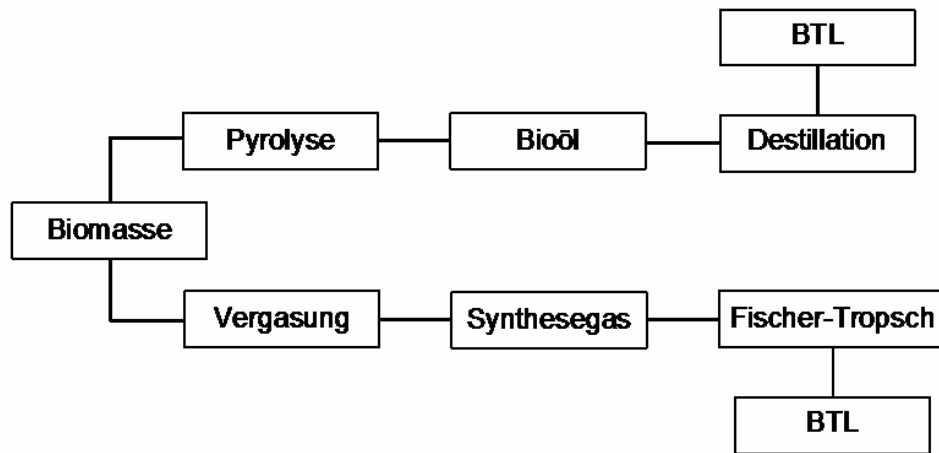


Abb. 2.5. Herstellung von BTL-Fuels (Grafik in Anlehnung an Ref. 5)

Eine Alternative ist die Vergasung der Biomasse bei Temperaturen von 800-1000 °C zu Synthesegas (Bio-SNG, Abb. 2.6). Aus Bio-SNG können Fischer-Tropsch-Diesel hergestellt werden, die den heutigen Kraftstoffen entsprechen, sodass keine neuen Motoren entwickelt werden müssen. Das Bio-SNG lässt sich auch zu Biomethanol umsetzen, das ebenfalls als Kraftstoff eingesetzt werden kann. Noch interessanter als Methanol ist der Dimethylether, der als Flüssiggas eingesetzt werden kann. Von den BTL-Kraftstoffen genießen die Fischer-Tropsch-Diesel die höchste Akzeptanz. Das Bio-SNG erlaubt neben der Kraftstoffversorgung auch eine stoffliche Nutzung der Biomasse, da somit ein Zugang zur breit gefächerten und bestens etablierten Synthesegaschemie geschaffen wird^[8,9,27,32-34].

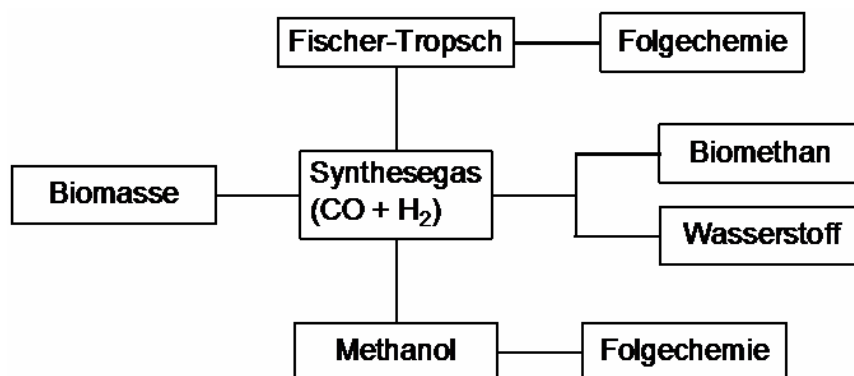



Abb. 2.6. Synthesegaschemie (Bio-SNG) (Grafik in Anlehnung an Ref. 33)



Ein weiterer wichtiger Rohstoff aus der Biomasse ist Biogas, hier vor allem das Biomethan, das neben dem Einsatz als Kraftstoff auch als Brennstoff für die Wärmeerzeugung eingesetzt werden kann. Das Biomethan wird durch anaerobe Gärung aus Biomasse gewonnen. Der große Vorteil dieser Methode besteht darin, dass auch feuchte oder in Wasser gelöste Biomasse verarbeitet werden kann. Dadurch werden sogar Abwasserströme für die Energiegewinnung interessant. Der Prozess lässt sich äußerst flexibel gestalten, sodass nahezu die gesamte Biomasse für diesen Prozess geeignet ist. Für das Biomethan spricht auch die bereits bestehende Erdgasinfrastruktur, die die Versorgung mit dem Gas sichert^[19, 34-38].

2.2 Biochemikalien

Wie bei den Treibstoffen bietet sich die Biomasse auch als neue Rohstoffquelle der Chemie an. In Abb. 2.7 sind verschiedene Prinzipien der Petro- und Bioraffinerie gegenüber gestellt. Die Petro- und Bioraffinerie liefern sehr verschiedene Chemikalien. Die Rohstoffe der Petrochemie sind funktionsarme Kohlenwasserstoffe, die vielfältig funktionalisiert werden müssen. Die Rohstoffe der Bioraffinerie sind dagegen hoch funktionalisierte Moleküle, deren Funktionen nachträglich entfernt oder modifiziert werden müssen.

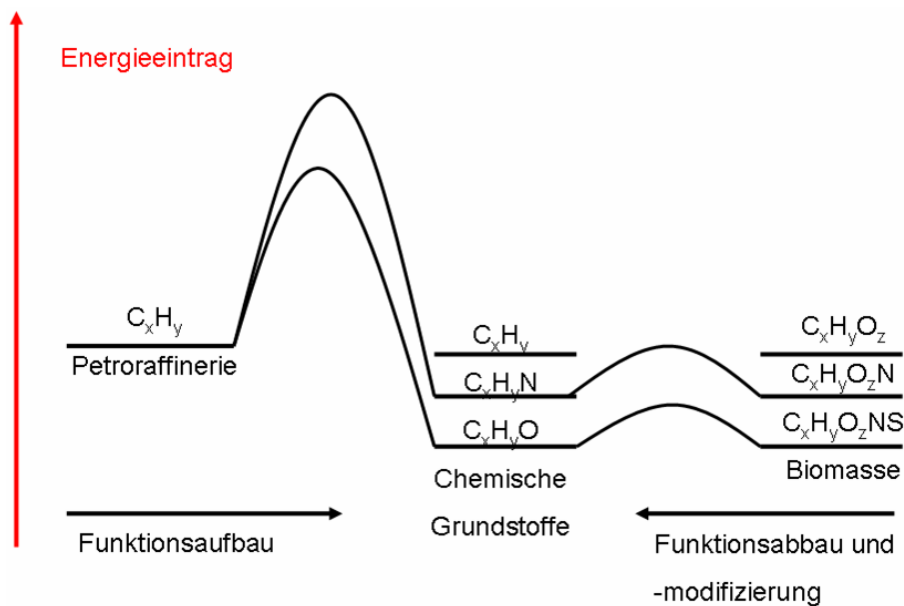


Abb. 2.7. Prinzipien der Petro- und Bioraffinerie (Grafik in Anlehnung an Ref. 39)

Schon wegen ihrer enormen Menge werden die Kohlenhydrate in der Bioraffinerie der Zukunft die wichtigste Rolle spielen. Das US Department of Energy hat das Potential der Bioraffinerie in dem im Jahr 2004 veröffentlichten Report *Top Value Added Chemicals from Biomass* bewertet^[39]. In diesem Report werden Grundchemikalien auf Basis von Kohlenhydraten vorgeschlagen, auf denen eine umfassende Chemie aufgebaut werden kann. Daneben gibt es noch andere Konzepte, eine Bioraffinerie im großen Stil aufzuziehen^[39-41].

Heute gibt es drei Ansätze, die sich in ihren Ausgangsstoffen unterscheiden. Diese haben sich entsprechend der fortschreitenden Technik entwickelt und erlauben eine gewisse Flexibilität bei den verwendeten Rohstoffen:

- Bei der Lignocellulose-Feedstock-Bioraffinerie (LCF) werden Stroh, Gras, Holz und Papierabfälle in chemische Grundstoffe umgewandelt. Wichtige Produkte dieser Umwandlungen sind Furfural und seine Folgeprodukte sowie Lävulinsäure.

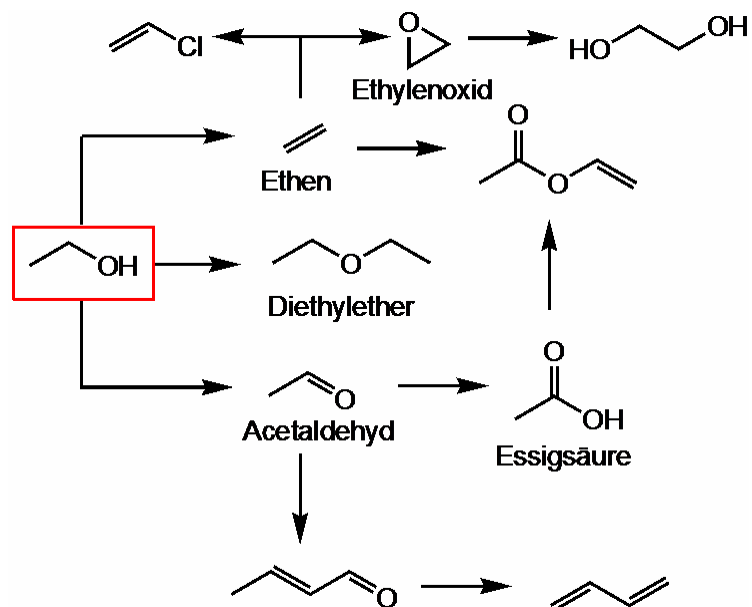
- Bei der Getreide-Ganzpflanzen-Bioraffinerie werden Roggen, Weizen und Mais in Stärke und deren Folgeprodukte umgewandelt.
- Zunehmend setzt sich das Zwei-Plattform-Konzept durch. Es sieht vor, die Kohlenhydrate als mengenmäßig größte Biomasse erstens der Zuckerplattform zuzuführen und sie zweitens auch für die Synthesegasherstellung zu verwenden. Mit diesem Konzept soll die ganze Biomasse nutzbar gemacht werden, unabhängig von ihrem Aufbau und Wassergehalt. Das Synthesegas ist wie bereits angesprochen nicht nur für die Kraftstoffproduktion wichtig, sondern erlaubt über die bestens bekannte Methanolfolgechemie die Produktion einer Vielzahl von Chemierohstoffen^[42-45].

Die Produkte der Bioraffinerie lassen sich in zwei Gruppen aufteilen^[46-48]:

- Drop-Ins sind Produkte die auch aus dem Erdöl wirtschaftlich herstellbar sind.
- Add-Ons sind Stoffe, die aus der Bioraffinerie wirtschaftlicher herstellbar sind.

Der wichtigste Baustein aus der Bioraffinerie ist das Bioethanol. Das Bioethanol ist neben der Rolle als Kraftstoff eine wichtige Basis für eine Vielzahl von chemischen Grundstoffen (Abb. 2.8). Zudem kann mit dem Mobil-Verfahren das Bioethanol der BTX-Aromatenchemie und der Olefinchemie zugeführt werden, und mit dem Lebedew-Verfahren wird der Zugang zur Butadienchemie aus Ethanol möglich^[16,49-50].

Abb. 2.8. Ethanolfolgechemie (Grafik in Anlehnung an Ref. 49)



Das einfachste Produkt aus dem Bioethanol ist das durch Dehydratisieren herstellbare Bioethen, eines der wichtigsten Zwischenprodukte der chemischen Industrie. Das Ethen wiederum kann zu den verschiedensten Produkten umgewandelt werden, wie Ethylenoxid und verschiedene Polymere. Aus dem Ethanol selbst können Stoffe wie Essigsäure und Diethylether hergestellt werden. Wegen des hohen Ethanolpreises und des hohen

Energieeintrags für die Dehydratisierung ist das Bioethen zurzeit jedoch noch unwirtschaftlich. Sollte dem Bioethanol der Durchbruch als Kraftstoff gelingen, wird auch der Prozess zum Bioethen aus Bioethanol an Bedeutung gewinnen^[16,18,42,51].

Auch Glycerin, ein Nebenprodukt des Biodiesels, ist in großen Mengen verfügbar. Es ist eine weitere Plattformchemikalie der Bioraffinerie mit einer umfangreichen Folgechemie (Abb. 2.9). Diese ist sehr vielfältig. Das 1,3-Propandiol und das Glycidol haben das größte Potential. Beide stellen Add-Ons dar, da deren Herstellung aus der Petroraffinerie deutlich teurer ist^[15,41,47,48,51,52].

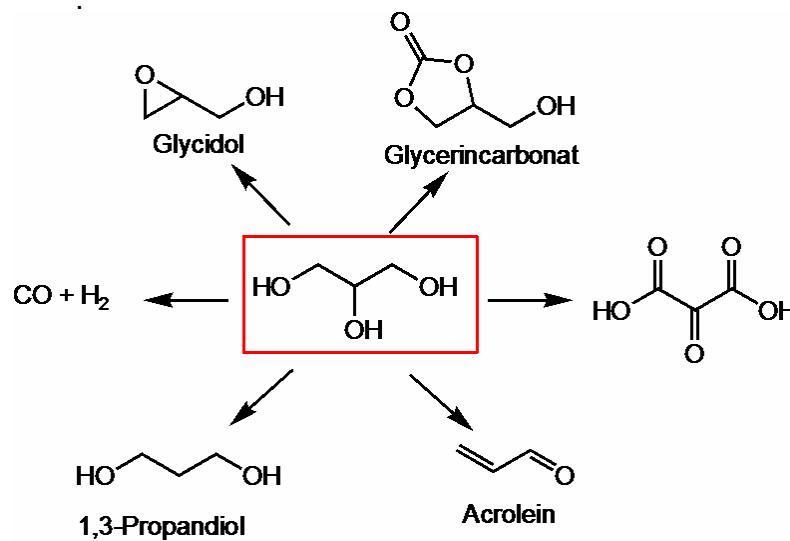


Abb. 2.9. Glycerinfolgechemie (Grafik in Anlehnung an Ref.15)

Ein weiteres, viel versprechendes Produkt der Bioraffinerie ist das 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). Diese Verbindung kann durch eine säurekatalysierte Dehydratisierung von Pentosen und Hexosen hergestellt werden, vor allem aus der Fructose. Zurzeit werden wirtschaftlichere Verfahren zur HMF-Herstellung erforscht, die Aufreinigung und Isolierung zum Endprodukt bereitet aktuell die größten Probleme. Elemente der Folgechemie des HMF sind in Abb. 2.10 dargestellt.

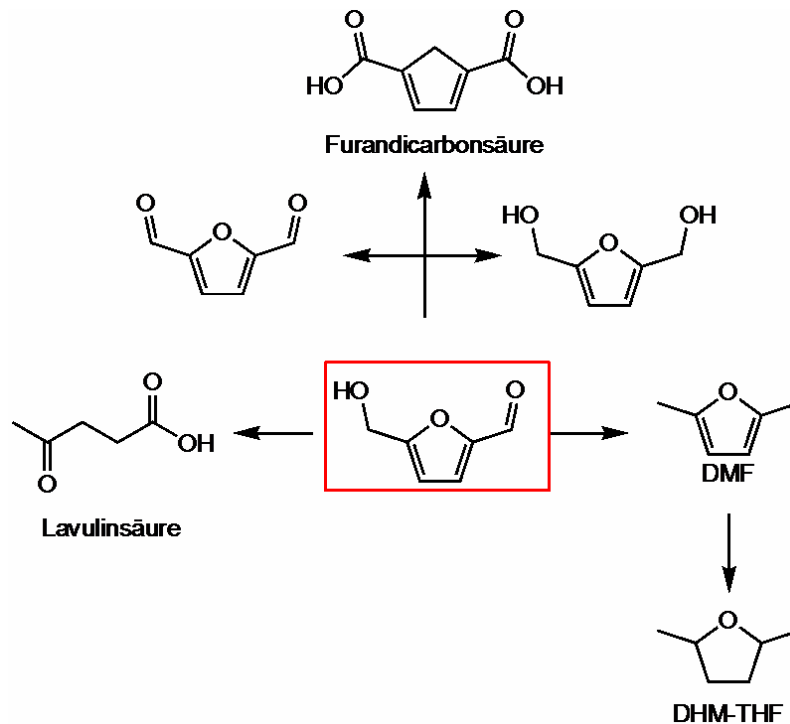


Abb. 2.10. Folgechemie des HMF (Grafik in Anlehnung an Ref.53)

Auch der Furandicarbonsäure (FDA) wird ein großes Potential zugesprochen. Sie kann mit Diaminen zu Polyamiden und mit Ethylenglycol zum Bio-PET umgesetzt werden, woraus sich eine breite Einsetzbarkeit der Furandicarbonsäure ergibt. Die FDA gilt als das biologische Pendant zur Terephthalsäure. Auch von der Lävulinsäure, die aus dem HMF hergestellt werden kann, geht eine große Folgechemie aus. Das DMF und dessen hydrierte Form, das DHM-THF, gelten als potentielle Biokraftstoffe, da sie in ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten den heutigen Benzin- und Dieselkraftstoffen ähneln. Das DMF entspricht dem Benzin und das DHM-THF dem Diesel^[53-56].

Die Milchsäure hat ebenfalls großes Potential. Sie wird durch Fermentation der Glucose hergestellt und ist damit in großen Mengen verfügbar (Abb. 2.11). Aus der Milchsäure lassen sich viele Grundchemikalien herstellen. Sie kann zudem zur Polymilchsäure (PLA) polymerisiert werden. Daneben kann die Milchsäure zur Acrylsäure dehydratisiert oder auch zum 1,2-Propandiol umgesetzt werden^[57-59].

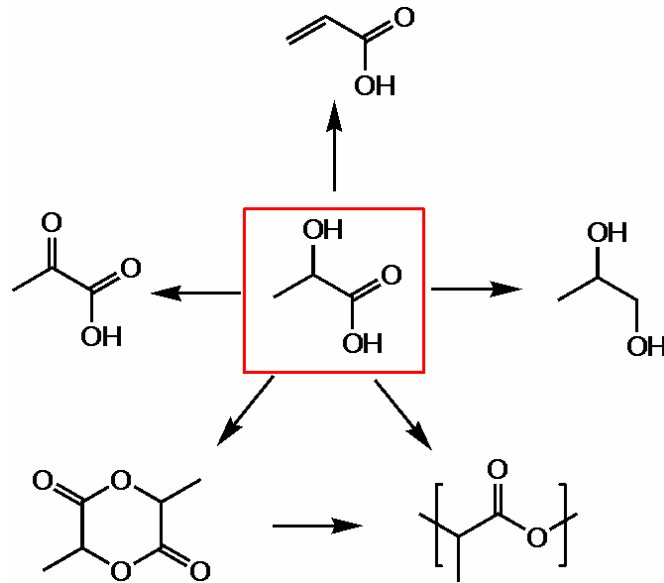


Abb. 2.11. Baukasten der Milchsäurechemie (Grafik in Anlehnung an Ref. 57)

Der wichtigste Rohstoff aus den Kohlenhydraten ist die Glucose, der insofern eine zentrale Stellung zukommt. Leider erweist sie sich für eine gezielte Chemie als zu hoch funktionalisiert. Daher wird sie meistens zu kleineren Produkten fermentiert. Durch Oxidationen und Reduktionen lässt sie sich aber auch direkt der Wertschöpfungskette zuführen. Es gibt viele Oxidationsverbindungen der Glucose (Abb. 2.12), von denen die Glucon-, die Glucuron- und die Glucarsäure die wichtigsten sind. Insbesondere das durch zweifache Dehydratisierung der Glucarsäure zugängliche Glucarodilacton, das Schlüsselmolekül dieser Arbeit, ist äußerst viel versprechend. Die verringerte Funktionalisierung erlaubt eine gezielte Chemie, wie in dieser Arbeit vorgestellt wird^[54,57].

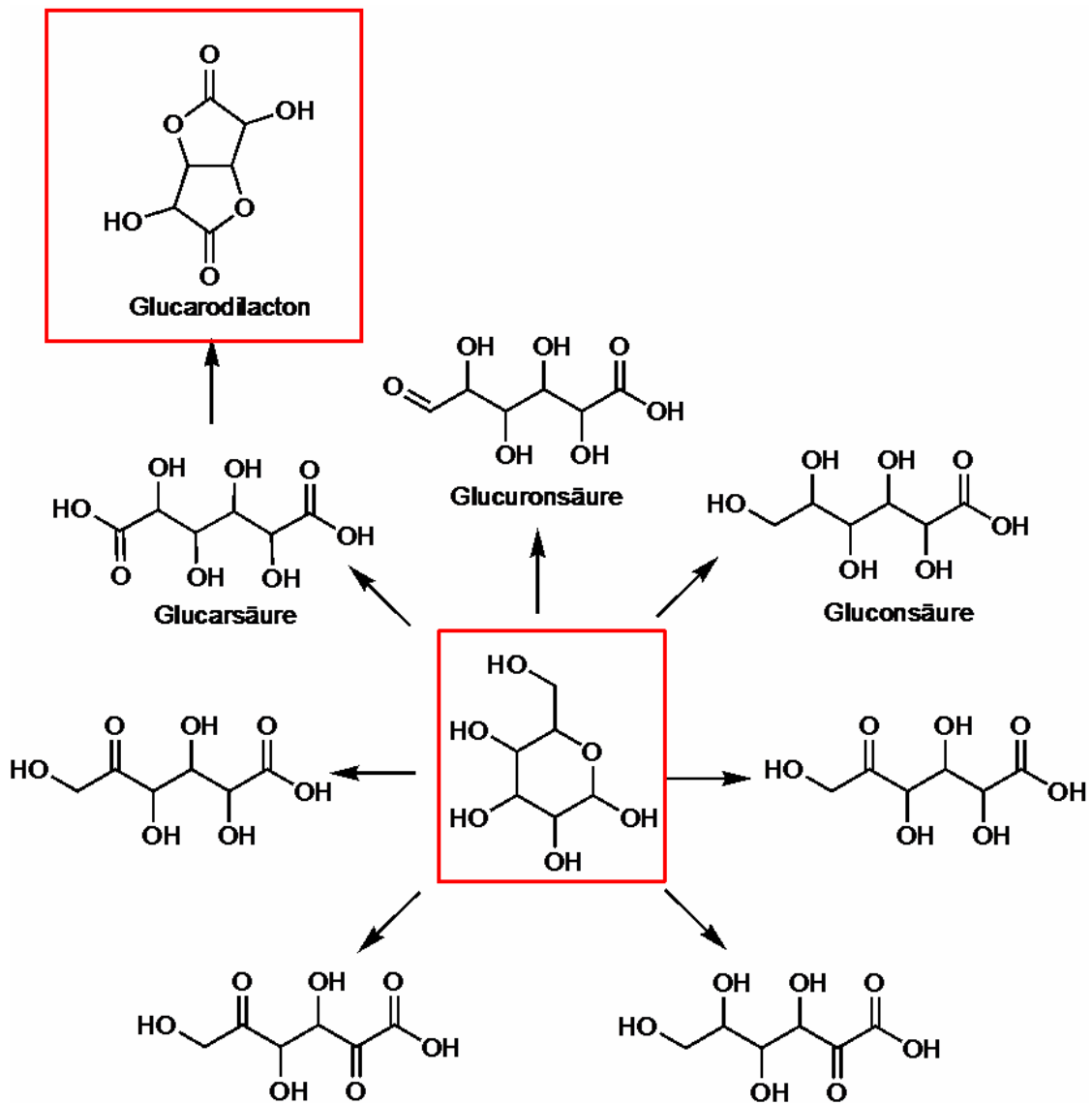


Abb. 2.12. Oxidationsprodukte der Glucose (Grafik in Anlehnung an Ref. 57)

Die reduzierte Form der Glucose ist das Sorbitol, ein Polyol. Für eine selektive Chemie ist die Verbindung leider zu hoch funktionalisiert. Durch Dehydratisierung lassen sich Funktionen abbauen, so dass verschiedene Sorbitane und das Isosorbit zugänglich werden (Abb. 2.13). Diese werden besonders häufig zur Synthese der unterschiedlichsten Tenside eingesetzt. Der Isosorbit wird auch als Diol in der Polymersynthese eingesetzt^[54,57, 60].

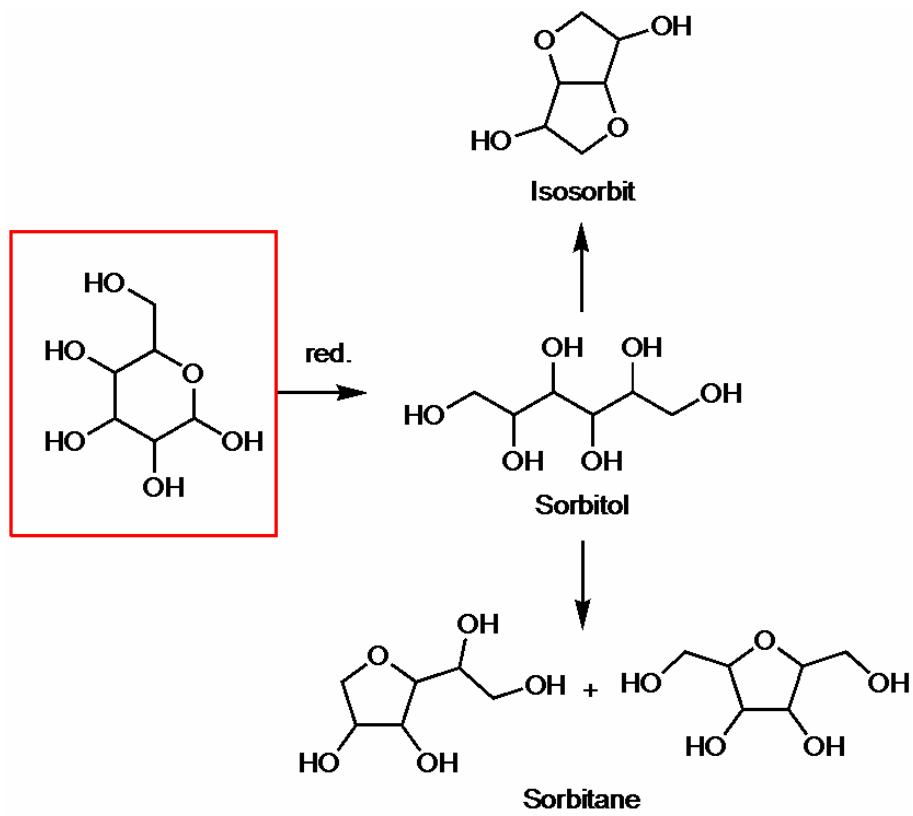


Abb. 2.13. Sorbitol und seine Derivate (Grafik in Anlehnung an Ref. 57)

3. Motivation

Die Basis dieser Arbeit ist das Glucarodilacton **1**, das von der Glucarsäure abstammt, die wiederum durch Oxidation der Glucose synthetisiert werden kann. Das Dilacton kann sehr sauber produziert werden. Wie Abb. 3.1 zeigt, ist es mit je zwei Lacton- und Hydroxyfunktionen tetrafunktionell. Nach der Öffnung der Ringe, wobei zwei weitere Hydroxyfunktionen frei werden, ist es sogar hexafunktionell. Treffender bezeichnet ist das Glucarodilacton somit *dreifach bifunktionell*.

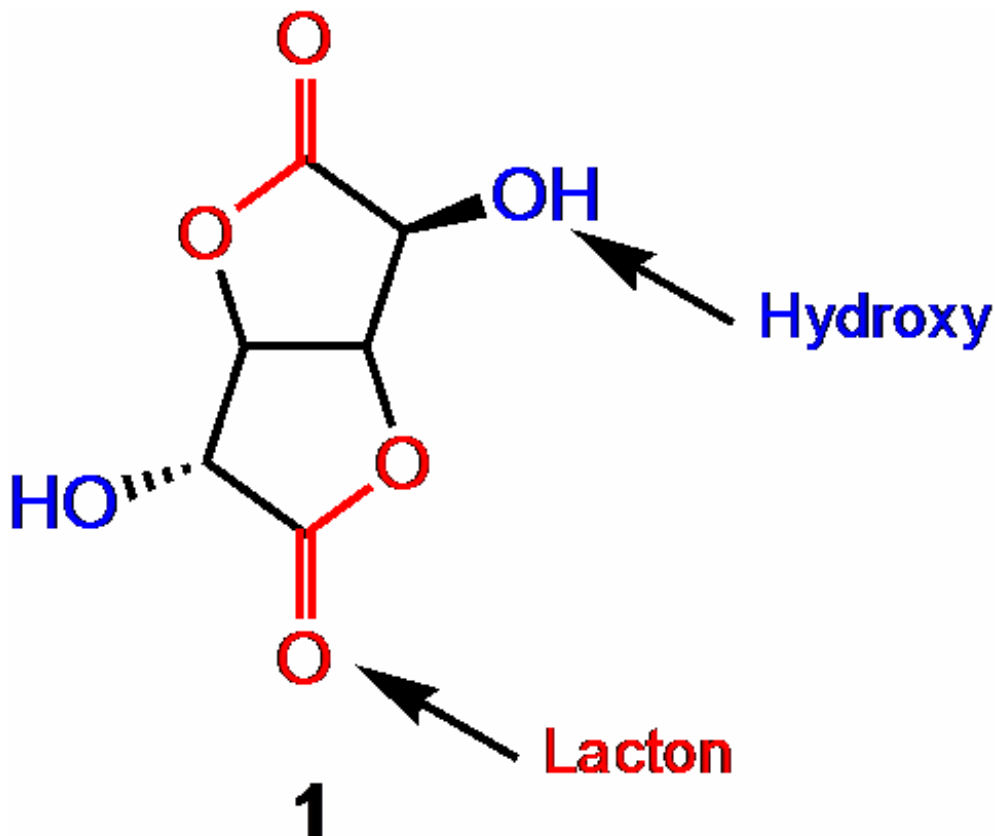


Abb. 3.1. Glucaro-2,5-dilacton

Im Folgenden werden die Arsäuren und das Dilacton **1** besprochen.

3.1. Zuckersäuren

Zuckersäuren entstehen bei der Oxidation von Aldosen, vor allem die Säuren in Abb. 3.2.

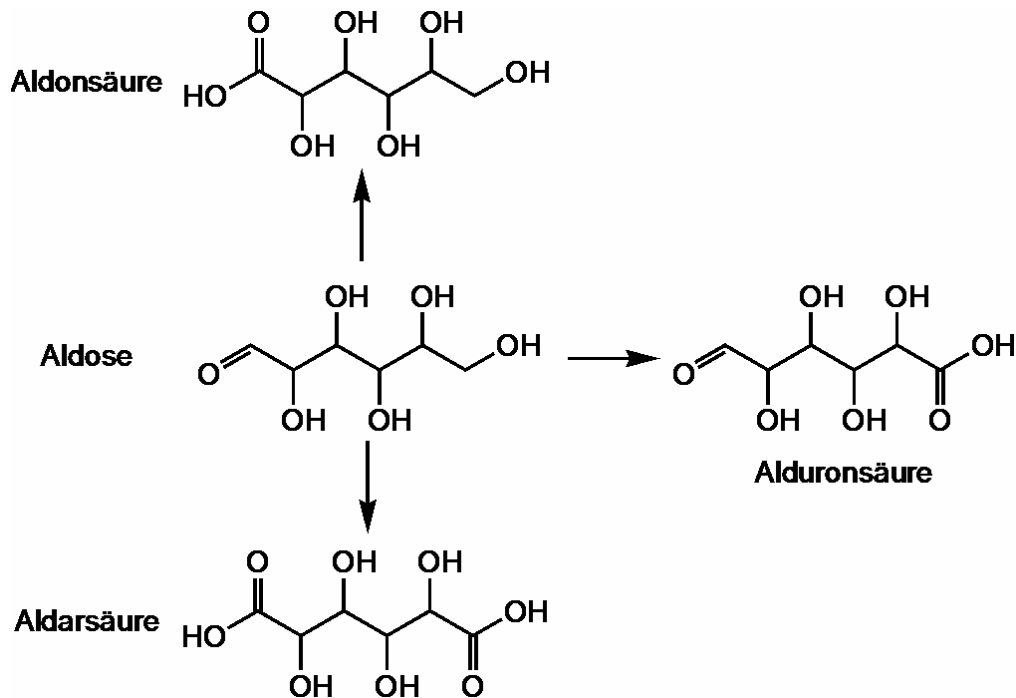


Abb. 3.2. Zuckersäuren

Am einfachsten zugänglich sind die Aldonsäuren, bei diesen wird die Aldehydfunktion von Zuckern oxidiert. Die Oxidation kann durch Halogene in Wasser, eine heterogen katalysierte Oxidation mit Sauerstoff oder enzymatisch erfolgen. Die nächsthöher oxidierten Zuckersäuren sind die Alduronsäuren. Diese tragen immer noch die Aldehydfunktion am C1, die primäre Hydroxyfunktion am C6 ist aber oxidiert. Chemisch sind die Uronsäuren nur umständlich herstellbar, da vor der Oxidation der primären Hydroxyfunktion die Aldehydfunktion geschützt werden muss. In der Natur kommen sie aber in Form von Pektin und anderen Polyglucuroniden vor, aus denen sie leicht durch Hydrolyse gewonnen werden können. Die Aldarsäuren, bei denen sowohl die Aldehyd- (C1) als auch die primäre Hydroxyfunktion (C6) oxidiert sind, können nur durch starke Oxidationsmitteln wie konzentrierte Salpetersäure synthetisiert werden^[61-65].

3.2. Aktivierte Ester

Zuckersäureester zeichnen sich durch ihre extreme Reaktivität gegenüber Aminen aus. Vor allem können sie schon bei Raumtemperatur in wenigen Stunden ohne Katalyse vollständig aminolysiert werden (Abb. 3.3). Normale Ester lassen sich dagegen erst bei Temperaturen über 200 °C aminolysieren. Die vielen Hydroxyfunktionen wirken offenbar autokatalytisch. Der Vergleich in Abb. 3.4 macht die Sonderstellung der Zuckerester augenfällig.

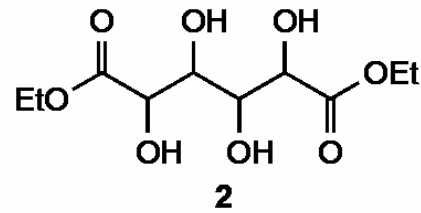


Abb. 3.3. Aminolyse des Schleimsäuredimethylesters **2** in Ethanol bei 30 °C (Grafik entnommen aus Ref. 66)

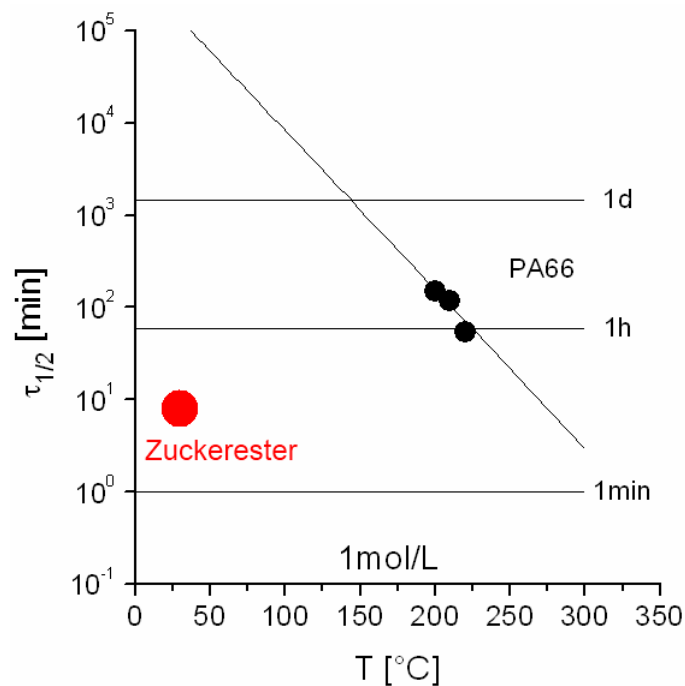
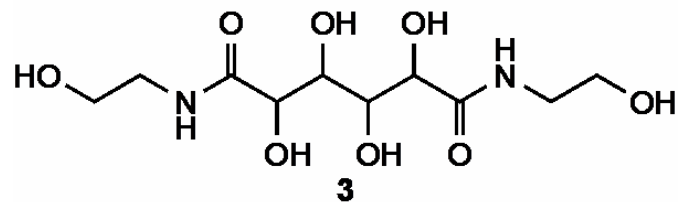
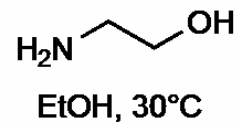


Abb. 3.4. Halbwertszeiten einer Modellaminolyse eines Zuckersäureesters und der Herstellung von PA66 (Grafik entnommen aus Ref. 66)

Wegen ihrer schnellen Aminolyse in alkoholischen Lösemitteln werden die Zuckersäureester zu den aktivierten Estern gezählt. Weitere aktivierte Ester sind solche mit phenolischen Alkoholen. Diese reagieren ähnlich schnell, allerdings in polar-aprotischen Lösemitteln (Abb. 3.5). Bei diesen wirkt die Alkoholkomponente aktivierend. Die phenolischen Ester haben aber einige entscheidende Nachteile, da während der Aminolyse giftige Phenole abgespalten werden und die Reaktionen zudem in teuren und teilweise toxischen Lösemitteln wie DMSO oder NMP durchgeführt werden müssen^[67-70].

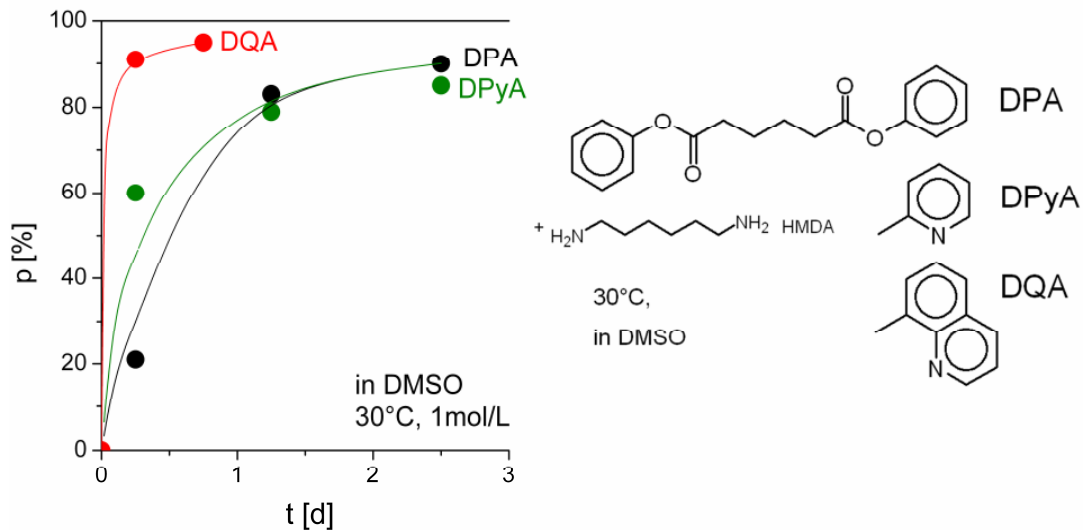


Abb. 3.5. Aminolyse von aromatischen Estern in DMSO (Grafik entnommen aus Ref. 67)

3.3. Aminolyse der Zuckerester

Die Aminolyse der Zuckerester und -lactone und mögliche Einflussparameter auf deren Geschwindigkeit wurden in einer dieser Arbeit vorangegangenen Dissertation umfassend erforscht^[66]. Als wichtige Einflussparameter auf die Kinetik der Aminolyse wurden die Temperatur und das Lösemittel identifiziert (Abb. 3.6). Auch die Aminkomponente beeinflusst die Reaktion enorm (Abb. 3.7)^[66].

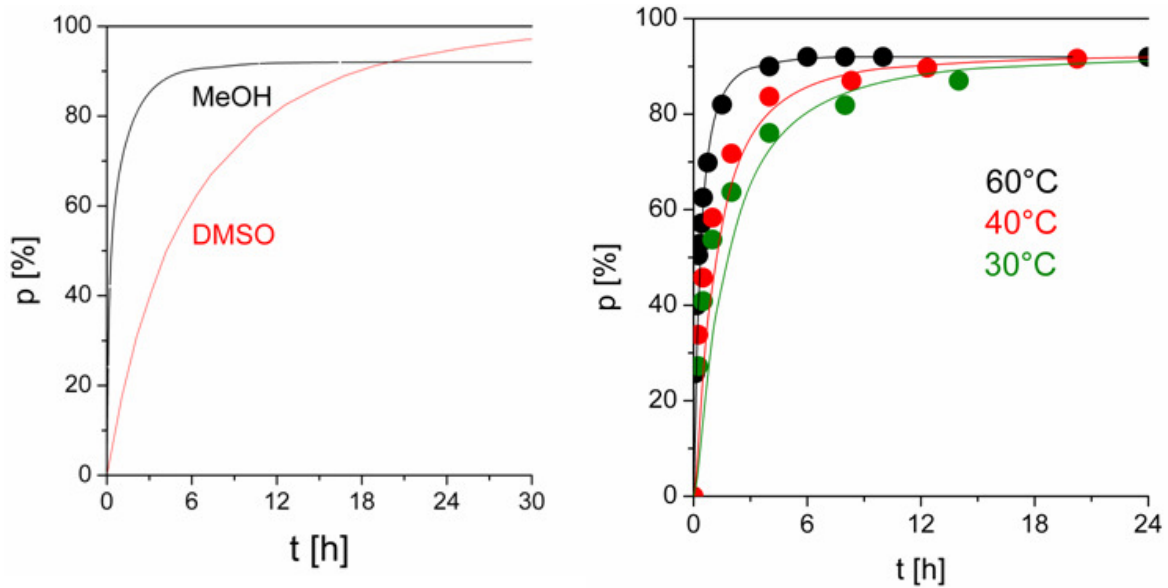


Abb. 3.6. Einfluss des Lösemittels und der Temperatur auf die Aminolyse
(Grafik entnommen aus Ref. 66)

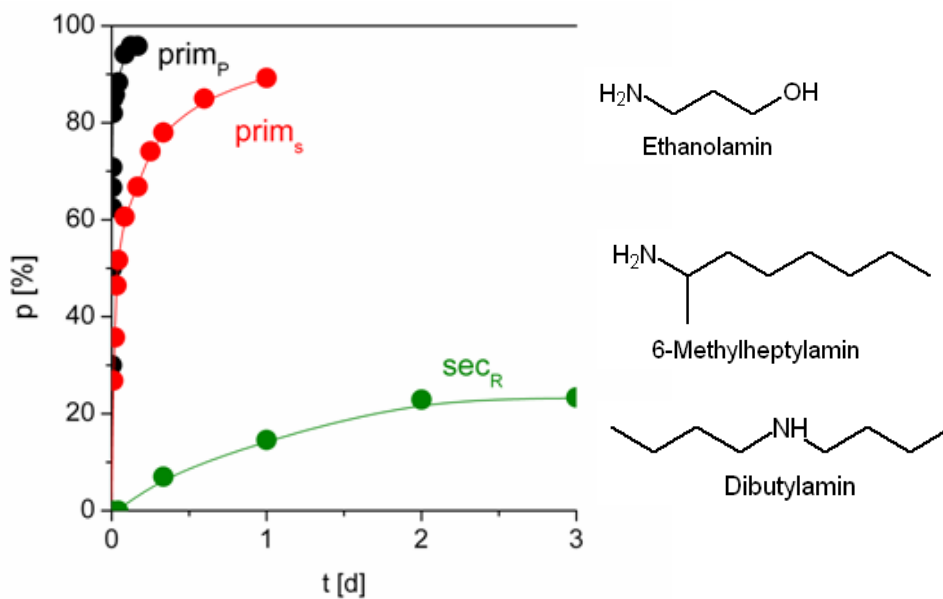


Abb. 3.7. Einfluss der Aminkomponente (Grafik entnommen aus Ref. 66)

Für mechanistische Studien der schnellen Aminolyse wurden in Ref. 66 neben den Zuckersäuren verschiedene Hydroxysäuren mit Aminen umgesetzt (Abb. 3.8). Wie man sieht, beschleunigt sich die Aminolyse mit der Zahl der Hydroxyfunktionen.

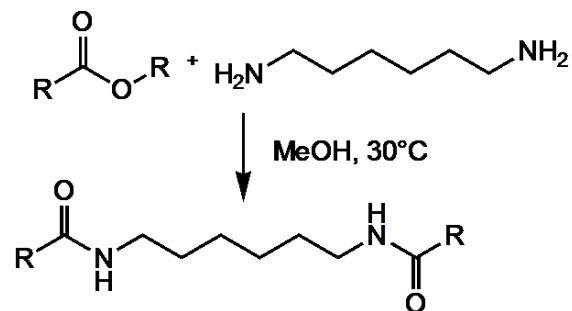


Abb. 3.8 Modellaminolyse mit unterschiedlichen Hydroxystemen

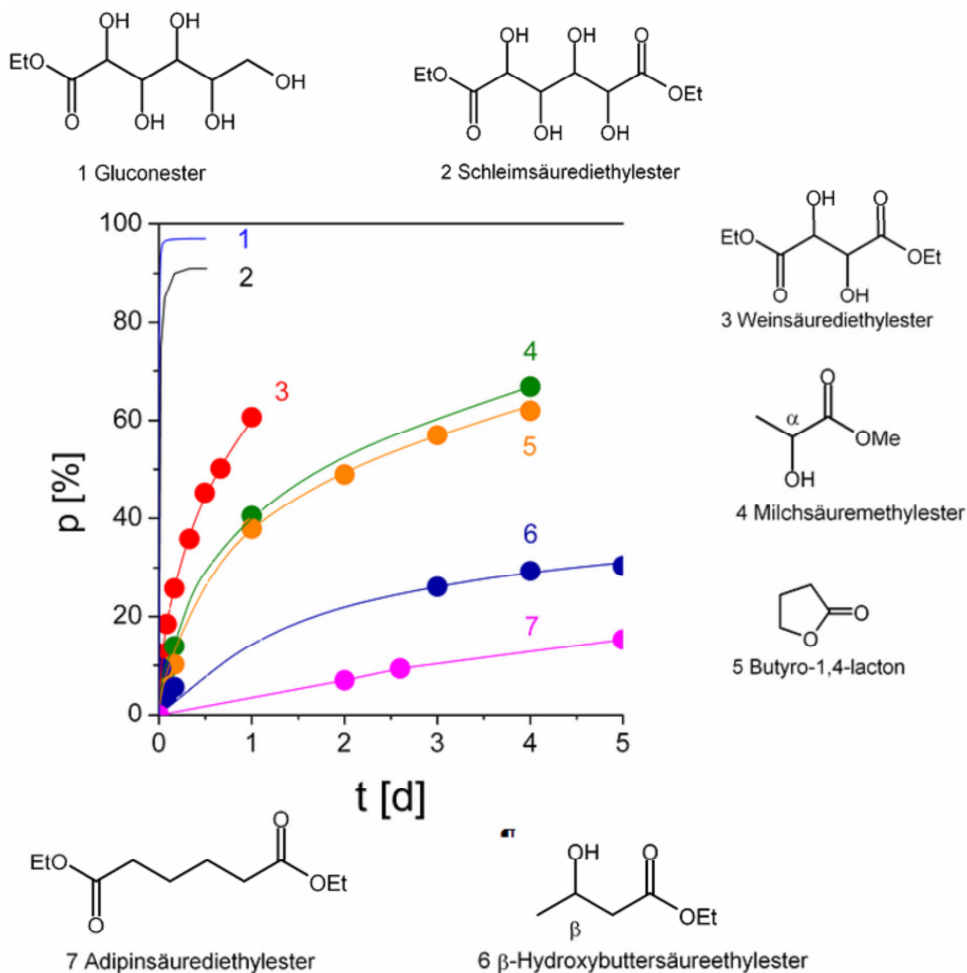


Abb. 3.9. Einfluss der Hydroxykomponente auf die Aminolyse
(Grafik entnommen aus Ref. 66)

3.4. Glucarodilacton

Das Glucaro-2,5-dilacton **1** entsteht durch zweifache Dehydratisierung des Calciumglucarats **4** oder der Glucarsäure **5**. Beide kristallisieren, für Zuckerderivate untypisch, exzellent und fallen deshalb in Reinstform an.

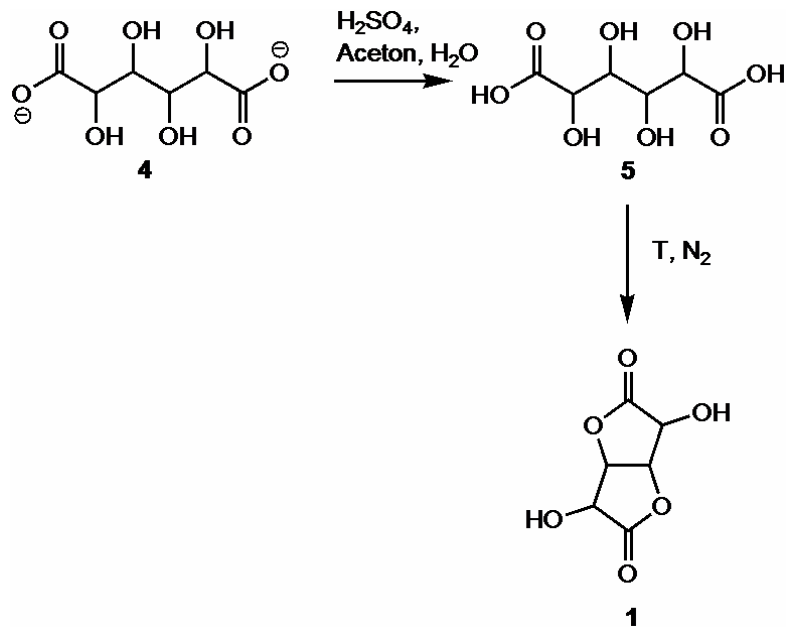


Abb. 3.10. Synthese des Glucarodilactons

Das Dilacton **1** kann aus dem Calciumglucarat **4** über die Glucarsäure (Abb. 3.9) oder auch direkt aus diesem hergestellt werden, indem es mit Schwefelsäure in einer Aceton-Wasser-Mischung umgesetzt wird. Der entstehende Sirup wird unter Inertgas erhitzt, wobei die Säure zum Dilacton **1** dehydratisiert wird.

Gemäß seiner Strukturformel in Abb. 3.1 ist das Dilacton **1** asymmetrisch, was sich auch im ^{13}C -NMR-Spektrum niederschlägt (Abb. 3.11). Zwischen 70 und 80 ppm sind vier Peaks zu sehen. Von den zwei Wasserstoffatomen an der Ringbrücke ist das eine axial und das andere äquatorial.

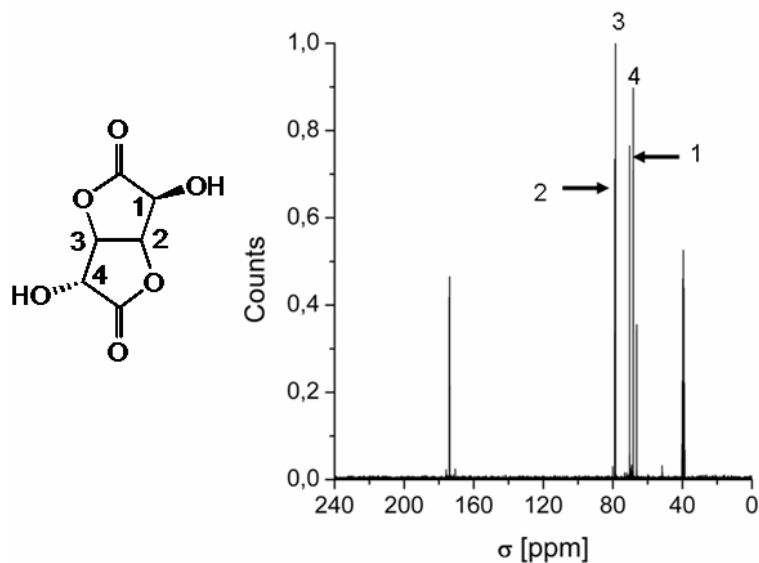


Abb. 3.11. Struktur des Dilactons **1** und sein ^{13}C -NMR-Spektrum

3.5. Aufgabenstellung

Die Zuckersäuren zeichnen sich durch ihre überaus schnelle Aminolyse aus und eignen sich dadurch als schnelle Koppler auf Basis nachwachsender Rohstoffe. Diese hohe Reaktivität ist aber auch gleichzeitig ein Nachteil, da sie für einige Anwendungen zu schnell sind. Ein weiterer Nachteil ist ihre hohe Polarität und der damit einhergehenden Quellbarkeit bei Wasserkontakt ^[66]. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit nach Möglichkeiten gesucht, die genannten Nachteile durch Derivatisierung der Zuckersäuren zu beseitigen und die Geschwindigkeit der Aminolyse zu steuern. Das Glucarodilacton zeichnet sich im Vergleich zu den anderen Zuckersäuren dadurch aus, dass es nur zwei Hydroxy- und zwei Lactonfunktionen besitzt und dadurch eine selektive Chemie erlaubt. Es wurden verschiedene Syntheserouten für Derivate des Glucarodilactons **1** entwickelt und deren Reaktivitäten bei deren Aminolyse untersucht. Dies wurde in einer zweistufigen Reaktion aufgebaut. Zuerst wurden die Hydroxyfunktionen des Dilactons **1** in Ester, Urethane und Ether umgewandelt, die Lactonfunktionen sollten dabei intakt bleiben. Die erhaltenen Derivate wurden umfassend charakterisiert und deren Eigenschaften untersucht. In der zweiten Stufe wurden die noch intakten Lactonfunktionen idealerweise unter Erhalt der Hydroxyderivatisierung aminolysiert. Die Kinetik der Aminolyse der Derivate wurde umfassend in Abhängigkeit der Substituenten und des Lösemittels untersucht. Des Weiteren wurde auch die Stabilität der Hydroxysubstitutionen während der Aminolyse untersucht, unter welchen Bedingungen bleiben die Hydroxyderivate intakt und unter welchen

Bedingungen werden die Substituenten abgespalten. In Abb. 3.13 ist das Vorgehen schematisch dargestellt.

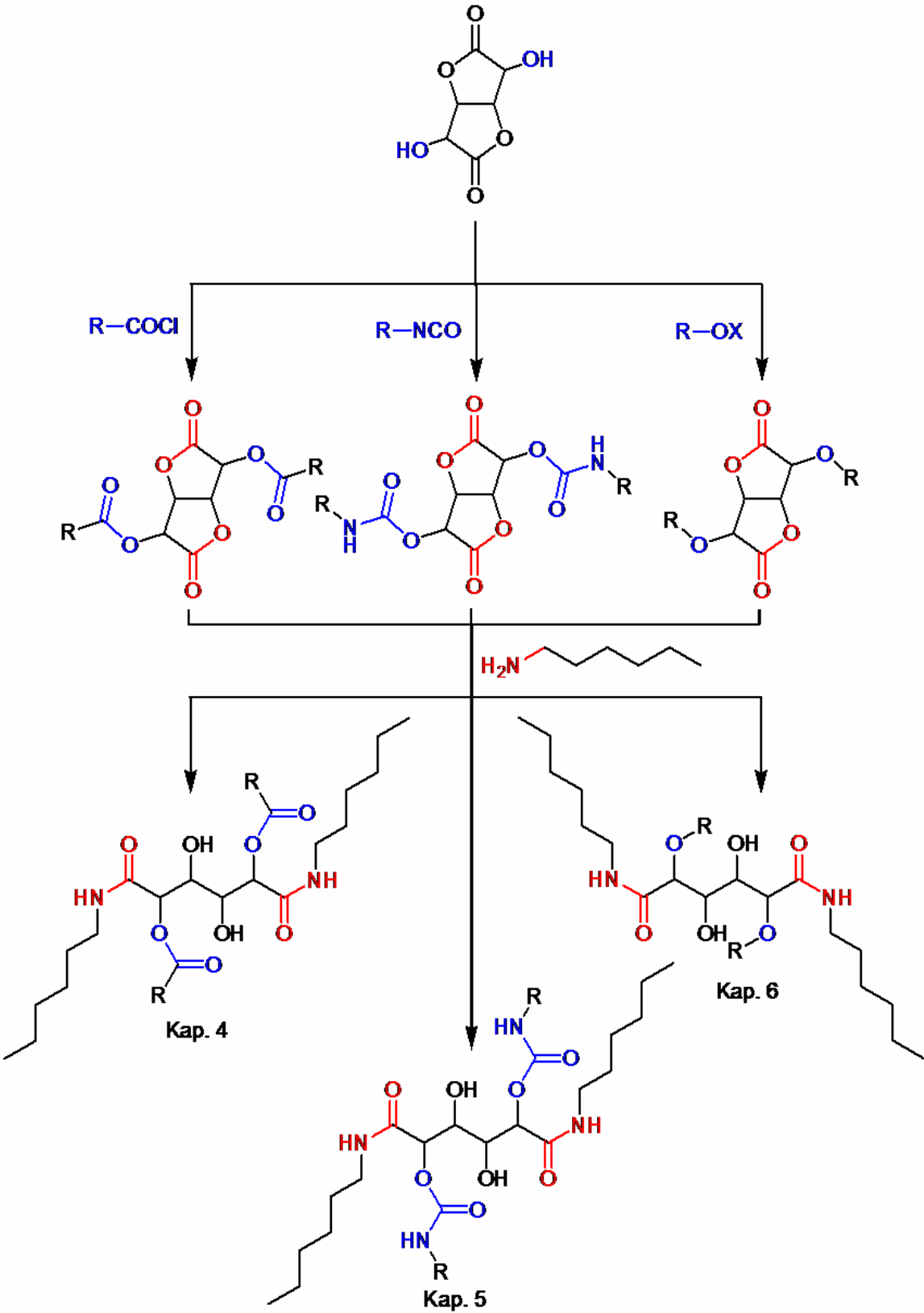


Abb. 3.13. Synthese und Aminolyse der Derivaten des Dilactons 1

In Abb. 3.13 ist zu sehen, dass die Endprodukte nach den Reaktionen an den zwei Hydroxyfunktionen des Dilactons sowie der Aminolyse an den beiden Lactonfunktionen noch zwei freie Hydroxyfunktionen tragen. Daher lässt sich das Dilacton auch als *doppelt trifunktionell* einzustufen. Die Reaktionen an diesen beiden Hydroxyfunktionen wurden in dieser Arbeit aber nicht weiter erforscht.

Neben den oben beschriebenen Derivaten wurden die Hydroxyfunktionen des Dilactons **1** als Startpunkt für Polykondensate mit Lactid und Caprolacton genutzt. Die hergestellten Kondensate wurden untersucht und auch hier wurde der Ansatz verfolgt, die noch intakten Lactonfunktionen des Dilactons mit Diaminen umzusetzen, um so letztendlich zu Kammpolymeren zu gelangen. Auch wurde untersucht, unter welchen Bedingungen dieses Ziel erreicht werden konnte. Exemplarisch ist dieser Ansatz in Abb. 3.14 am Beispiel des Caprolactons gezeigt.

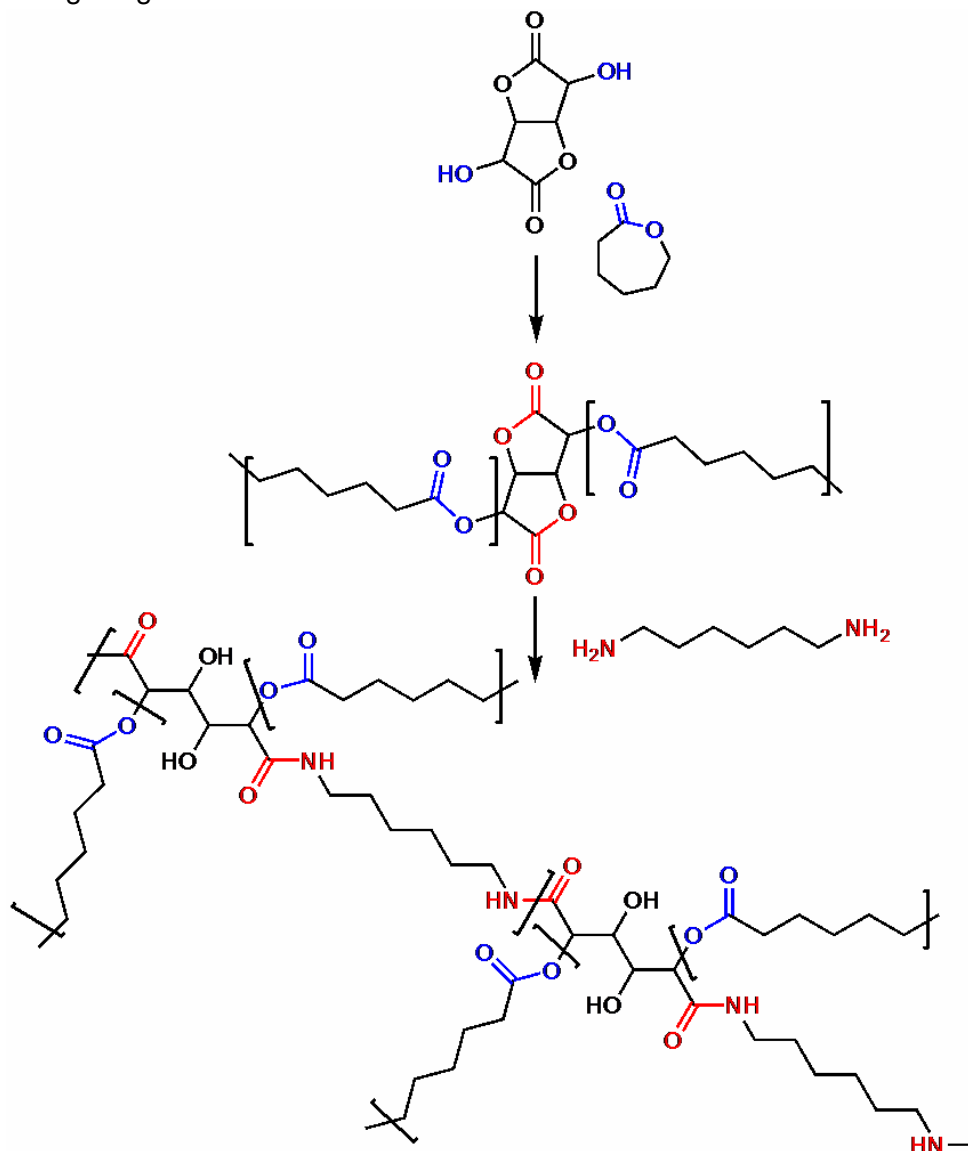


Abb. 3.14. Polykondensation des Dilactons mit Caprolacton und anschließender Aminolyse

4. Ester

Zunächst wurden die beiden Hydroxyfunktionen des Glucarodilactons **1** verestert, worauf die veresterten Dilactone noch aminolysiert wurden.

4.1. Synthesen

Hydroxyfunktionen von Zuckern werden sehr häufig acetyliert ^[70]. Deshalb wurde auch das Dilacton zunächst nach Ref. 71 mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid gemäß Abb. 4.1 acetyliert^[71]. Das Rohprodukt wurde durch Wasserzugabe ausgefällt. Nach Umkristallisation in Ethylacetat konnte das Produkt als weiße Kristalle isoliert werden.

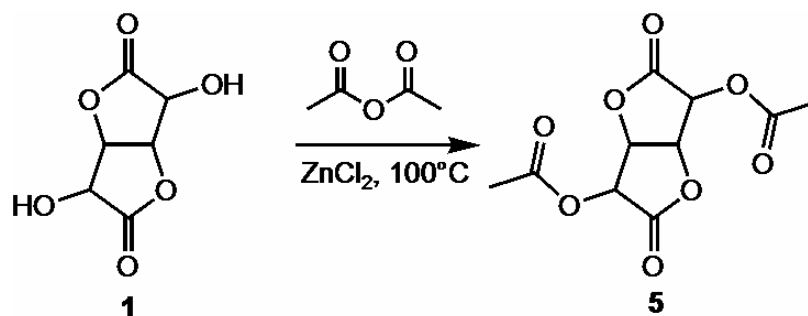


Abb. 4.1. Acetylierung des Glucarodilacton **1**

Die drei Peaks um 170 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum in Abb. 4.2 bestätigen das angestrebte Produkt. Zwei davon stammen von den Lactonfunktionen des asymmetrisch gebauten Dilactons **1** und die dritte von den Acetatgruppen.

Im MALDI-Spektrum in Abb. 4.3 erscheint der Molpeak des Diacetats **5** als Natrium- und als Kaliumaddukt ($[\text{M}+\text{Na}] = 281 \text{ Da}$ und $[\text{M}+\text{K}] = 298 \text{ Da}$). Der Molpeak des bei unvollständigem Umsatz als Nebenprodukt zu erwartende Monoacetats tritt nicht auf.

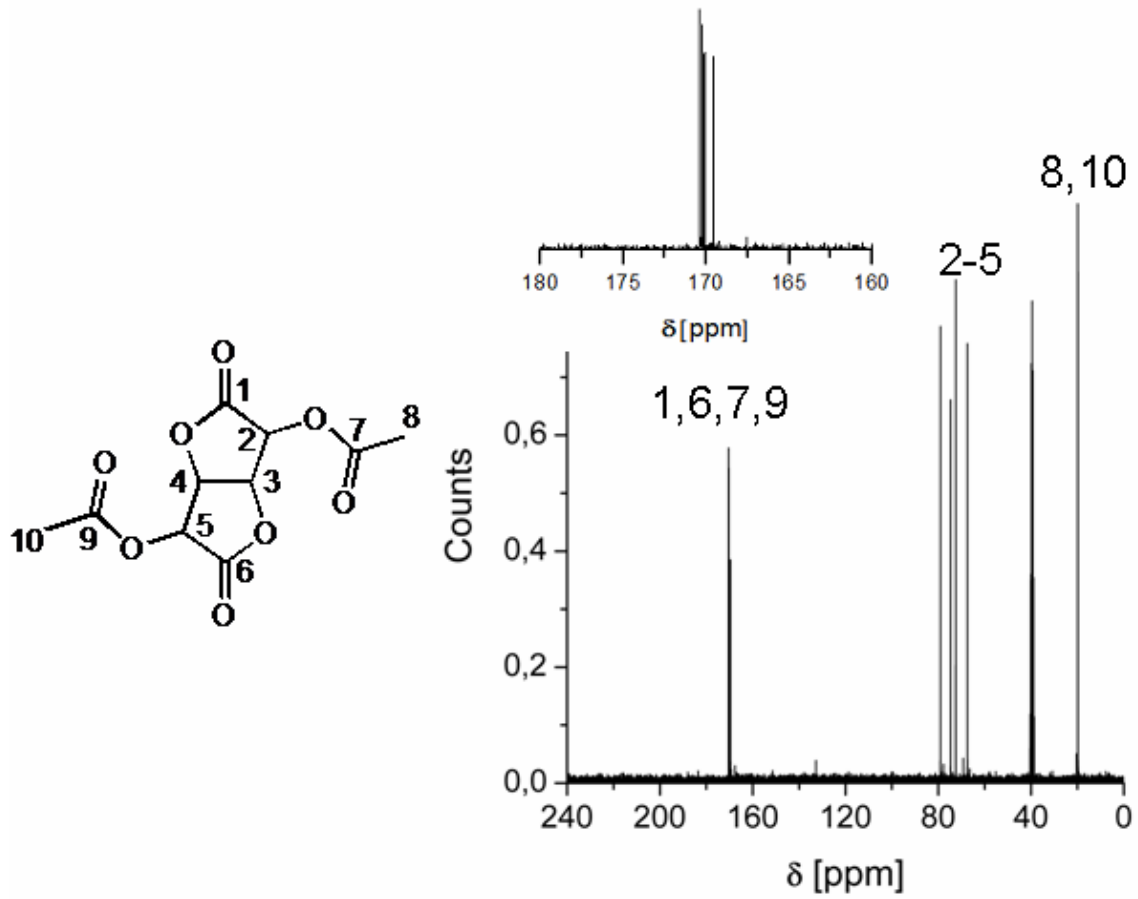


Abb. 4.2. ^{13}C -NMR-Spektrum des Diacetats **5** in $\text{DMSO-}d_6$

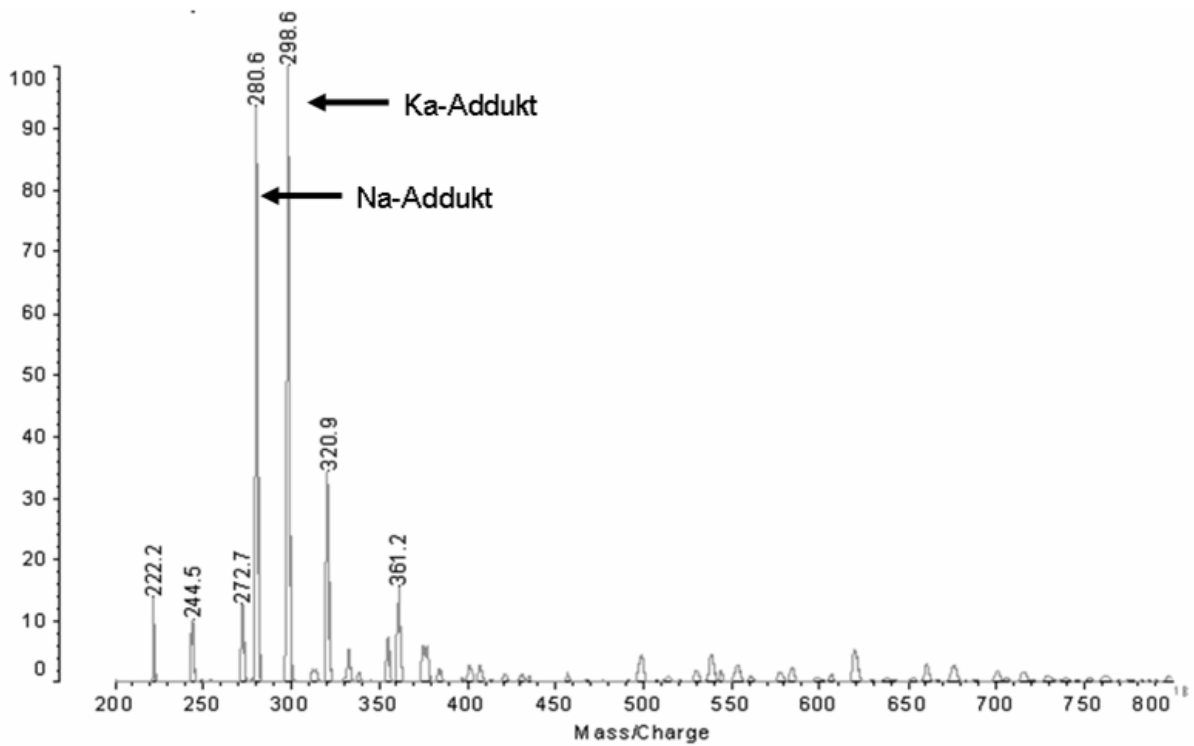


Abb. 4.3. MALDI-Massenspektrum des Diacetats **5**

Nach dem Acetat **5** wurde auch ein Esterderivat **6** mit einer langen Fettsäurekette hergestellt. Das Dilacton **1** wurde mit Dodecylsäurechlorid im Verhältnis 1:2 mit Pyridin als Säurefänger in THF umgesetzt (Abb. 4.4). Das Produkt wurde in Wasser ausgefällt und fiel als weißer Feststoff mit einer wachsähnlichen Konsistenz an.

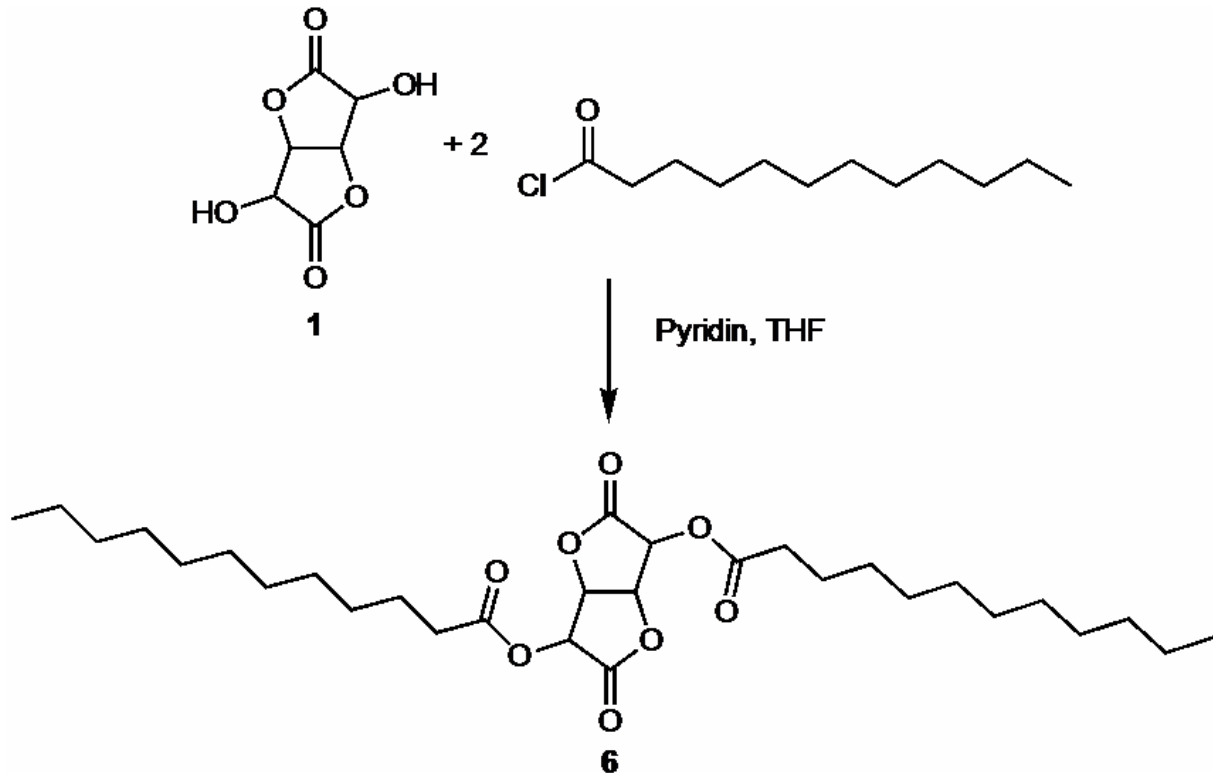


Abb. 4.4. Synthese des mit Fettsäure derivatisierten Dilactons **6**

Im in Abb. 4.5 gezeigten ¹³C-NMR-Spektrum sind die Peaks des mit Fettsäure veresterten Dilactons **6** zu sehen. Im Bereich 175-170 ppm tauchen vier Carbonylpeaks auf, zwei stammen vom Dilacton **1** und zwei von den Fettsäureestern.

Das MALDI-Massenspektrum in Abb. 4.6 beweist, dass neben dem Diester **6** auch der Monoester (411 Da) entstand. Die Synthese mit dem Säurechlorid erwies sich als nicht so selektiv wie die mit dem Anhydrid.

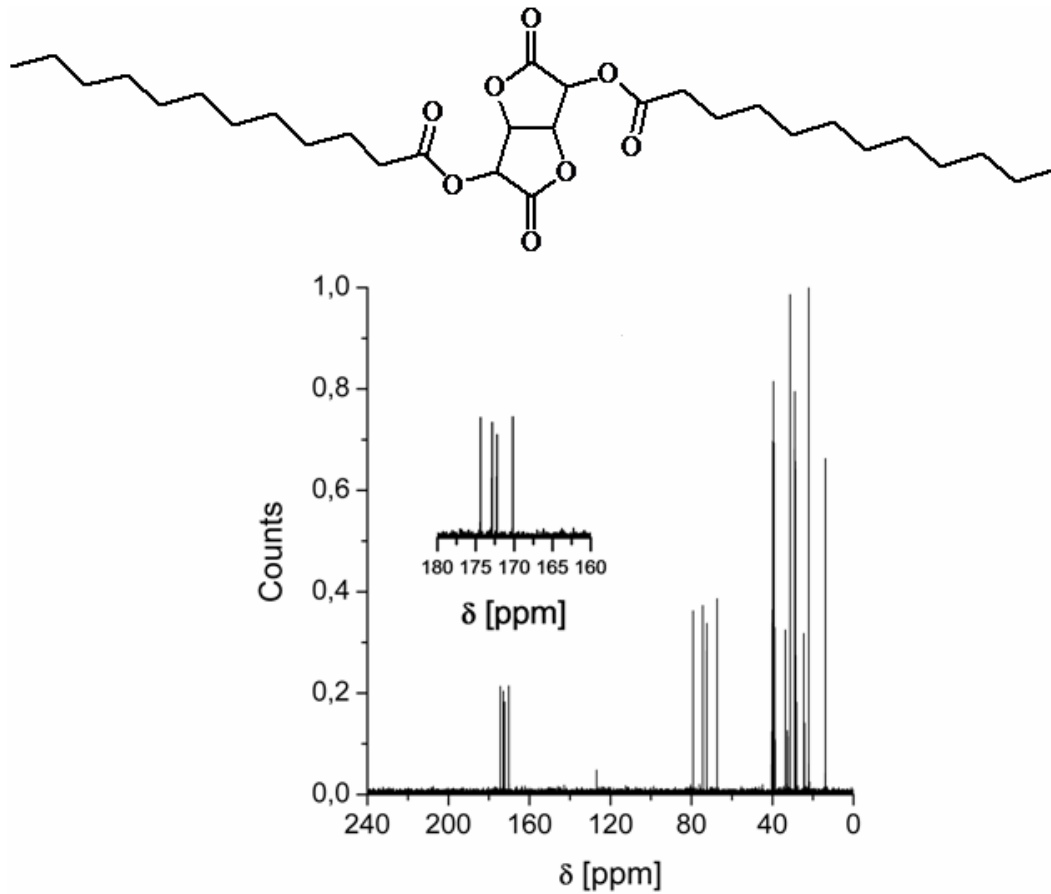


Abb. 4.5. ^{13}C -NMR-Spektrum des mit Fettsäure veresterten Dilactons **6**

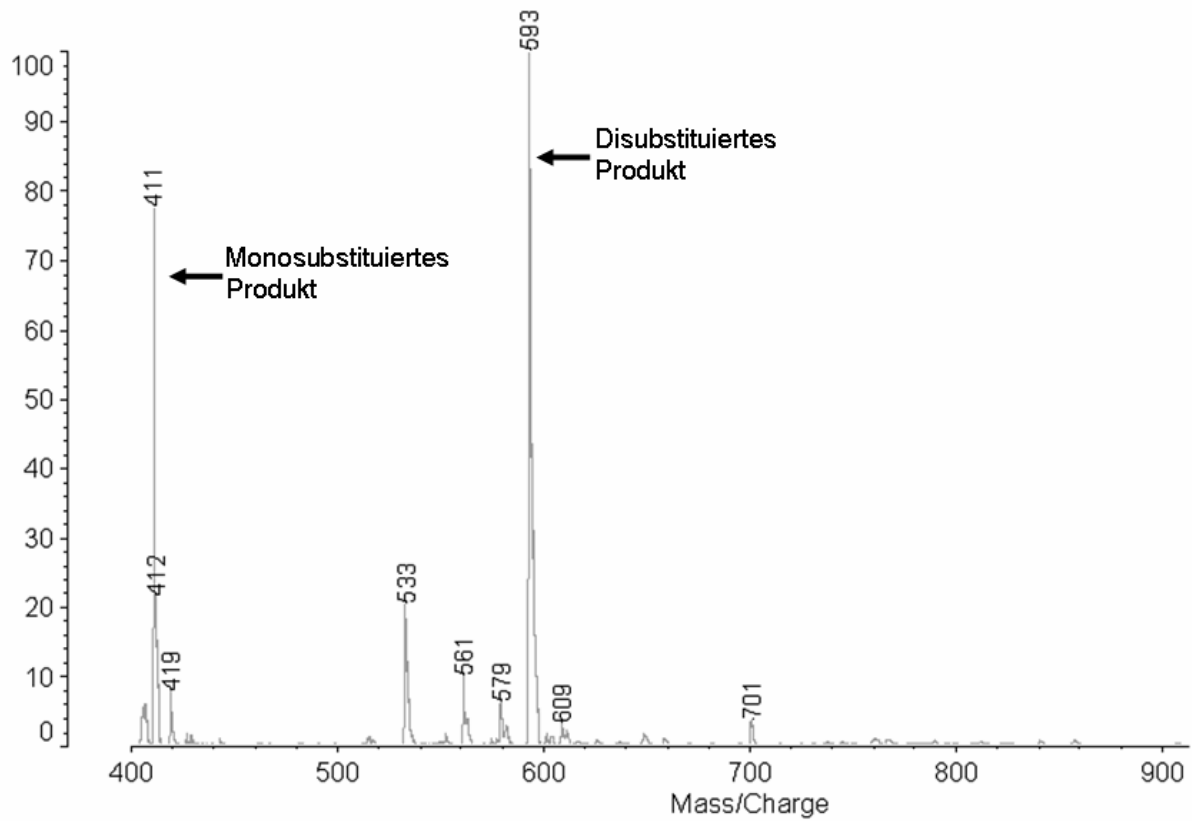


Abb. 4.6. MALDI-Massenspektrum des mit Fettsäure veresterten Dilactons **6**

4.2. Aminolyse in Methanol

Das Diacetat des Dilactons **5** wurde mit Hexylamin in Methanol aminolysiert. Erwartet wurde gemäß Abb. 4.7 das diacetylierte Glucarodiamid **7**.

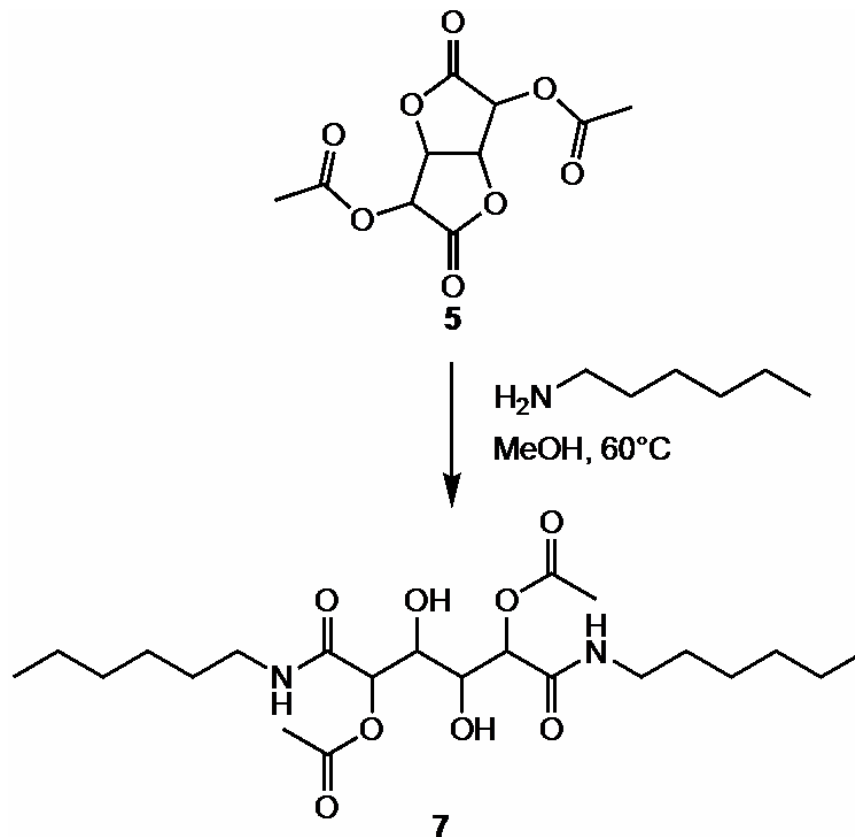


Abb. 4.7. Aminolyse in Methanol

In Abb. 4.8 wird das ^{13}C -NMR-Spektrum des Produkts gezeigt. Es fiel während der Reaktion als weißer Niederschlag auf und konnte durch Absaugen abgetrennt werden. Die Synthese verlief nicht wie ursprünglich geplant, da die Acetatgruppen während der Aminolyse abgespalten wurden. Um 170 ppm erscheint der Acetatpeak nicht mehr.

Das MALDI-Massenspektrum in Abb. 4.9 bestätigt dies. Nur das Signal des acetatfreien Glucarsäuredihexylamids (400 Da) ist zu sehen.

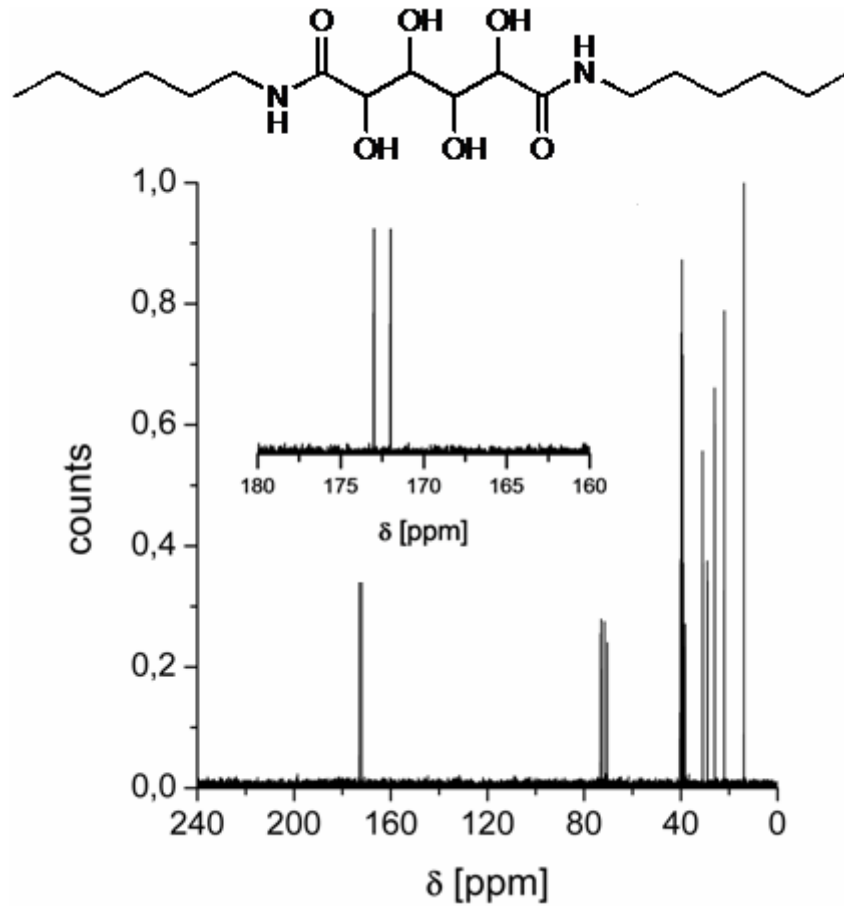


Abb. 4.8. ^{13}C -NMR-Spektrum der Aminolyse des Diacetats **5** in Methanol

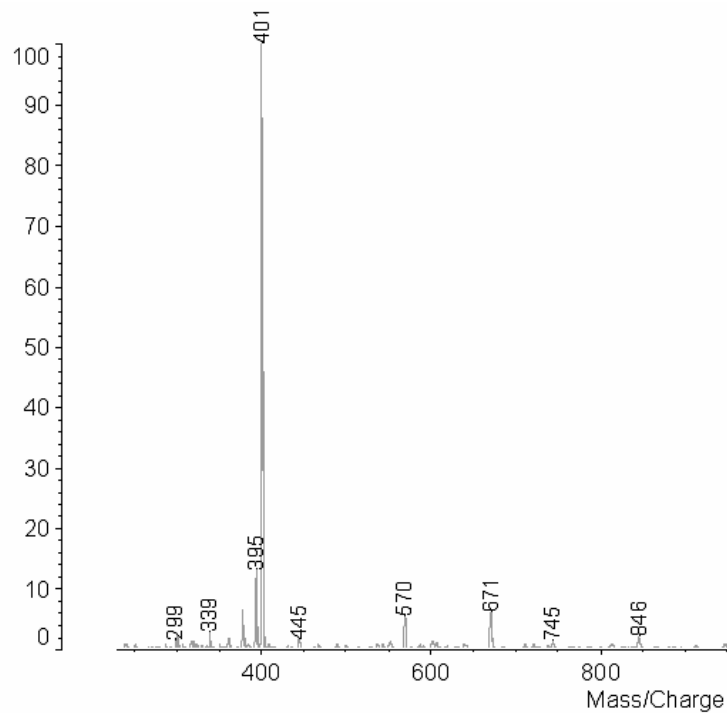


Abb. 4.9. MALDI-Massenspektrum der Aminolyse des Diacetats in Methanol

Mithilfe von IR-Spektren wurde der Ablauf der Reaktion geklärt. In Abb. 4.10 sind die relevanten Carbonylpeaks des diacetylierten Derivats und des desacetylierten Diamids gezeigt. Des Weiteren wurden IR-Spektren von Zwischenproben der Reaktion aufgenommen, um die Kinetik zu studieren. Die Reaktion wurde jeweils mit verdünnter Salzsäure gestoppt.

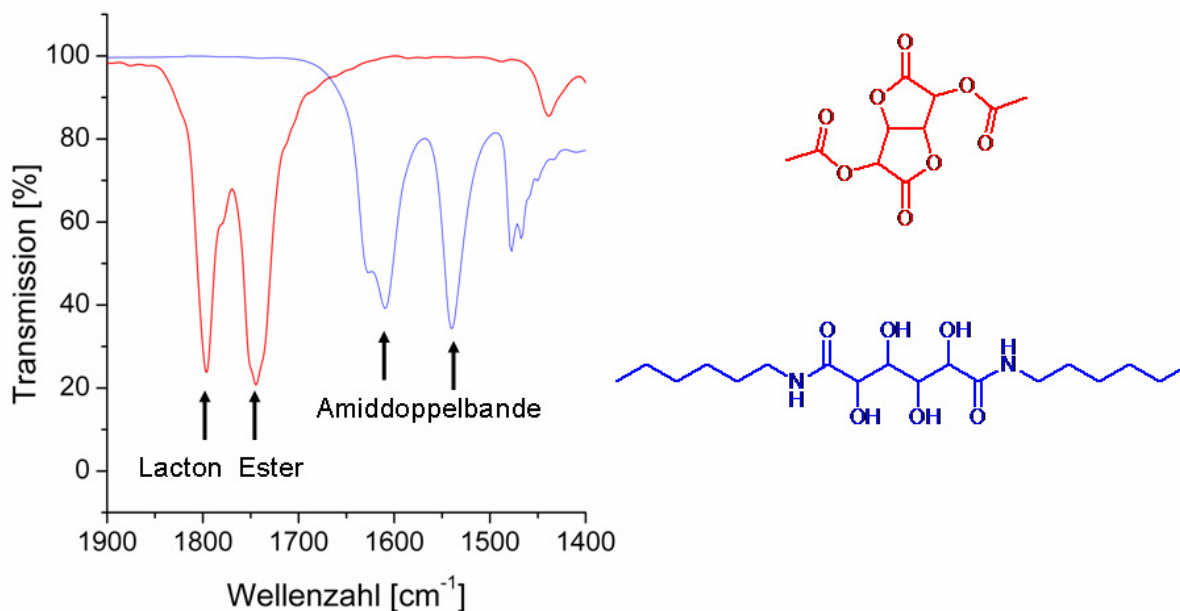


Abb. 4.10. IR-Spektren von Diacetat **5** und Diamid **7**

Die durch die IR-Spektroskopie verfolgte kinetische Messung der Aminolyse wurde mit Proben aus Lösung durchgeführt. In Abb. 4.12 ist der zeitliche Verlauf der Aminolyse des Dilactondiacetats **5** mit Hexylamin in Methanol dokumentiert. Die Lactonbande (1790 cm⁻¹) verschwand schnell und danach allmählich auch die Esterbande (1730 cm⁻¹). Die Lactonbande kehrte im Laufe der Untersuchung wieder zurück, da der offene Dimethylester im Gleichgewicht mit dem Monolacton vorlag^[66]. Die ablaufende Reaktion ist in Abb. 4.11 formuliert. Das Lösemittel Methanol spaltete die Essigsäure als Methylester ab. Das Amin katalysierte diese Umesterung. Der Essigsäuremethylester verdunstete während des Trocknens der Probe für die Spektrenmessung und war daher nicht nachweisbar. Das Amin katalysierte zusätzlich auch die Ringöffnung des Dilactons mit Methanol zum Dimethylester **8**, was die Esterbande im IR-Spektrum in Abb. 4.11 erklärte^[72]. Der Dimethylester ging dann in ein Gleichgewicht mit dem Esterlacton über.

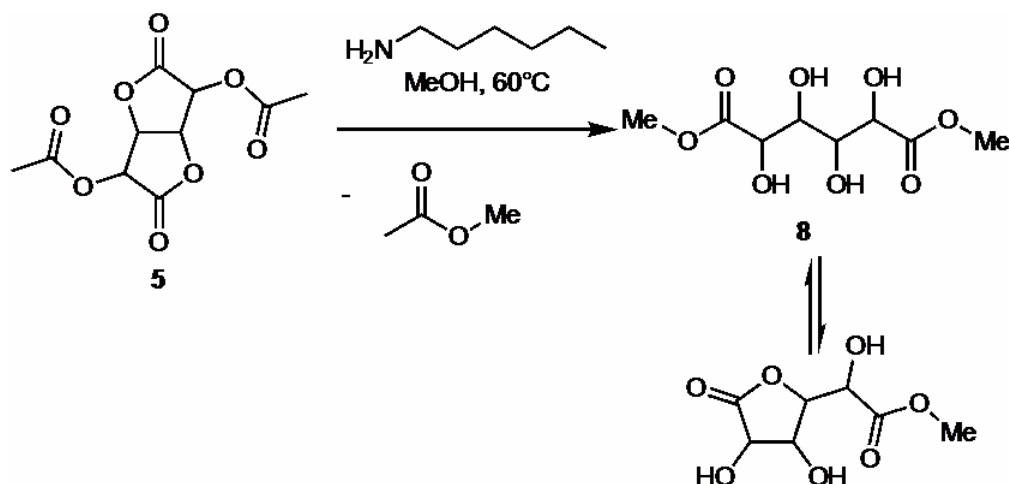


Abb. 4.11. Erster Schritt der Aminolyse in Methanol

Im weiteren Verlauf der Reaktion nahm die Esterbande ab und es bildete sich die Amiddoppelbande bei 1650 cm^{-1} und 1550 cm^{-1} . Nach 180 min lag etwa genauso viel Ester wie Amid vor. Danach fiel ein weißer Niederschlag aus und die Kinetik der Reaktion konnte nicht weiter verfolgt werden. Das IR-Spektrum des ausgefallenen Feststoffs glich dem IR-Amidspektrum in Abb. 4.10.

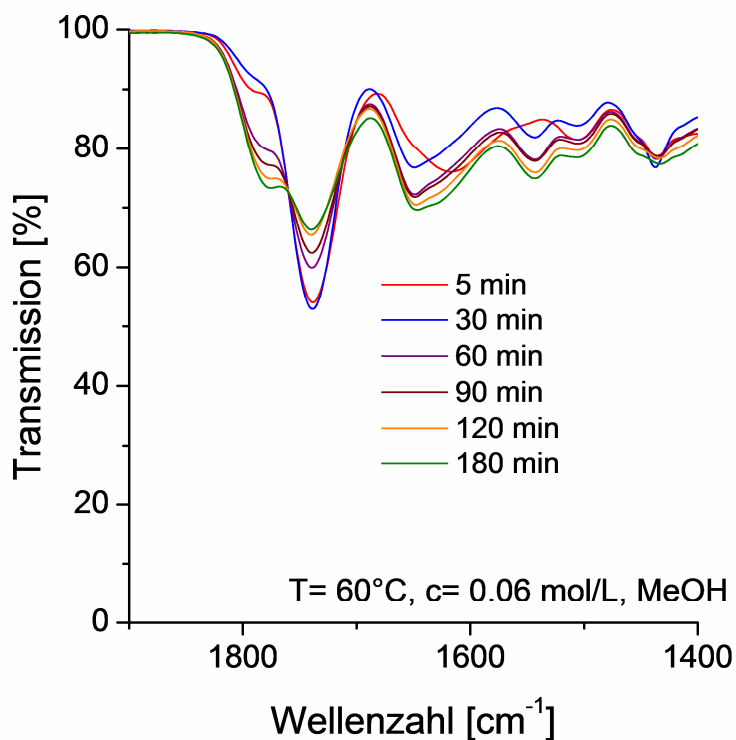


Abb. 4.12. IR-Spektren: Kinetik der Aminolyse des Dilactondiacetats **5**

Mit der IR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass während der Aminolyse des Dilactondiacetats **5** in Methanol zuerst die Acetatgruppen abgespalten werden und dann die Lactone aminolysiert werden.

4.3. Aminolyse in THF

Die Aminolyse des Dilactondiacetats **5** wurde mit Hexylamin auch in THF durchgeführt, um die Reaktion mit Methanol zu unterbinden (Abb. 4.13). Das Produkt konnte nicht kristallin gewonnen werden, was darauf schließen lässt, dass die Reaktion nicht vollständig ablief. Dabei blieben die Acetylgruppen erhalten, wie das ^{13}C -NMR-Spektrum in Abb. 4.14 beweist. Wie in der Ausgangsverbindung (Abb. 4.2) erscheinen drei Carbonylpeaks, zwei des Amids und einer der Acetatgruppen.

Damit war erwiesen, dass das Dilacton **1** erst selektiv verestert und dann unter geeigneten Bedingungen aminolysiert werden kann.

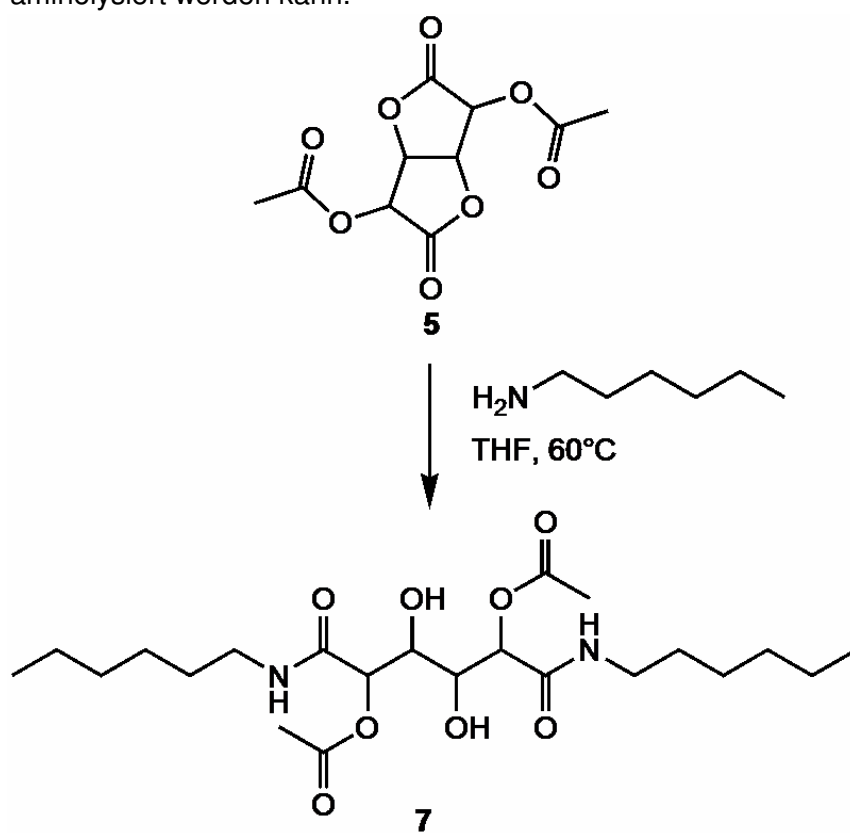


Abb. 4.13. Aminolyse des acetylierten Dilactons **5** in THF

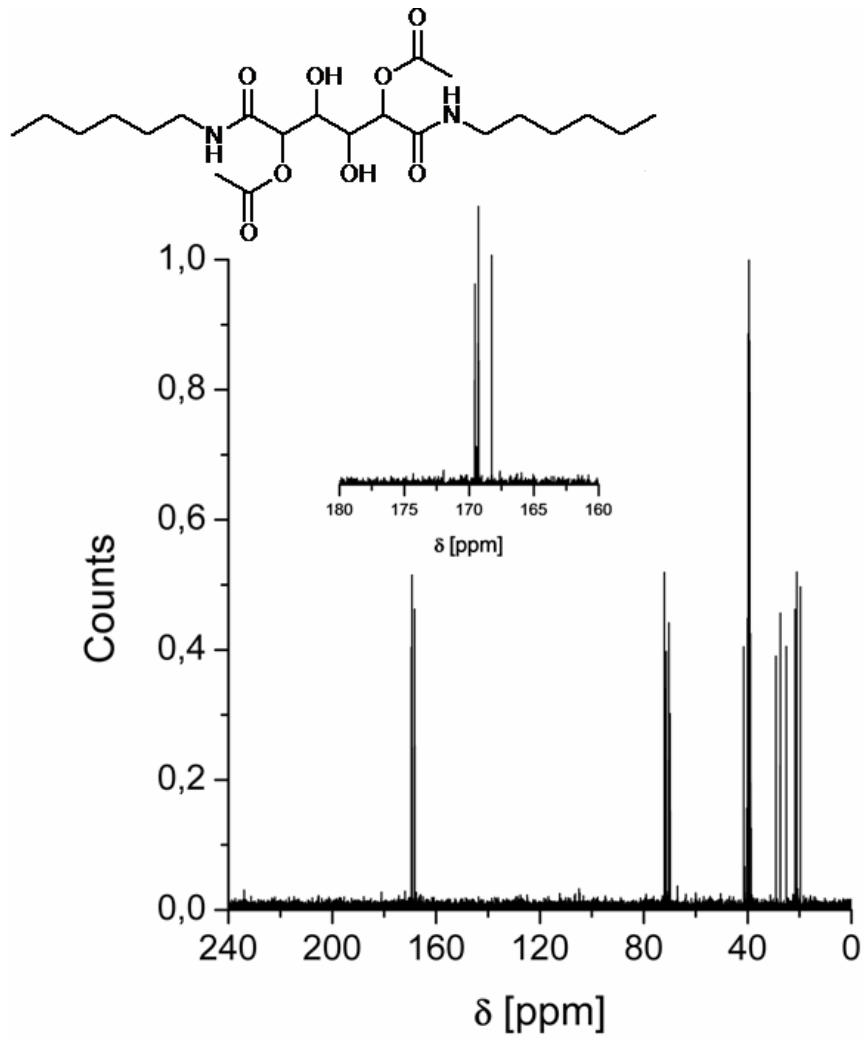


Abb. 4.14. ^{13}C -NMR-Spektrum der Aminolyse in THF

5. Urethane

In diesem Kapitel wird die Urethanreaktion des Dilactons **1** mit Isocyanaten beschrieben. Von Hashimoto wurde das Dilacton mit Diisocyanaten umgesetzt^[73-75]. In dieser Arbeit wurde das Dilacton **1** sowohl mit mono- als auch mit difunktionellen Isocyanaten verbunden. Auch die Kinetik der Reaktion wurde quantifiziert.

5.1. Synthesen

Das Dilacton **1** wurde nach Abb. 5.1 mit Phenylisocyanat in DMF oder Aceton zum Diphenylurethan **9** umgesetzt.

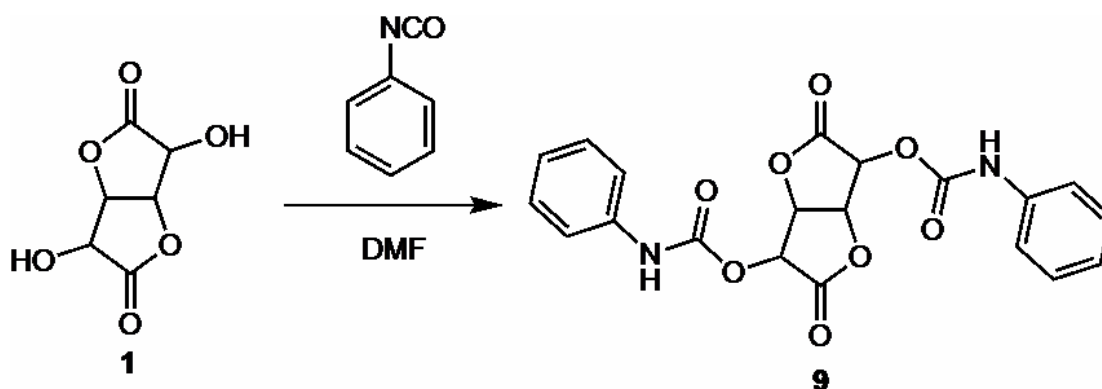


Abb. 5.1. Diurethan des Dilactons **9** aus Phenylisocyanat

Das ¹³C-NMR-Spektrum der Synthese ist in Abb. 5.2 gezeigt. Außer den Lactonpeaks um 170 ppm erscheinen um 155 ppm die Peaks der Urethanfunktion.

Entgegen dem NMR-Spektrum sind im MALDI-Spektrum in Abb. 5.3 weitere Verbindungen zu sehen. Es zeigt bei 436 Da das Diurethan **9**. Zudem tritt bei 316 Da auch in winziger Menge das Monourethan auf. Ein Peak bei 235 Da verrät zudem, dass auch offenkettige Glucarsäure vorhanden war.

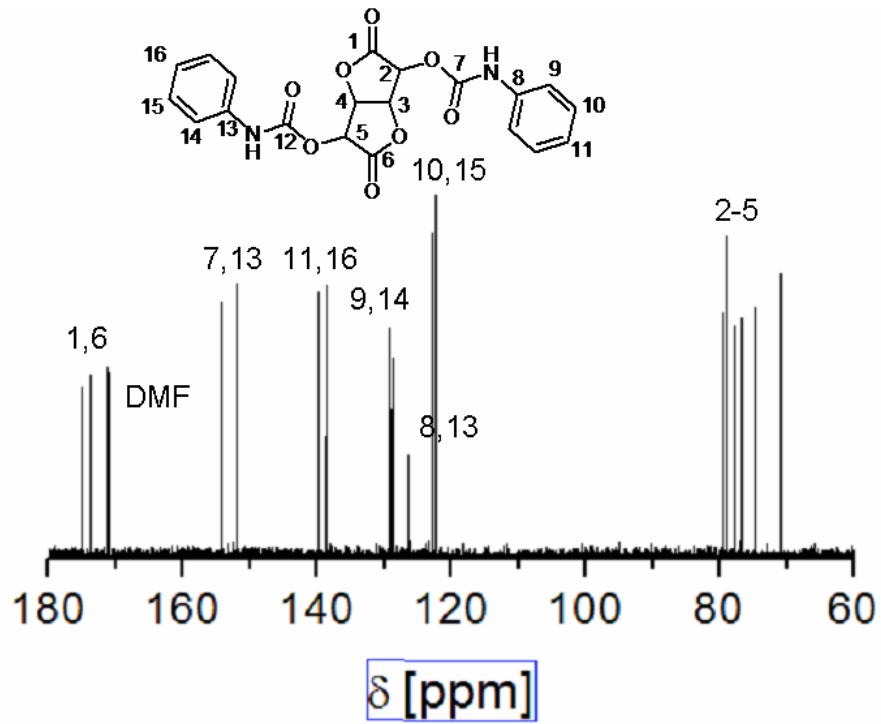


Abb. 5.2. ¹³C-NMR-Spektrum des Diurethandilactons 9

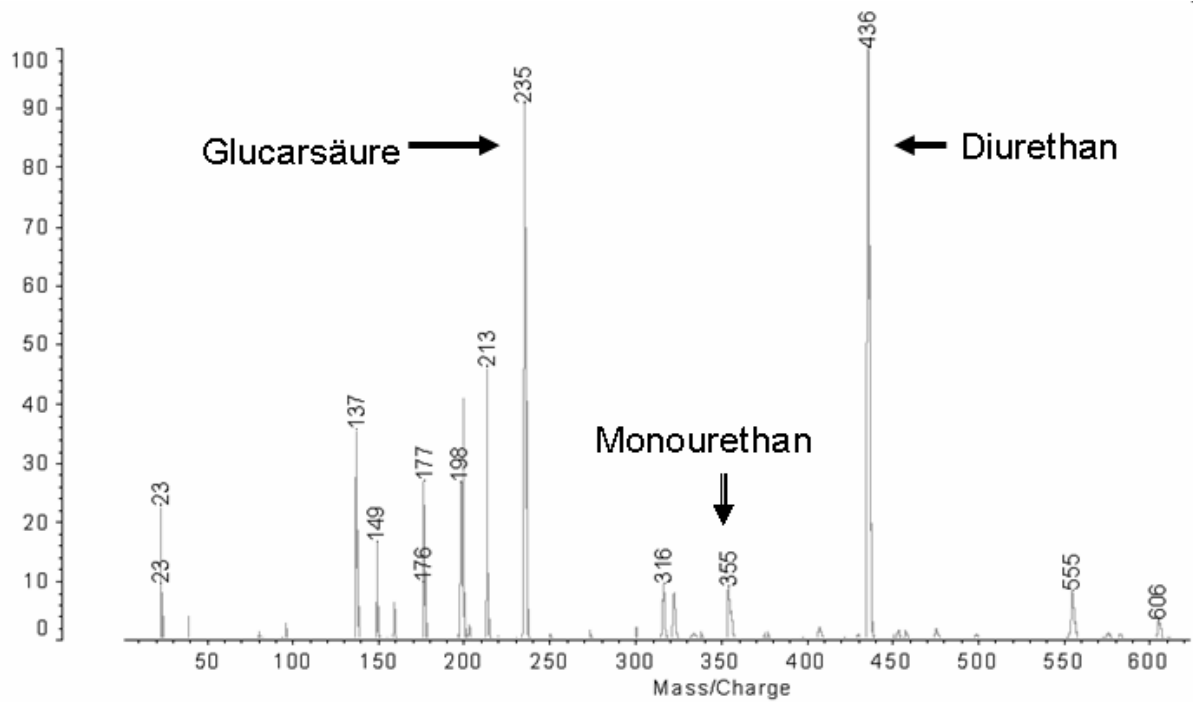


Abb. 5.3. MALDI-Massenspektrum des Diurethandilactons 9

Das Dilacton **1** wurde auch mit den Diisocyanaten Hexamethyldiisocyanat (HDI) und Diphenylmethandiisocyanat (MDI) im Verhältnis von 2:1 umgesetzt (Abb. 5.4). Die Stöchiometrie wurde so gewählt, dass vorrangig ein diurethanbesetztes Dilacton resultieren sollte.

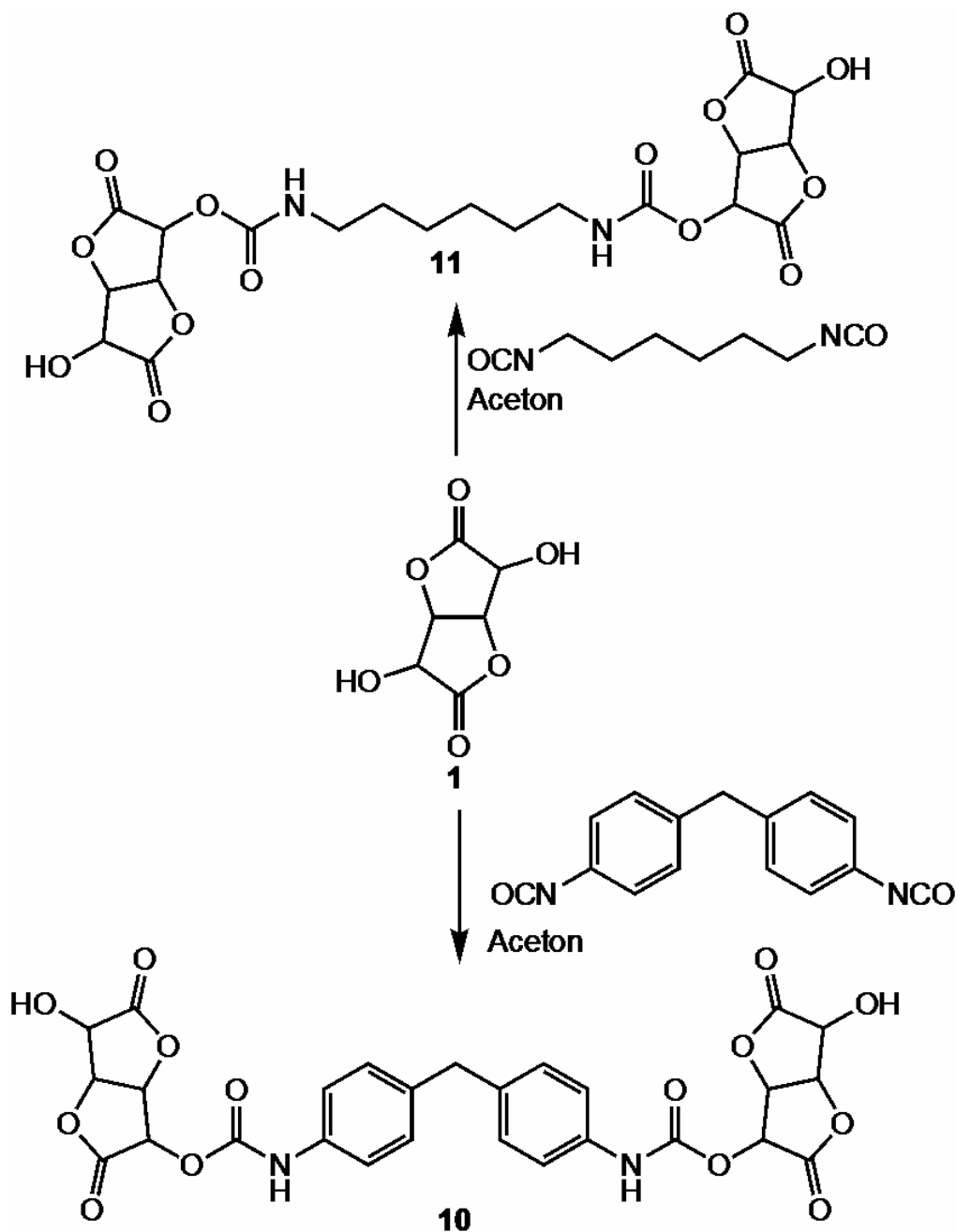


Abb. 5.4. Umsetzungen des Dilactons **1** mit Diisocyanaten

Da die NMR-Spektroskopie wegen der schlechten Löslichkeit der Verbindungen ungeeignet war, wurde die Reaktion mit der MALDI-Massenspektrometrie und DMF-Oligomer-GPC charakterisiert.

Die GPC-Kurven der beiden Oligomeren sind in Abb. 5.5 gezeigt. Mit dem HDI blieb die Reaktion unvollständig, mit dem MDI dagegen verlief sie vollständig. Die Kurve des MDI-Produkts zeigt das Signal des zweifach dilactonterminierten Diisocyanats **10**. Die weiteren Signale stammen von höhermolekularen Oligomeren.

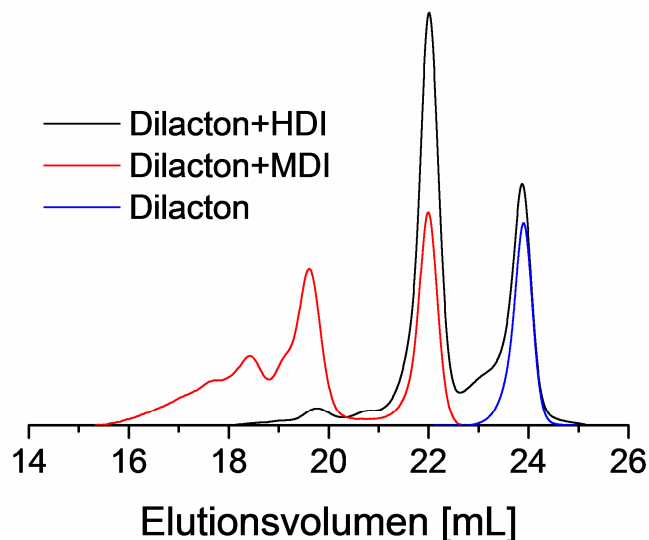


Abb. 5.5. GPC-Kurven der dilactonhaltigen Urethanoligomeren

Die Massenspektren der beiden hergestellten Oligomeren sind in Abb. 5.6 **11** (HDI) und in Abb. 5.7 **10** (MDI) dargestellt. Sie geben einen besseren Einblick in den Molekülaufbau als die GPC-Kurven.

Im Spektrum des HDI-Produkts sind mehrere Signale um den eigentlichen Molpeak zu sehen. Sie bewiesen, dass teilweise die Ringe des Dilactons geöffnet wurden.

Beim MDI-Produkt erscheint neben dem gewünschten Dimer **10** vor allem auch ein kurzes Oligomer bestehend aus zwei Dilactonen und zwei MDI-Bausteinen. Dieses Oligomer entspricht dem zweiten hohen Signal der GPC-Kurve in Abb. 5.5. Daneben sind auch höhere Oligomere aus Dilacton und Diisocyanat erkennbar.

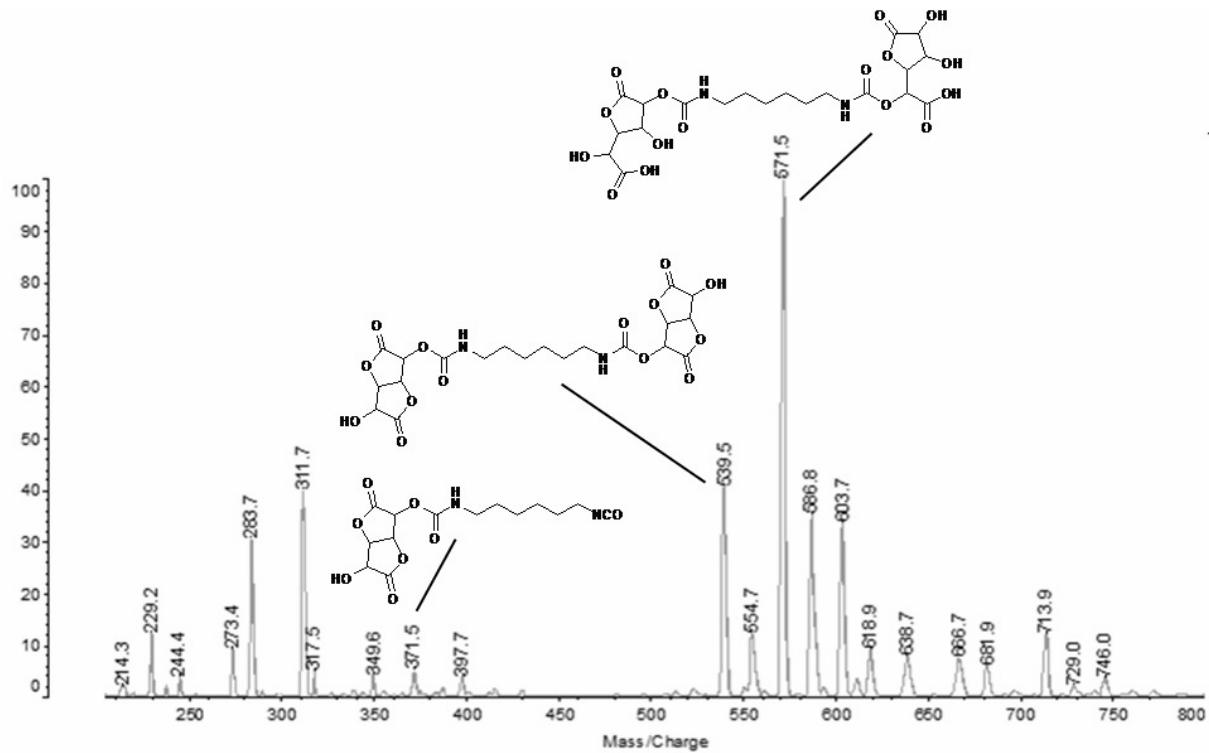


Abb. 5.6. MALDI-Massenspektrum des HDI-Dilacton-Oligomers 11

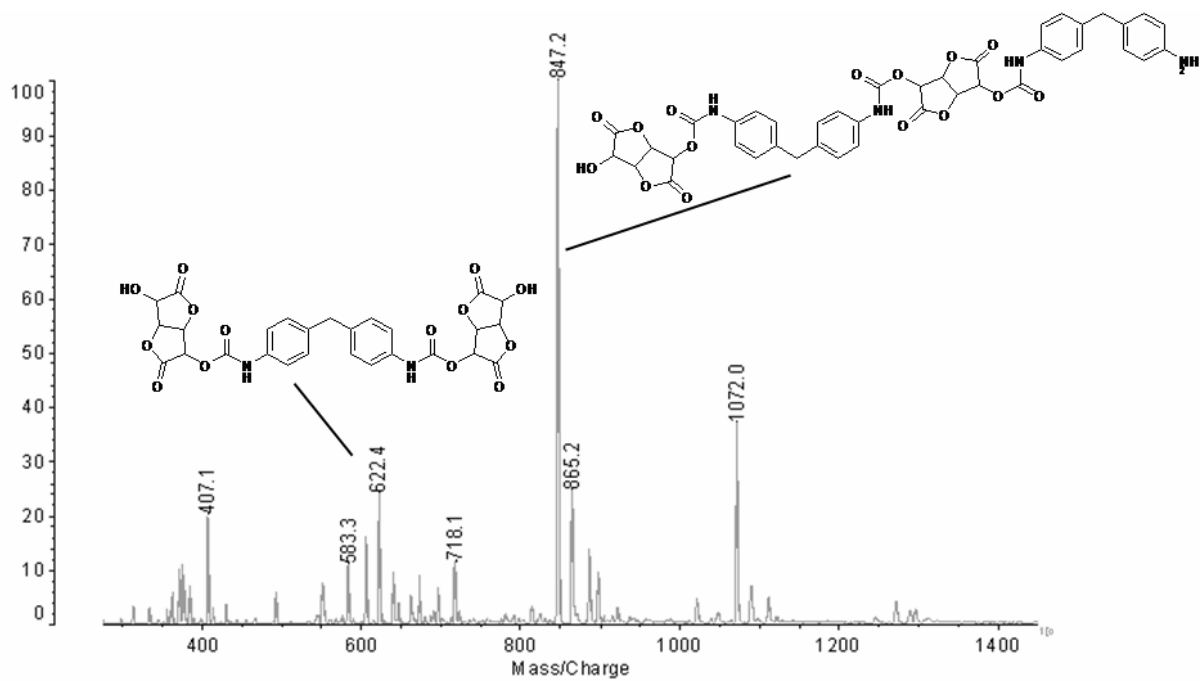


Abb. 5.7. MALDI-Massenspektrum des MDI-Dilacton-Oligomers 10

5.2. Kinetik

Die Urethanbildung wurde durch Titration nach EN ISO 11909:2007 verfolgt. Die Proben wurden in eine 0.2 M Dibutylaminlösung in DMF gegeben, der noch 2-Propanol zugefügt wurde. Diese Lösung wurde mit 0.1 M Salzsäure in 2-Propanol gegen Bromthymolblau titriert. Das Dibutylamin fängt nicht umgesetztes Isocyanat ab, wodurch der Isocyanatgehalt im Reaktionsgemisch gemessen werden kann.

Die Kinetik der Reaktion Dilactons **1** (0.5 mol/L) mit Phenylisocyanat (1 mol/L) in DMF wurde studiert (Abb. 5.8).

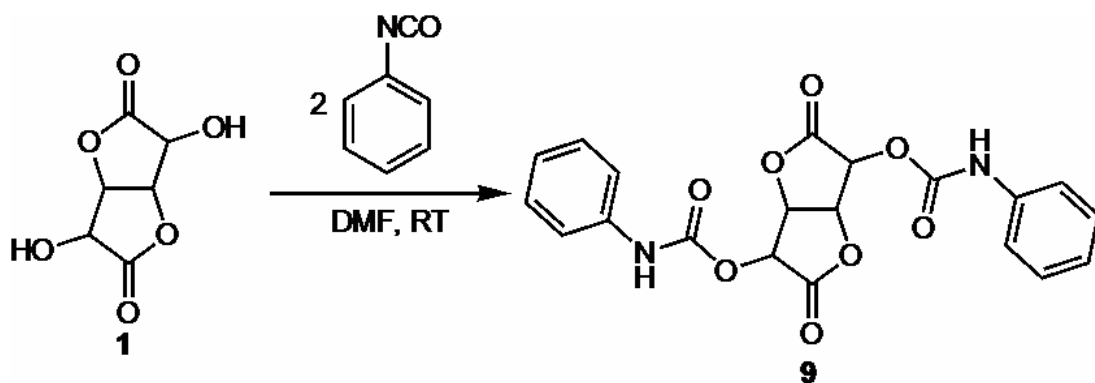


Abb. 5.8. Modellreaktion des Dilactons **1** mit Phenylisocyanat

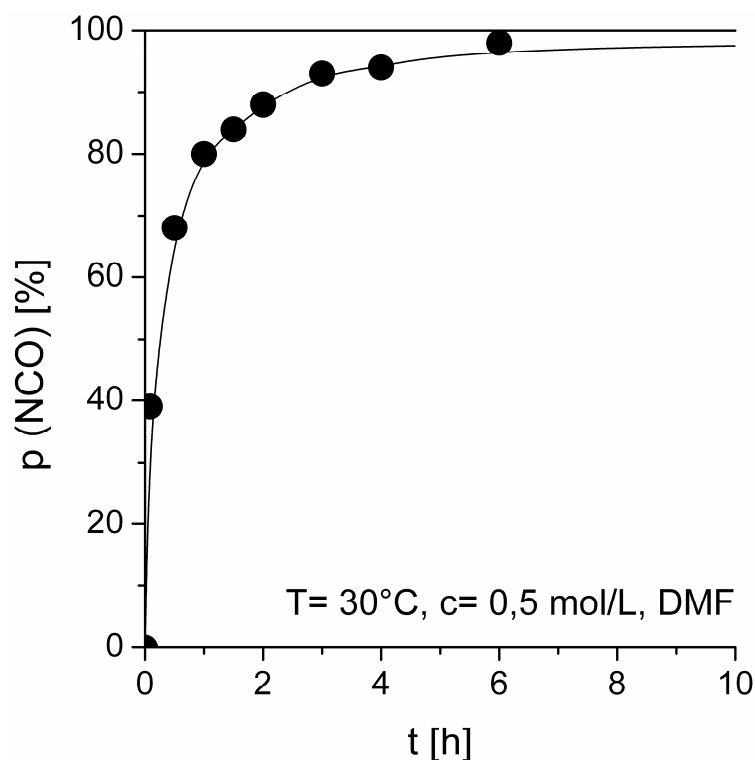
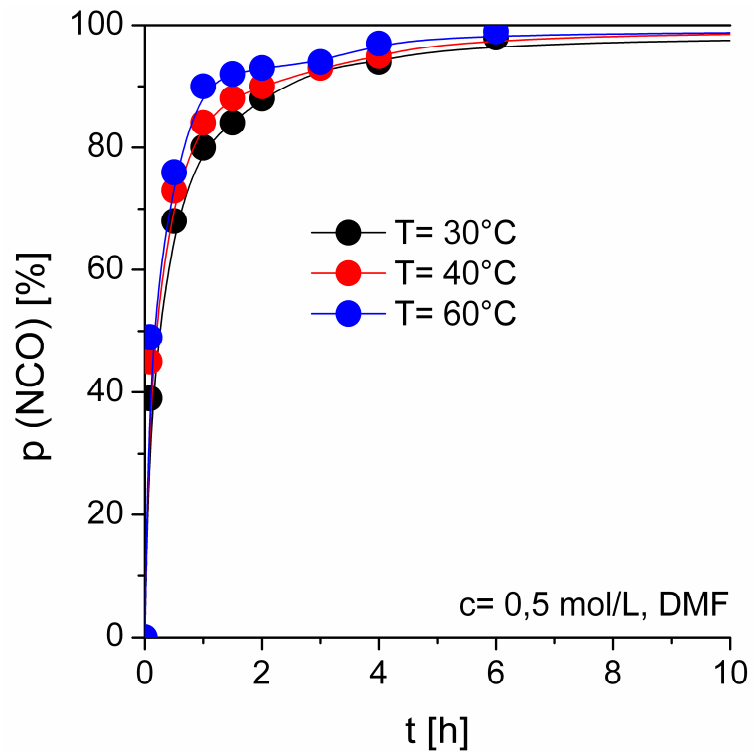


Abb. 5.9. Titrationskurve der Reaktion des Glucarodilactons mit Phenylisocyanat

Die Titrationskurve für 30 °C ist in Abb. 5.9 zu sehen. Der Umsatz p entspricht der prozentualen Urethankonzentration. Die Halbwertszeit lag bei etwa 30 min. Nach 6 h wurde der Umsatz $p = 98 \%$ erreicht.

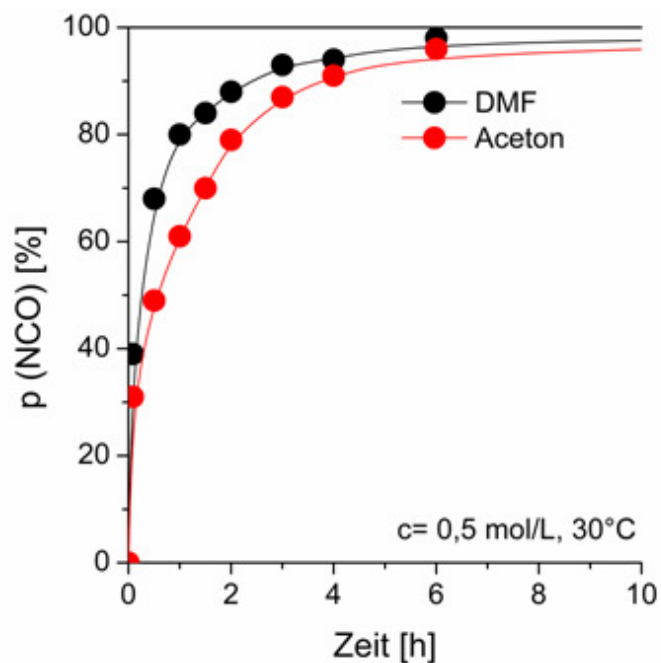
Der Temperatureffekt wird in Abb. 5.10 erkennbar. Bei 60 °C lag die Halbwertszeit schon unter 10 min.

Abb. 5.10.
Temperaturabhängigkeit
der Urethanbildung



Das Lösemittel spielte kaum eine Rolle (Abb. 5.11).

Abb. 5.11.
Lösemittelabhängigkeit
der Urethanbildung



Die Art des Isocyanats beeinflusste die Reaktion aber drastisch, wie Abb. 5.12 beweist. Das aromatische Phenylisocyanat reagierte mit Abstand am schnellsten, das aliphatische Ethylisocyanat langsamer und das sterisch gehinderte Cyclohexylisocyanat noch viel langsamer und dazu noch unvollständig.

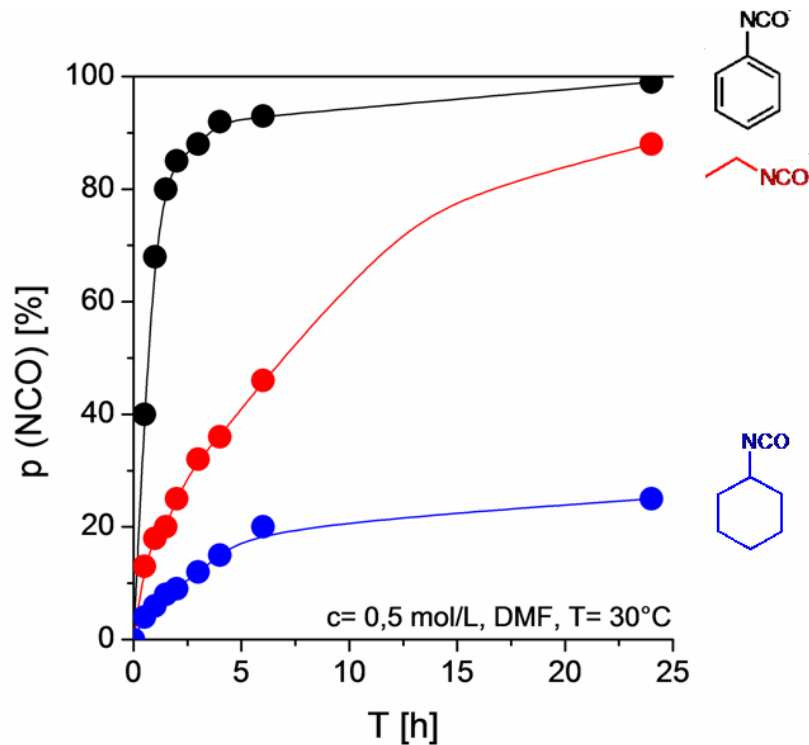


Abb. 5.12. Reaktion verschiedener Isocyanate mit dem Dilacton 1 bei 30 °C

Durch Zugabe des Katalysators Dibutylzinndilaurat (DBTDL) erhöhten sich die Reaktionsgeschwindigkeiten aller drei Isocyanate drastisch, wie in Abb. 5.13 zu sehen. Das Cyclohexylisocyanat erreicht durch die Katalyse einen vollständigen Umsatz, was in Abb. 5.12 noch nicht ersichtlich ist.

Auch die Hydroxykomponente wurde variiert, um zu prüfen, ob Zuckersäurederivate schneller reagieren als andere Alkohole. Dies ist nach Abb. 5.14 nicht der Fall. Die einfachen Alkohole reagierten sogar schneller als die Zuckerester. Diese allerdings waren schneller als einfache Hydroxyester.

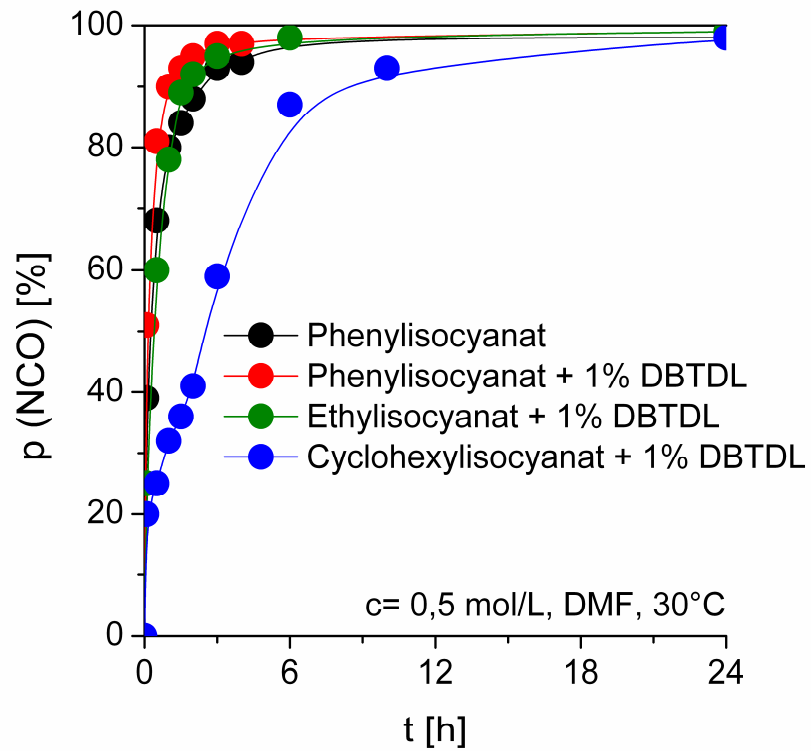


Abb. 5.13. Katalyse der Reaktion verschiedener Isocyanate mit dem Dilacton 1

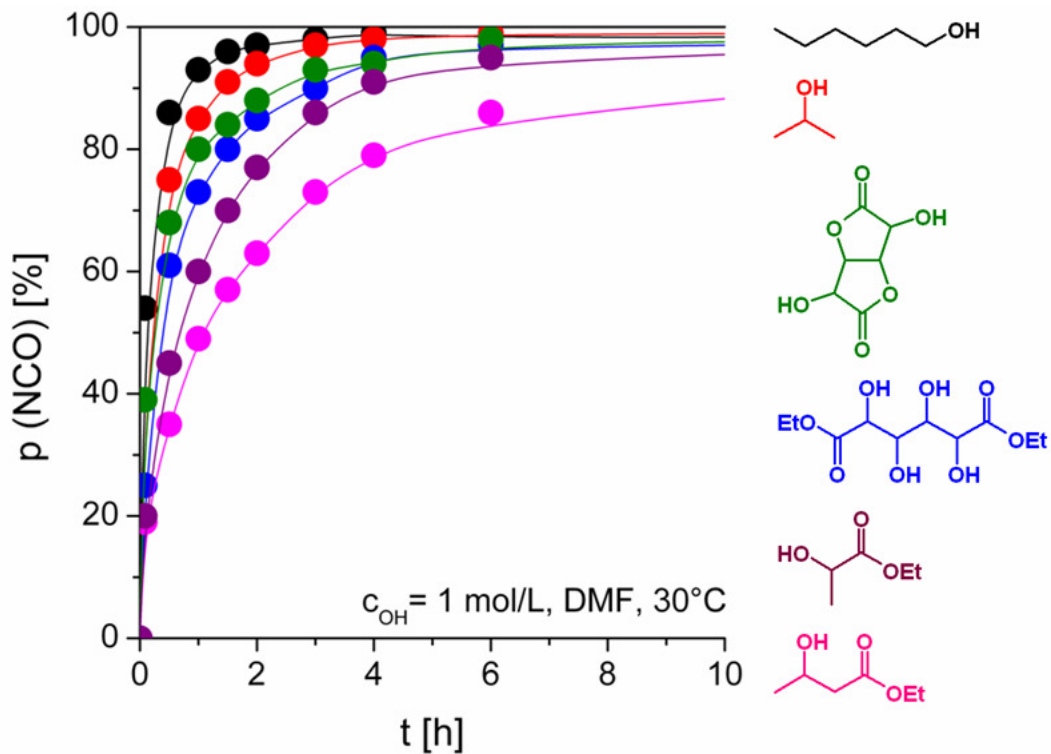


Abb. 5.14. Reaktion von Phenylisocyanat mit verschiedenen Alkoholen und Hydroxyestern

5.3. Aminolyse der Urethane

Das Diphenylurethan des Dilactons **9** wurde mit Hexylamin aminolysiert (Abb. 5.15).

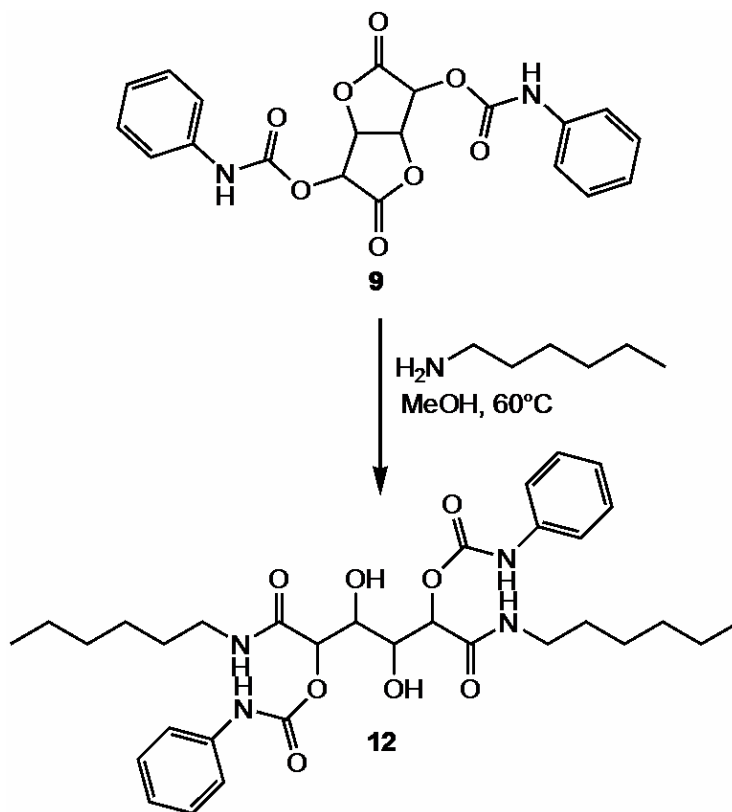


Abb. 5.15. Aminolyse des Diphenylurethans des Dilactons **9**

Das ¹³C-NMR-Spektrum in Abb. 5.16 beweist die Aminolyse der Lactongruppen unter Erhalt der Urethanfunktionen. Im Vergleich zum Spektrum des Diphenylurethans **9** in Abb. 5.2 sind die Signale um 170 ppm etwas verschoben. Bei 40 ppm ist das C-Atom neben dem Amidstickstoff zu sehen. Dieses Signal ist charakteristisch für Amidbindungen.

Das IR-Spektrum in Abb. 5.17 bestätigt das Ergebnis. Durch die Aminolyse sind die Banden der NH-Valenzschwingung bei 3500-3200 cm⁻¹ intensiviert und die CH-Valenzschwingung der Hexylreste um 2800 cm⁻¹ kommt hinzu. Weiterhin ist die Lactonbande bei 1790 cm⁻¹ verschwunden und die typische Amiddoppelbande bei 1650 und 1550 cm⁻¹ ist neben den Urethanbanden zu sehen.

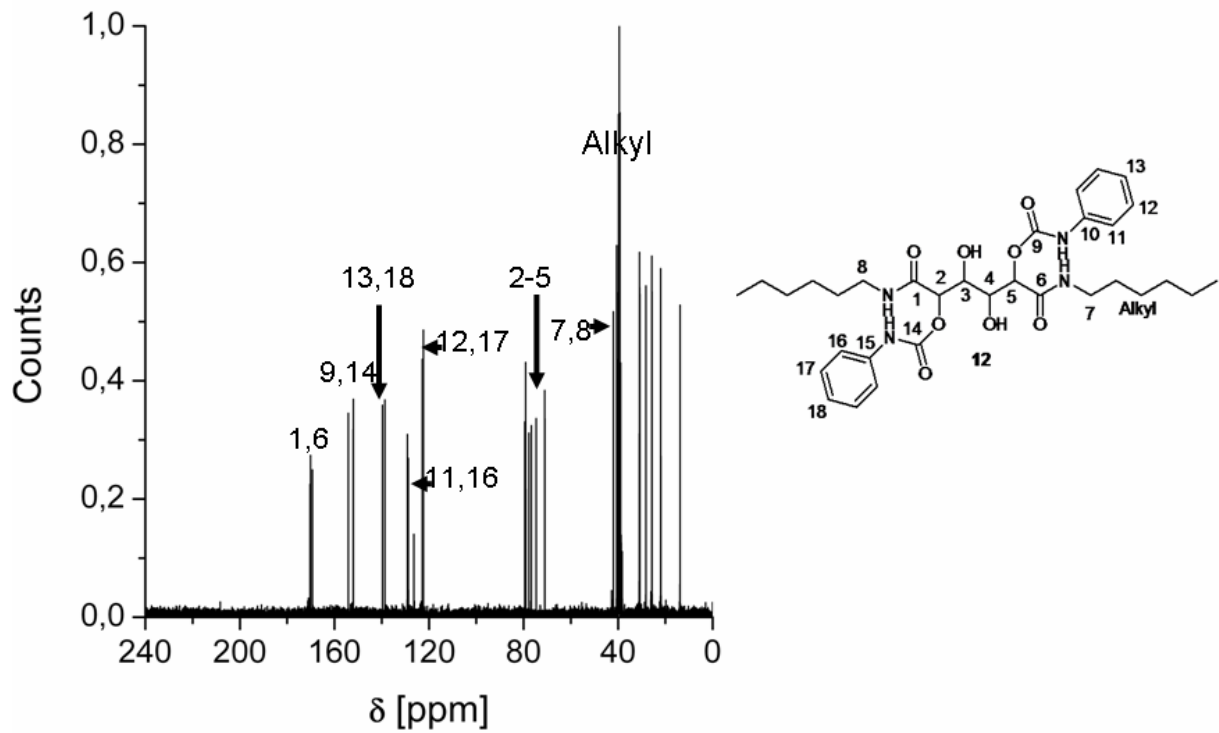


Abb. 5.16. ^{13}C -NMR-Spektrum der Aminolyse des Diphenylurethans **9**

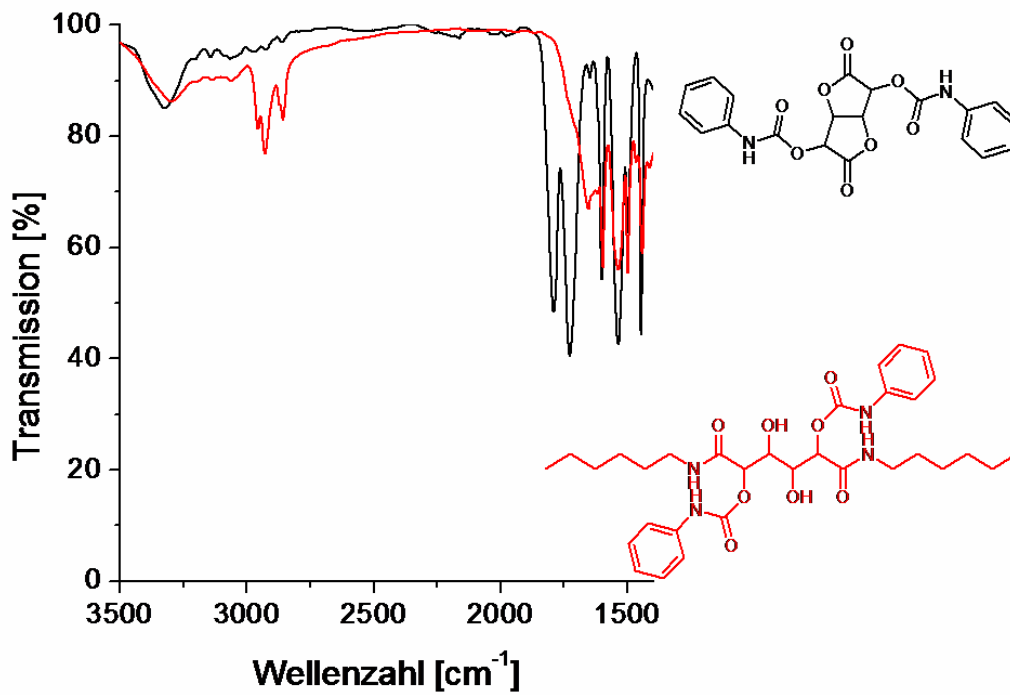


Abb. 5.17. IR-Spektrum der Aminolyse des Diphenylurethans **9**

Auch das HDI-derivatisierte Dilacton **11** wurde in einer Modellreaktion mit Hexylamin in DMF umgesetzt (Abb. 5.18).

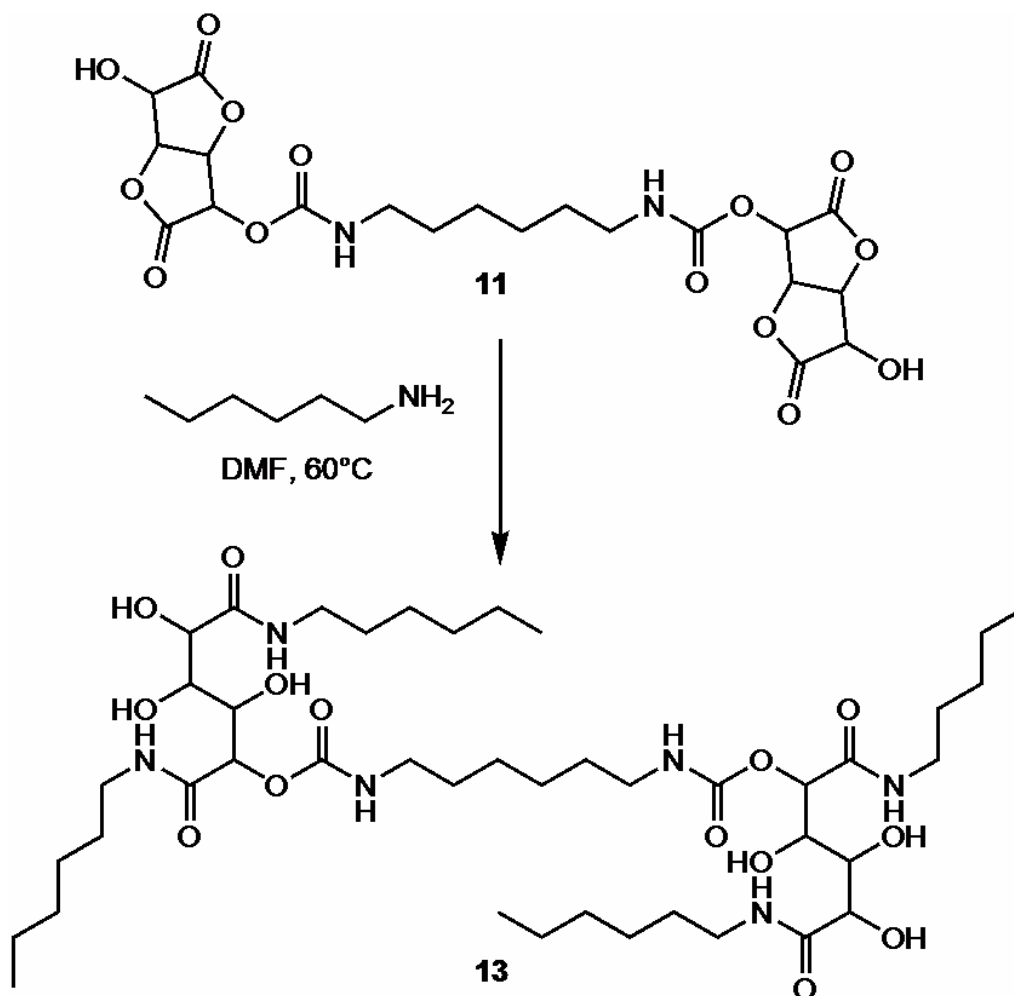


Abb. 5.18. Modellreaktion der Aminolyse des Dilacton-HDI-Dimers **11**

Wegen der schlechten Löslichkeit des Urethanamids **13** konnte das Produkt der Aminolyse des Dilacton-HDI-Dimers **11** aber weder mit der NMR-Spektroskopie noch mit der Titration kinetisch vermessen werden. Stattdessen wurde die Gelchromatographie eingesetzt. Im GPC-Eluogramm in Abb. 5.19 sind jeweils zwei Signale für das aminolysierte Dilacton-HDI-Dimer **13** und für das Dilacton-HDI-Dimer **11** zu sehen. Da das Edukt schon ein Gemisch darstellte, musste ein Produktgemisch entstehen. Ein Teil des eingesetzten Dimers trug nur eine reaktive Dilactoneinheit pro Molekül und konnte daher nur mit zwei Hexylaminen reagieren. Der andere Teil reagierte mit seinen reaktiven Dilactoneinheiten zum gewünschten Endprodukt.

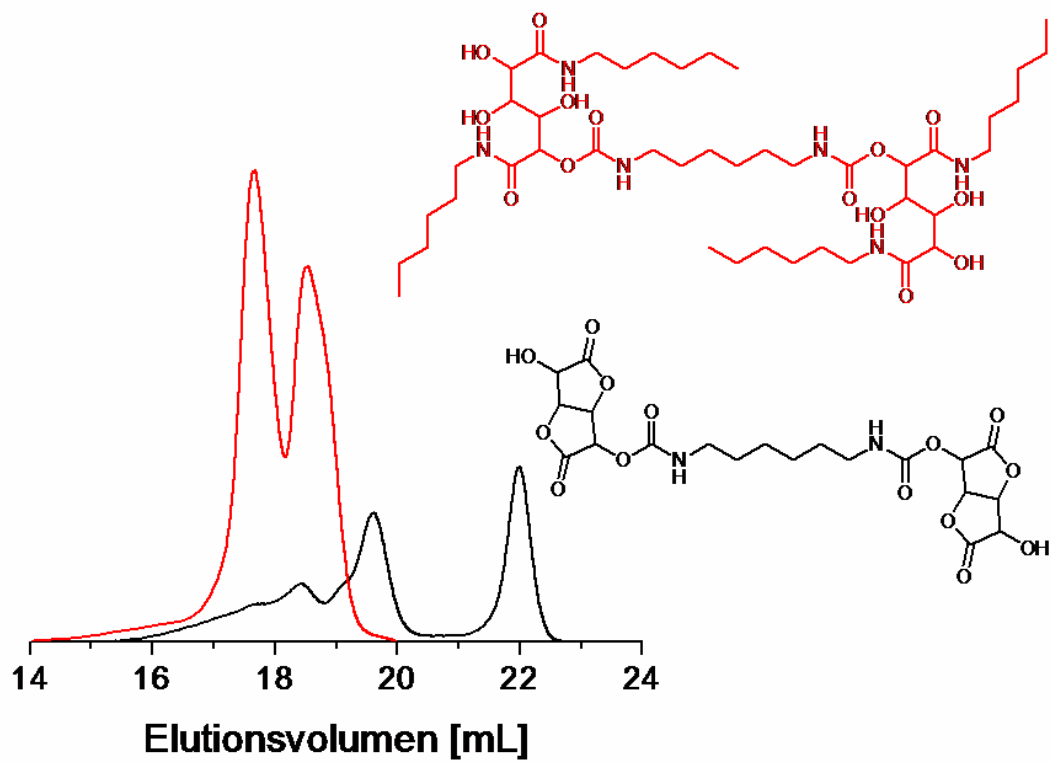


Abb. 5.19. DMF-GPC der Aminolyse des Dilacton-HDI-Dimers 11

6. Ether

Etherderivate der Zuckersäuren sind bisher kaum literaturbekannt. In Ref. 76 ist ein Tetramethylether beschrieben, allerdings vom Galactitol ausgehend^[76]. In Ref. 77 ist eine Synthese von Zuckersäureethern beschrieben, aber ohne Details^[77]. In dieser Arbeit wurden verschiedene Syntheserouten für Etherderivate des Dilactons entwickelt.

6.1. Synthese der Etherderivate

Nach Abb. 6.1 wurden verschiedene Synthesestrategien für Etherderivate direkt aus dem Dilacton **1** entwickelt.

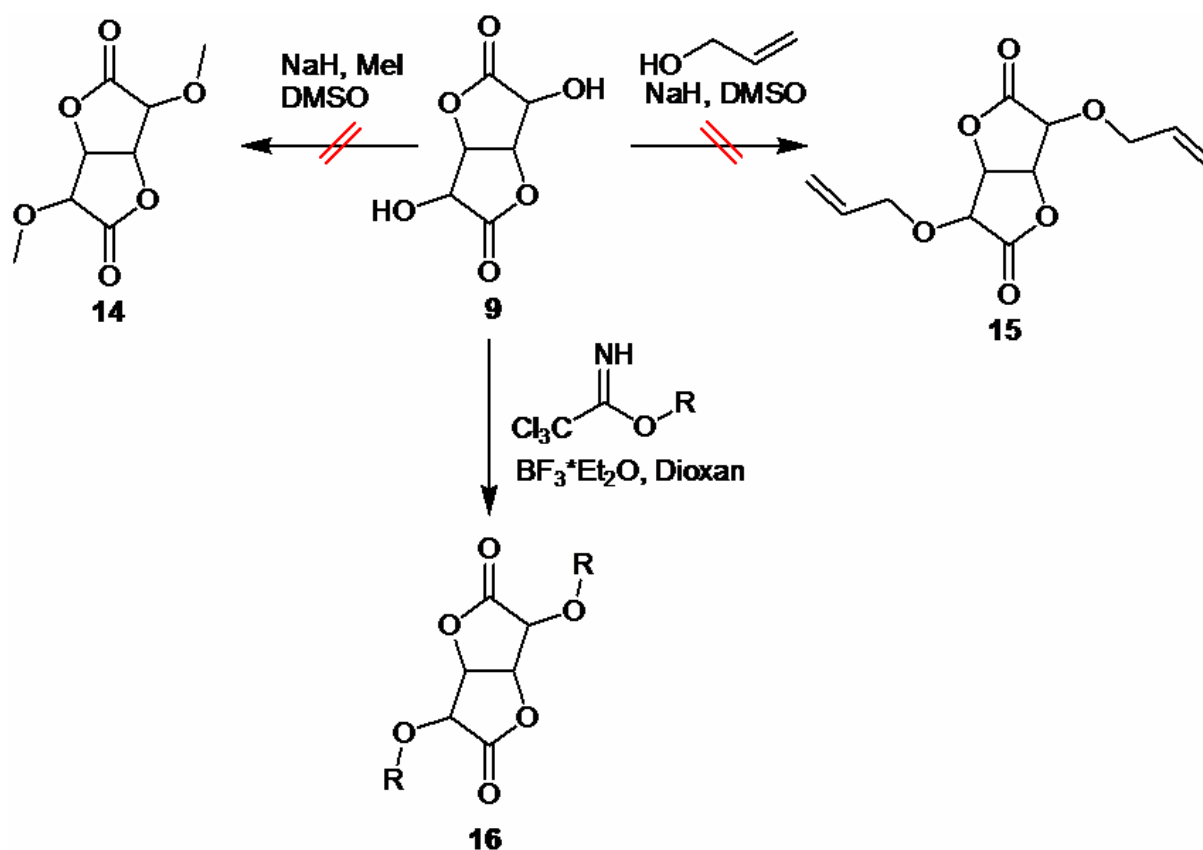


Abb. 6.1. Ethersynthesen für das Dilacton **1**

Die direkte Methylierung des Dilactons **1** mit Methyljodid in DMSO und Natriumhydrid als Base gelang nicht. Wie schon in Ref. 72 beschrieben, öffneten sich die Lactonringe^[72]. Eine Williamson'sche Ethersynthese des Dilactons mit Allylbromid und Natriumhydrid in DMSO war ebenfalls erfolglos.

Schließlich wurde die Trichloracetimidatmethode angewandt, eine in den achtziger Jahren von Schmidt entwickelte Methode zur Glykosidierung von Kohlenhydraten. Sie stellt eine mildere Alternative zur Königs-Knorr-Synthese dar, die unter drastischen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden muss^[78,79].

Beim Trichloracetimidat-Verfahren wird zunächst Trichloracetonitril nach Abb. 6.2 mit einem Alkohol unter Basenkatalyse zu dem Trichloracetimidat umgesetzt. Dazu sind starke, nicht nucleophile Basen wie DBU oder Natriumhydrid vonnöten. Besonders reaktiv sind Trichloracetimidate mit allylischen und benzyllischen Alkoholen. Die Hydroxyfunktion am anomeren Kohlenstoff von Kohlenhydraten eignet sich ebenfalls gut^[78,79].

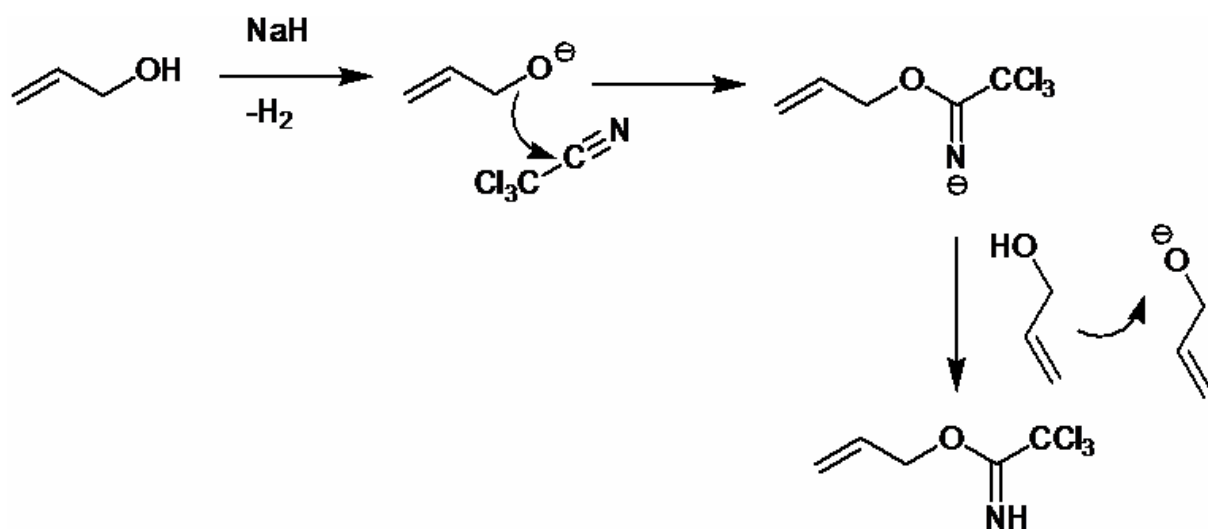
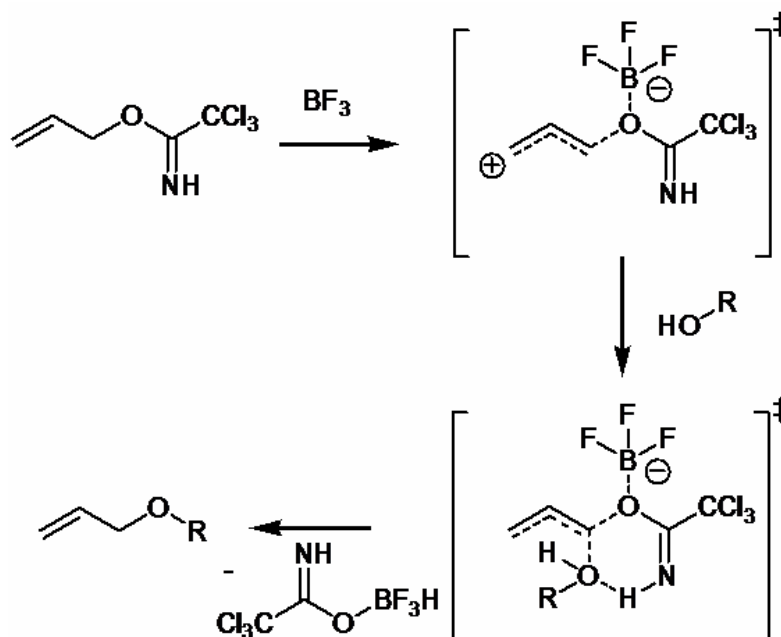


Abb. 6.2. Mechanismus der Trichloracetimidat-Bildung^[78,79]

Die Veretherung mit Trichloracetimidaten läuft als S_N2-Reaktion nach Abb. 6.3 ab. Erst wird Bortrifluorid durch das Trichloracetimidat komplexiert. Der Komplex wird vom Alkohol angegriffen, wobei sich der Ether über einen Sechsring-Übergangszustand bildet^[78-81].

Abb. 6.3.
Mechanismus der
Veretherung mit
Trichloracetimidaten^[78-81]



In dieser Arbeit wurden das Allyl- und das Benzyltrichloracetimidat synthetisiert und eingesetzt. Für ihre Synthese wurden die entsprechenden Alkohole mit Natriumhydrid in Diethylether deprotoniert und dann mit Trichloracetonitril umgesetzt. Die beiden Trichloracetimidate wurden durch Destillation gereinigt (Abb. 6.4)^[82,83].

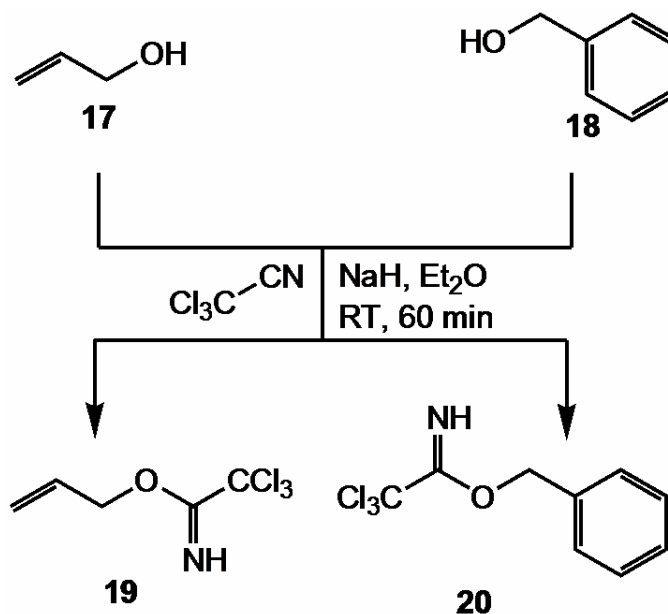


Abb. 6.4. Synthese des Allyl- **19** und Benzyltrichloracetimidat **20**^[82,83]

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Allylderivats **19** in Abb. 6.5a zeigt die Doppelbindungsprotonen bei 6 ppm und 4.7 ppm und das Spektrum des Benzylderivats **20** in Abb. 6.5b die aromatischen Protonen bei 7.1 ppm. Bei 8.5 ppm erscheint das Proton der Imidatgruppe.

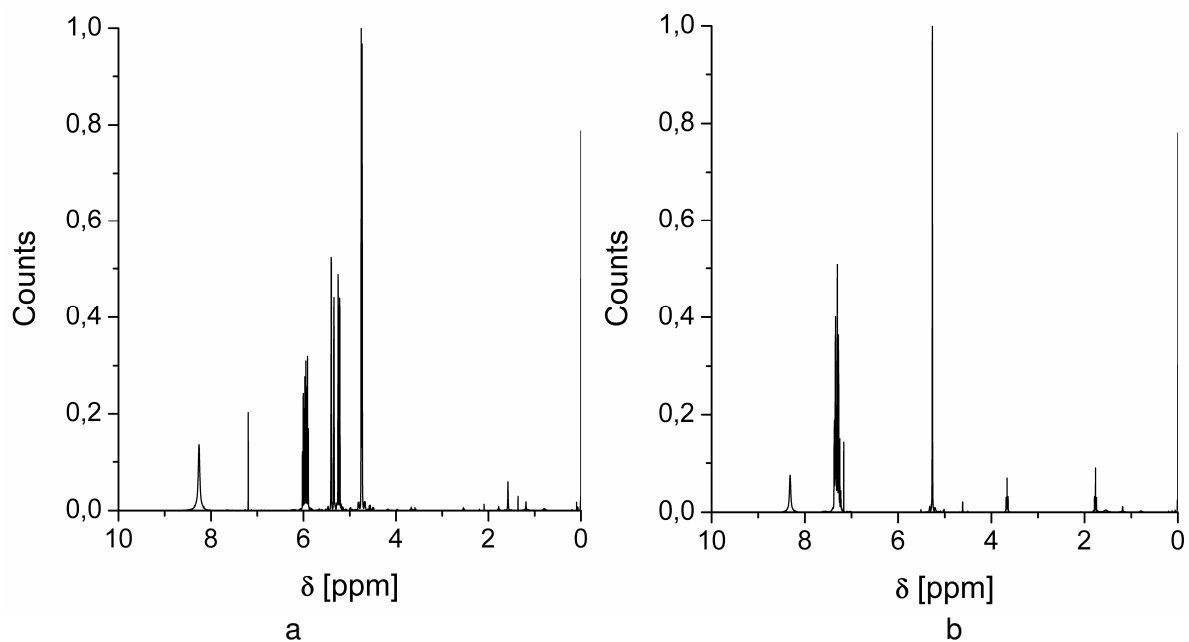


Abb. 6.5. ¹H-NMR-Spektren: (a) Benzyltrichloracetimidat **20**, (b) Allyltrichloracetimidat **19**

Das Dilacton **1** wurde nach Abb. 6.6 mit den Trichloracetimidaten und Bortrifluorid als Katalysator in Dioxan bei Raumtemperatur verethert. Das Produkt wurde über eine Kieselgelfiltration aufgereinigt und anschließend mit Dichlormethan gewaschen. Da die Abtrennung des Trichloressigsäureamids Probleme bereitete, wurde dies mehrfach wiederholt.

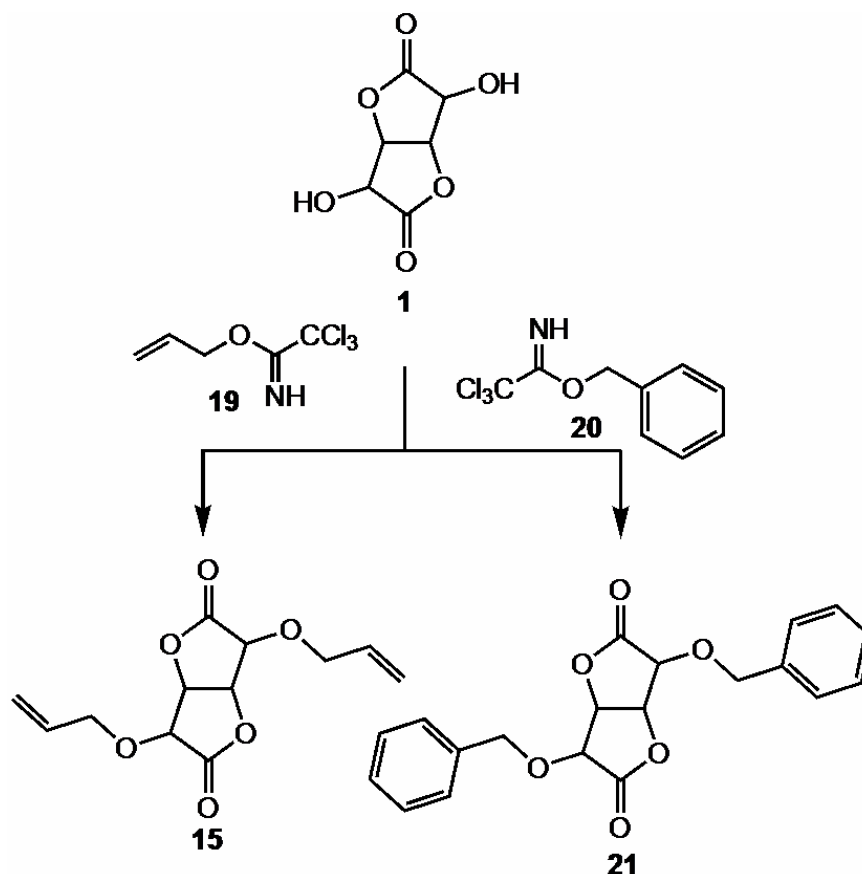


Abb. 6.6. Ethersynthesen des Dilactons **1**

Abb. 6.7 zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum des Diallyldiethers **15**. Um 171 ppm liegen die beiden Carbonyl-Kohlenstoffe der Lactonfunktionen, bei 140 ppm und 120 ppm die Doppelbindungskohlenstoffe. Bei 65 ppm erscheint der Allylkohlenstoff.

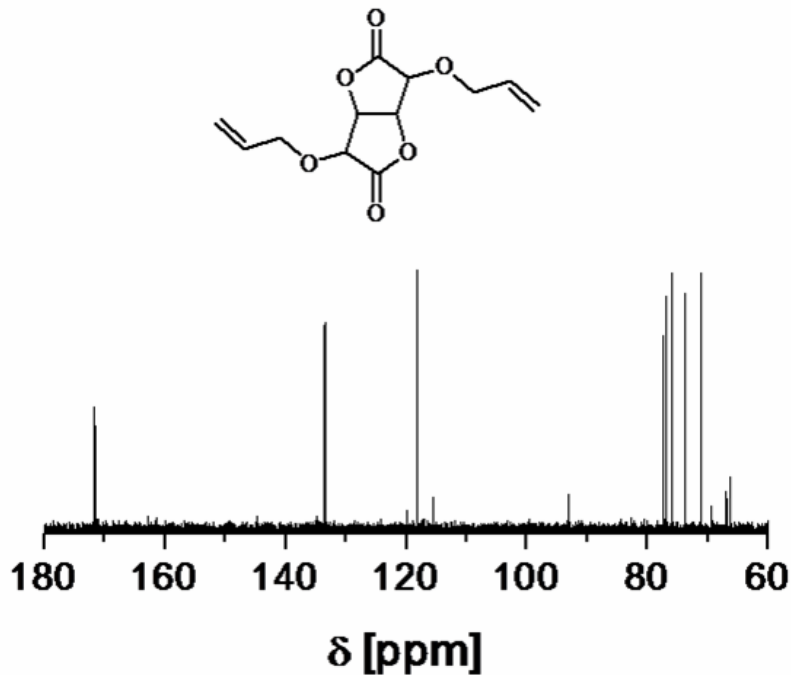


Abb. 6.7. ^{13}C -NMR-Spektrum des Diallylethers **15**

Das MALDI-Massenspektrum in Abb. 6.8 weist den Molpeak des Diallylethers **15** bei 277 Da als Natriumaddukt und bei 295 Da als Kaliumaddukt auf. Der Peak bei 361 Da stammt von restlichem Trichloressigsäureamid.

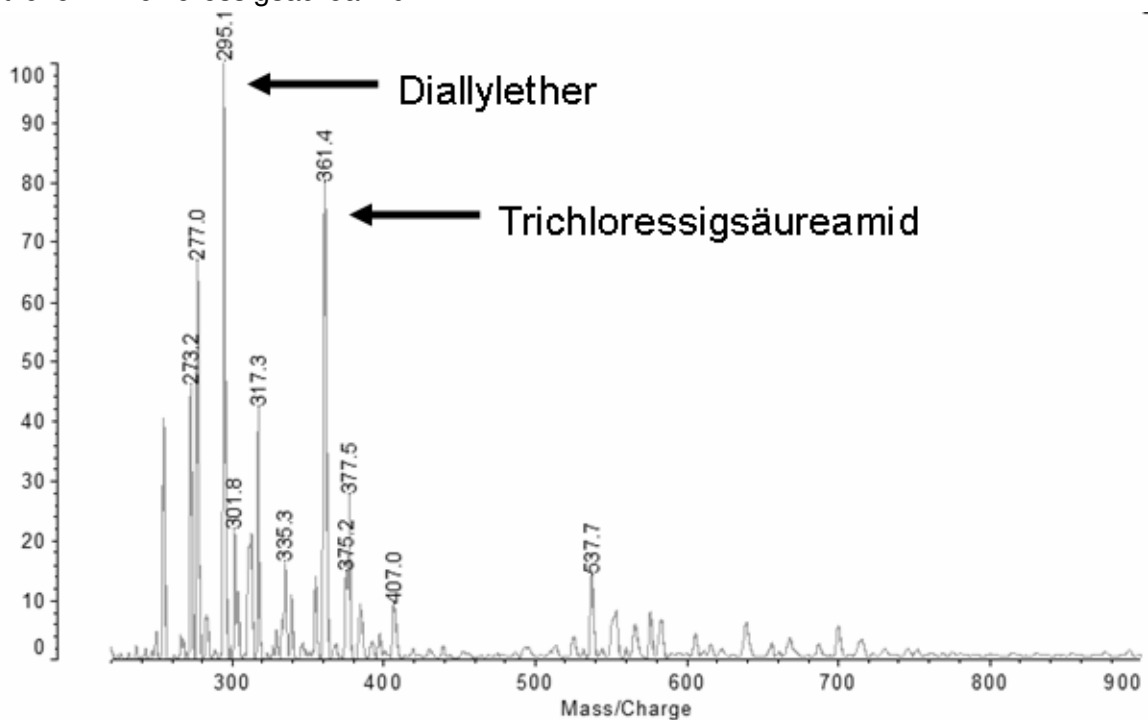


Abb. 6.8. MALDI-Massenspektrum des Diallylethers **15**

Im ^{13}C -NMR-Spektrum des Dibenzylethers **21** in Abb. 6.9 liegen bei 150 ppm und 125 ppm die Aromatenkohlenstoffe. Der Molpeak erscheint im MALDI-Massenspektrum in Abb. 6.10 bei 377 Da als Natriumaddukt.

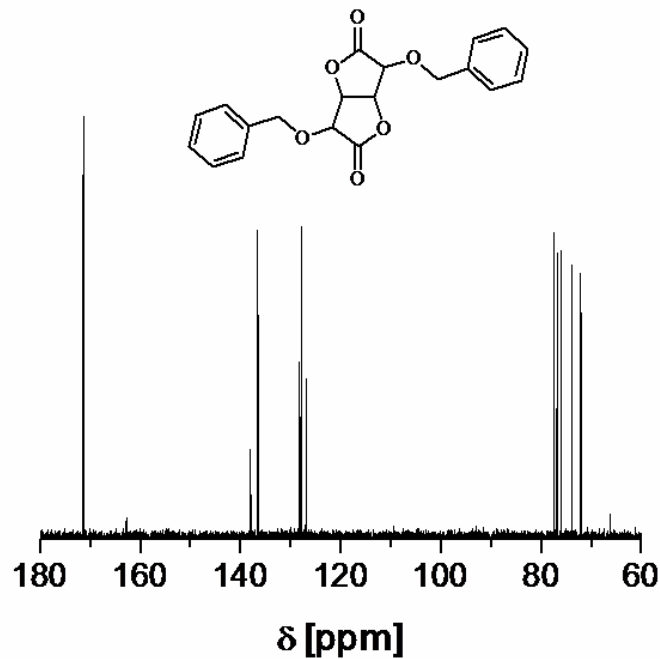


Abb. 6.9. ^{13}C -NMR-Spektrum des Dibenzylethers **21**

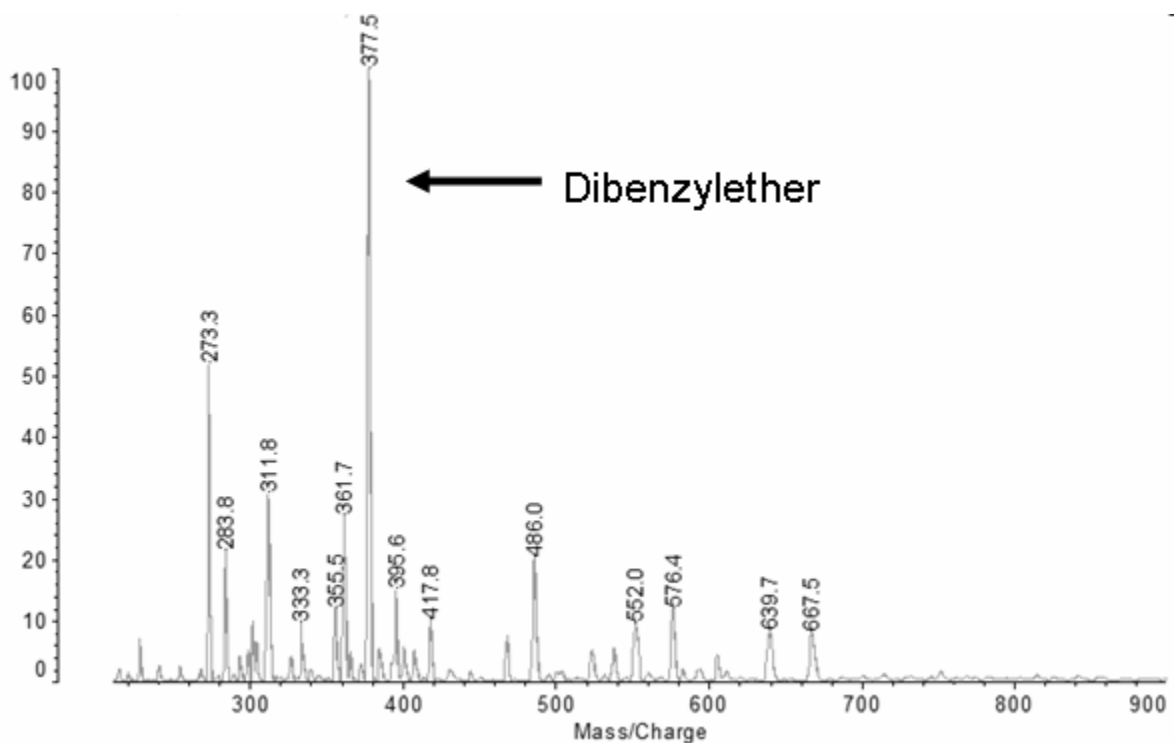



Abb. 6.10. MALDI-Massenspektrum des Dibenzylethers **21**

Der Dibenzylether **21** fiel in wesentlich höherer Reinheit als der Diallylether an. Beim Allylether **15** störte seine hohe Löslichkeit in Dichlormethan, die das Auswaschen des



Trichloressigsäureamids mit Dichlormethan erschwerte. Der Dibenzylether **21** konnte häufiger mit Dichlormethan gewaschen werden.

6.2. Aminolyse

Der Dibenzylether **21** wurde mit Hexylamin bei 60 °C in Methanol aminolysiert (Abb. 6.11).

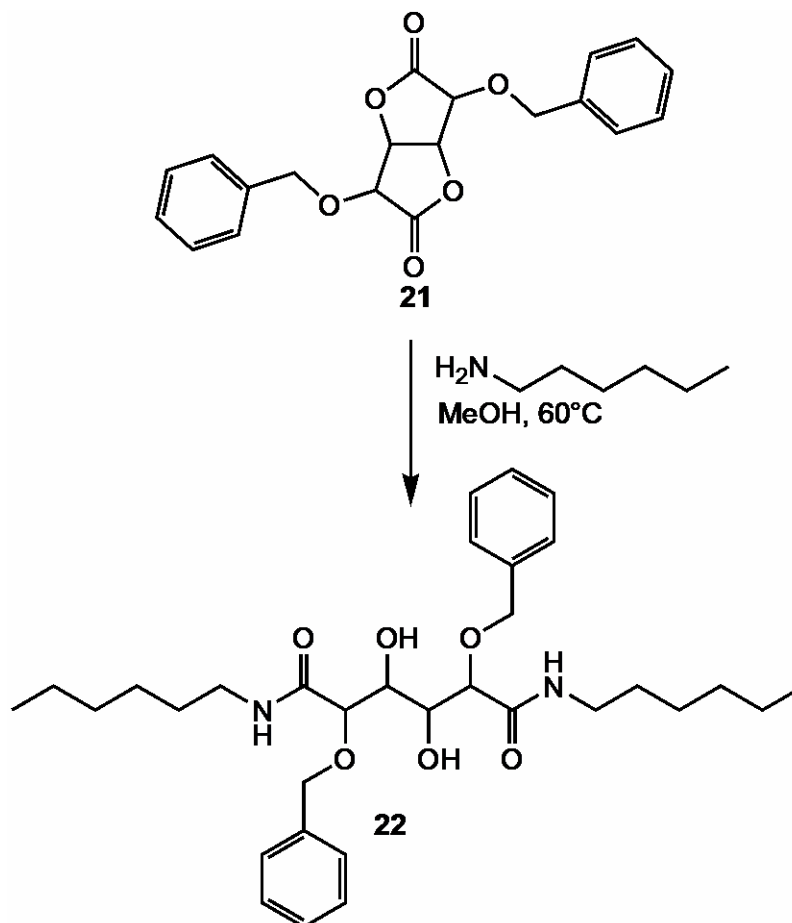


Abb. 6.11. Aminolyse des Dibenzylethers **21**

Das ^{13}C -NMR-Spektrum in Abb. 6.12 weist alle Signale des Diamidprodukts **22** auf. Bei 170 ppm sind die zwei Amidcarbonyle zu sehen. Die Aromatenkohlenstoffe liegen bei 150 ppm und 120 ppm. Bei 40 ppm erscheint auch der α -Kohlenstoff des gebundenen Hexylamins.

Die IR-Spektren des Dibenzylethers **21** und des daraus entstandenen Dibenzyletherdiamids **22** werden in Abb. 6.13 gezeigt. Auffällig ist die Bande der NH-Valenzschwingung bei 3400-3200 cm^{-1} . Die Lactonbande bei 1790 cm^{-1} verschwindet, stattdessen erscheinen die Amiddoppelbanden bei 1650 cm^{-1} und 1550 cm^{-1} . Die C-O-Valenzschwingungen der Etherbindungen treten bei 1000-1100 cm^{-1} auf.

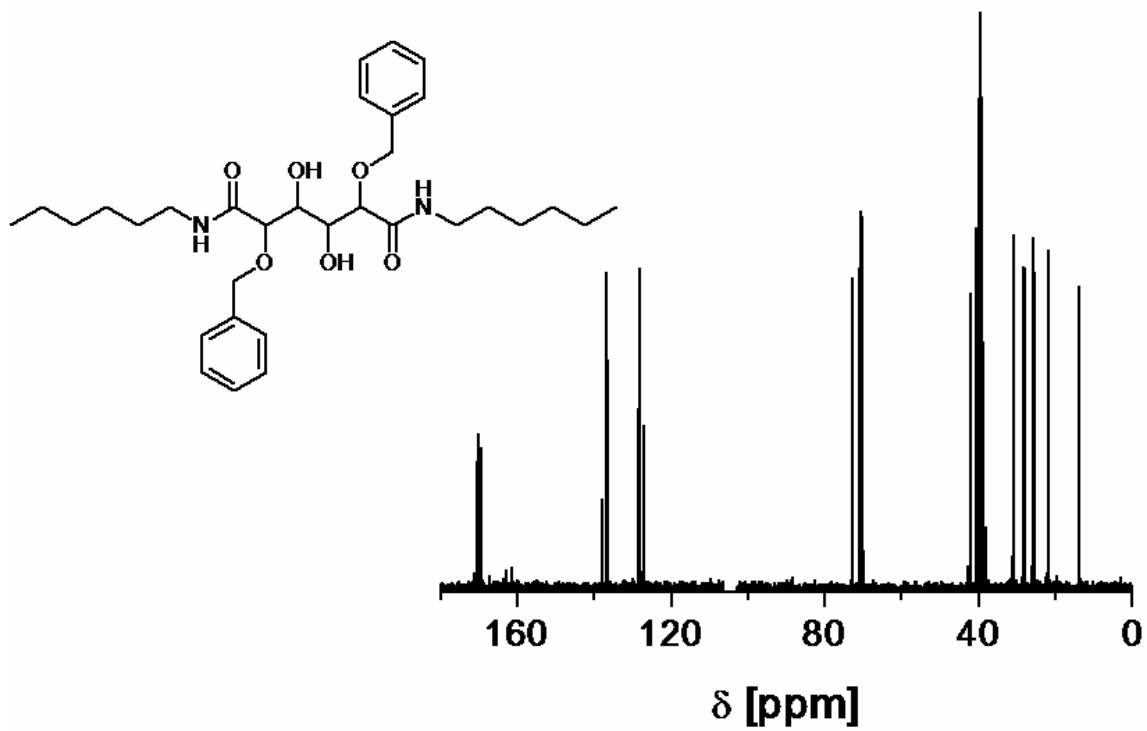


Abb. 6.12. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des Diamids aus dem Dibenzylether **22**

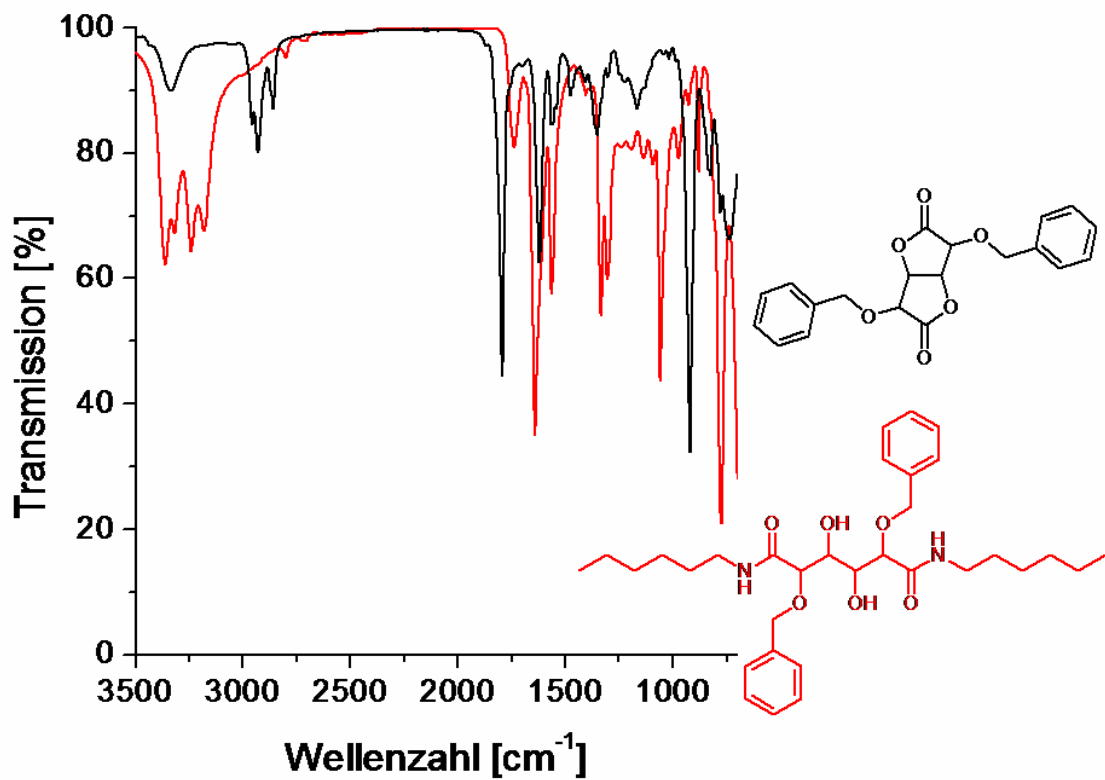


Abb. 6.13. IR-Spektrum des Diamids aus dem Dibenzylether **22**

7. Kinetik der Aminolysen

Die Aminolyse von Zuckersäureestern ist schon bei Raumtemperatur anomal schnell, weshalb die Zuckersäureester als aktivierte Ester bezeichnet werden. In der Literatur wurde dies insbesondere von Ogata, Kiely, Hoagland und in der Vorläuferdissertation zu dieser Arbeit erforscht^[66,67,69,70,84-87]. Im Folgenden wird der Effekt der Substitution am Dilacton beschrieben. Die Dilactone in Abb. 7.1 wurden verwendet.

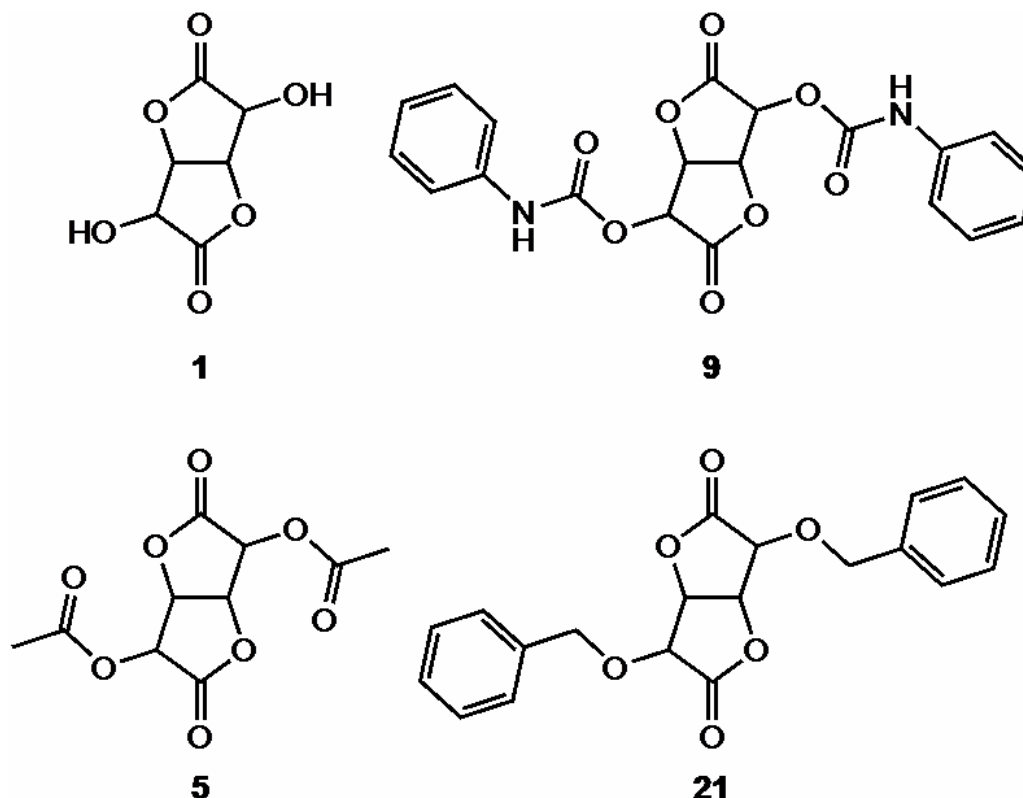


Abb. 7.1. Edukte für die Aminolysen

Die Aminolysen wurden stets bei 60 °C in einer Konzentration von 0.06 mol/L durchgeführt. Die Geschwindigkeit der Reaktion wurde über den Amingehalt durch Rücktitration ermittelt. Dazu wurden Zwischenproben gezogen, in denen die Reaktion durch Zugabe eines Überschusses an 0.1 M Salzsäure gestoppt wurde. Der Überschuss der Salzsäure wurde mit 0.1 M Natronlauge rücktitriert, woraus sich der Umsatz p ergibt.

7.1. Ethanolamin

In der Vorläuferarbeit zu dieser Dissertation wurde die Aminolyse des einfachen Dilactons **1** schon mit Ethanolamin in Methanol und DMSO kinetisch vermessen. ^[66]

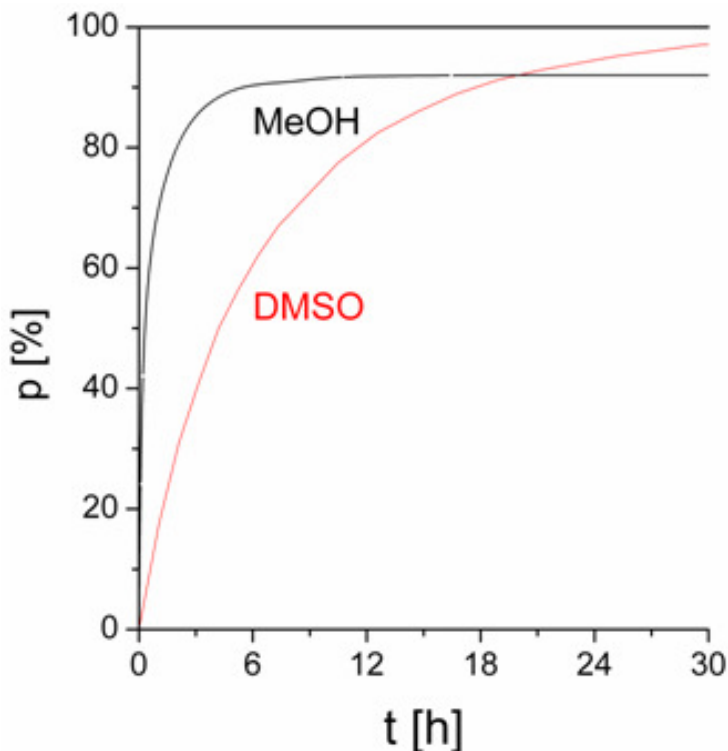


Abb. 7.2. Aminolyse in Methanol und DMSO (Grafik entnommen aus Ref. 66)

Auch in dieser Arbeit wurde Ethanolamin für die Kinetiken in verschiedenen Lösemitteln eingesetzt (Abb. 7.3).

In Abb. 7.4 sind die Umsatzdiagramme der Aminolysen der vier Dilactone **23** in Methanol zusammengefasst. Die Substitution an den Hydroxyfunktionen des Dilactons **1** schlägt sich deutlich nieder. Das unsubstituierte Dilacton **1** ist mit einer Halbwertszeit unter 1 h am schnellsten. Fast ebenso schnell ist das acetylierte Dilacton **5**, weil es bei der Aminolyse seine Acetylgruppen verliert (Kap. 4). Merkwürdig langsamer ist das urethanbesetzte Dilacton **9** mit einer Halbwertszeit von 3 h und noch langsamer das dibenzylierte Dilacton **21**, das nicht einmal einen vollen Umsatz erreichte. Darin äußert sich die sterische Hinderung durch die voluminösen Substituenten.

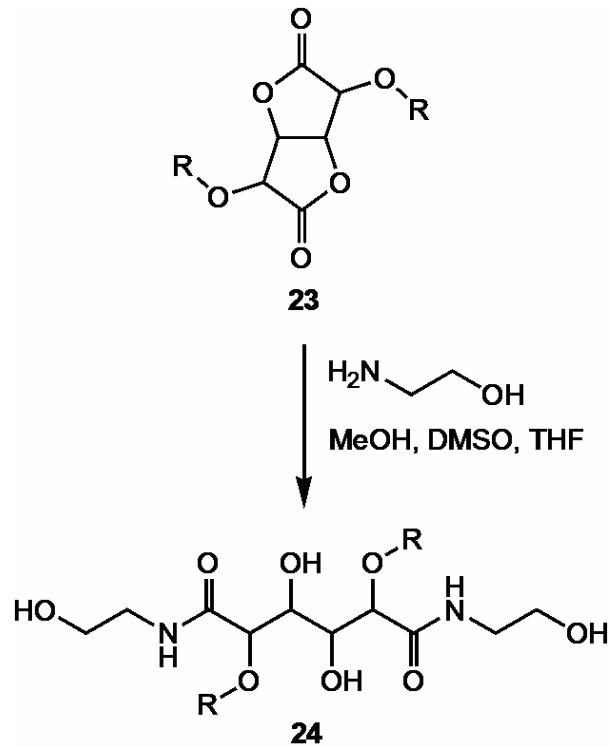


Abb. 7.3. Modellreaktion der Aminolyse in verschiedenen Lösemitteln

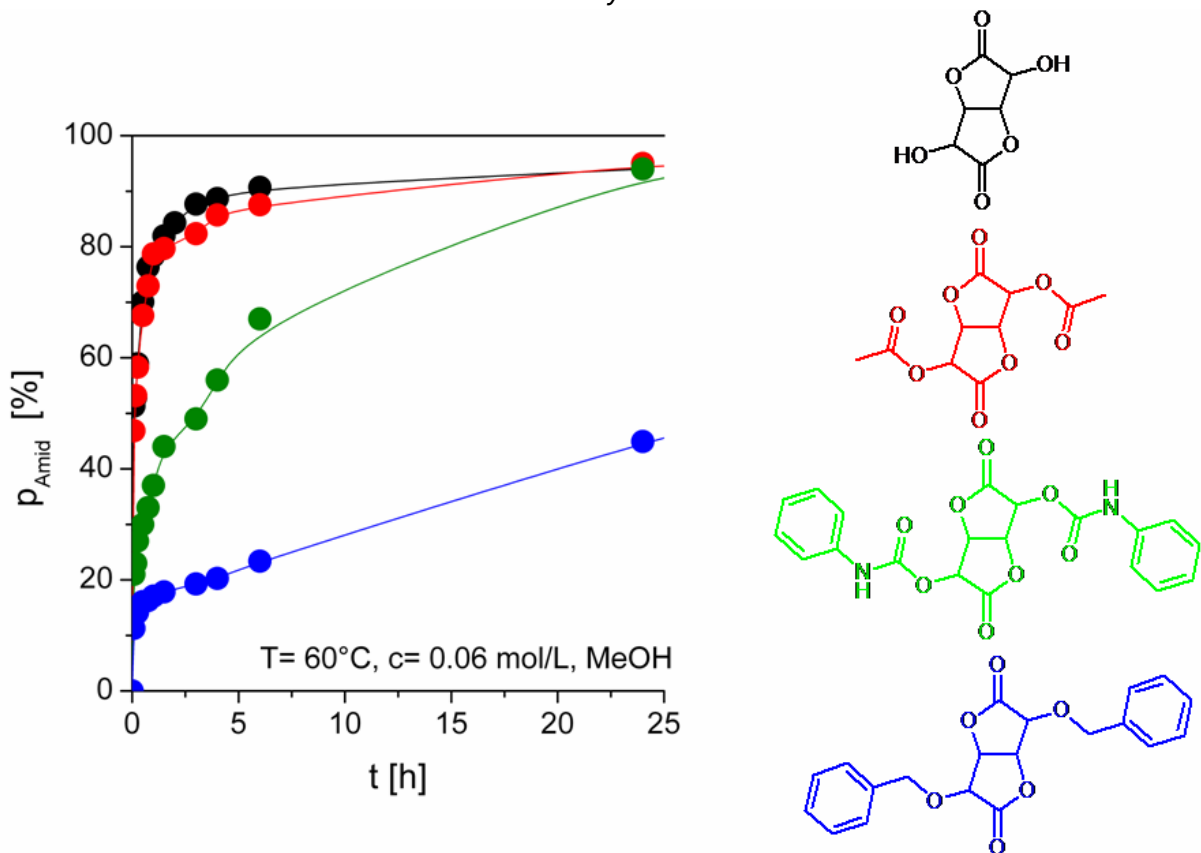


Abb. 7.4. Umsatzkurven der Aminolysen in Methanol

In Abb. 7.5 werden die entsprechenden Umsatzdiagramme der Aminolysen in DMSO gezeigt. Das Muster ähnelt denen in Abb. 7.4. Interessant ist nur, dass die Aminolysen des

einfachen **1** und des acetylierten Dilactons **5** immer noch sehr ähnlich verlaufen, obwohl in DMSO die Acetylgruppen nicht abgespalten werden. Dies beweist die geringe sterische Wirkung der kleinen Acetylgruppe.

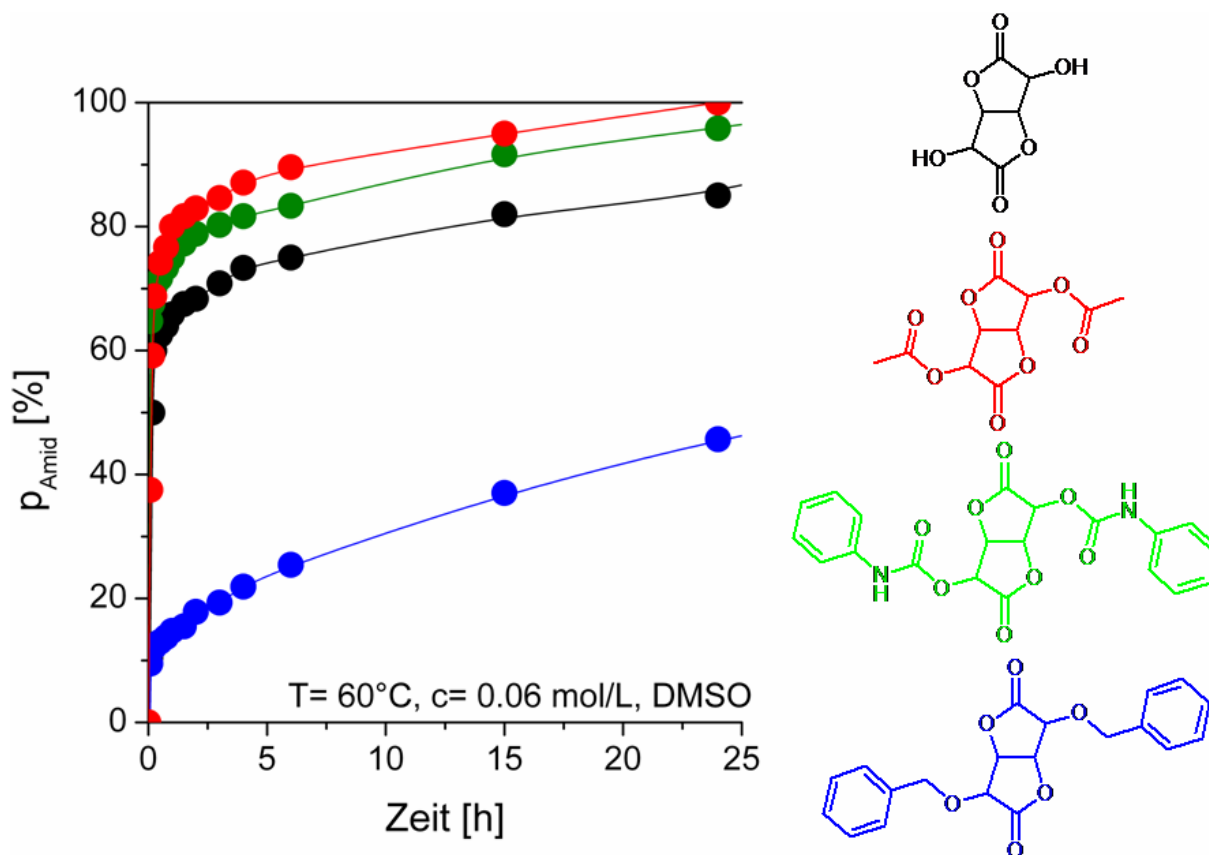


Abb. 7.5. Umsatzkurven der Aminolysen in DMSO

In Abb. 7.6 sind die in THF gemessenen Kurven zusammengestellt. Das Muster ist wieder ähnlich, jedoch mit zwei Ausnahmen: Erstens sind alle Aminolysen viel schneller als in Methanol und DMSO. Die Halbwertszeiten der Dilactone mit Ausnahme des Dibenzyletherderivats **21** liegen im einstelligen Minutenbereich. Zweitens ist das acetylierte Dilacton **22** exorbitant schnell, mit einer unmessbaren Halbwertszeit unter 1 min. Diese hohe Geschwindigkeit lässt sich bisher nicht erklären.

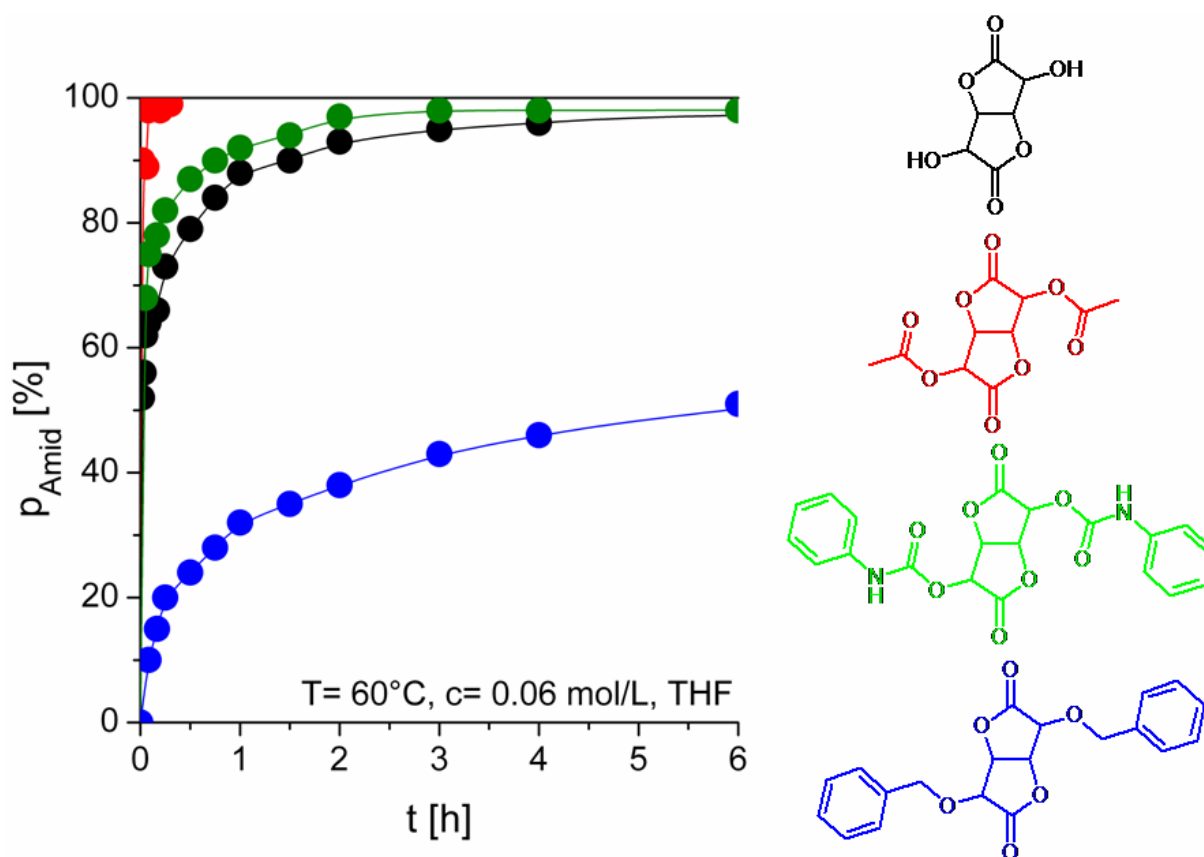


Abb. 7.6. Umsatzkurven der Aminolysen in THF

7.2. Hexamethyldiamin

Die Dilactone **23** wurden in Methanol auch mit Hexamethyldiamin (HMDA) umgesetzt, wobei Polyhydroxypolyamide (PHPA) **25** entstanden. Solche PHPA **25** eignen sich als schnelle Koppler, wie sie bei Kleb- und Dichtstoffen gebraucht werden. Auch für den Einsatz im Gesundheits- und Life-Science-Bereich könnten sie sich eignen, etwa zum Koppeln von Aminosäuren oder als Wundkleber, ebenso in Drug-Delivery-Systemen und im Tissue-Engineering^[77, 88-92].

Die Polykondensationen wurden in Methanol bei 60°C durchgeführt (Abb. 7.7). Die PHPAs **25** fielen während der Reaktion als weiße Niederschläge aus. Eine genaue Analyse der Kinetik war deshalb unmöglich. Nur der Zeitpunkt des Ausfallens der Produkte, der immerhin merklichen Umsatz anzeigt, konnte vermerkt werden. Nach den Ergebnissen im vorigen Abschnitt kamen die Niederschläge erwartungsgemäß nach 1-3 h mit der Ausnahme des Dilactondibenzylethers **21**, bei dem der Niederschlag erst nach 1 d auftrat.

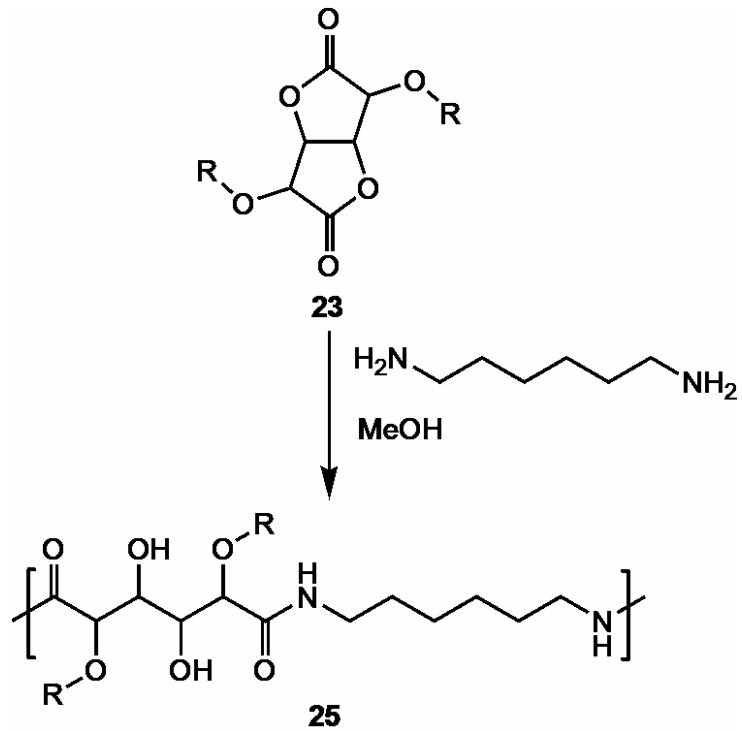


Abb. 7.7. Modellreaktion der Aminolyse mit HMDA

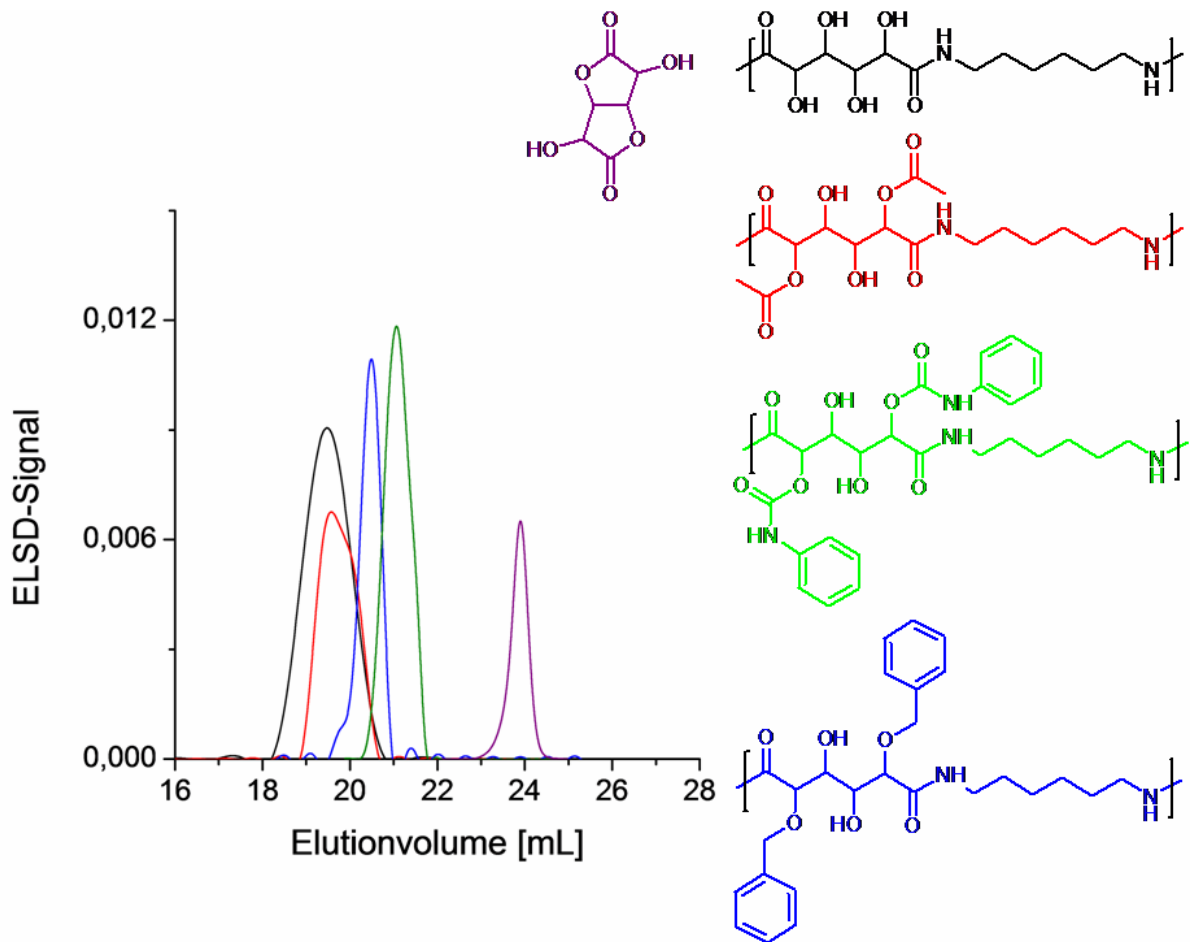


Abb. 7.8. GPC-Kurven der PHPAs

Die GPC-Kurven in Abb. 7.8 weisen durchweg nur kurz-kettige Polykondensate aus. Im Übrigen bestätigen sie die Ergebnisse des vorigen Abschnitts. Das einfache **1** und acetylierte Dilacton **5** lieferten Oligomerketten. Die urethan- (**9**) und benzyletherbesetzten Dilactone (**21**) reagierten dagegen kaum zu Ketten.

Auch die Wasseraufnahme der Produkte wurde charakterisiert. Sie war von Interesse, weil gerade für sie die Substituenten eine große Rolle spielen sollte. Dies bestätigt sich in Abb. 7.9. Zur Bestimmung der Wasseraufnahme X

$$X = \frac{m_{nass}}{m_{trocken}}$$

wurde das Polymer (2 Gew%) 15 min in destilliertem Wasser gelagert. Danach wurde das Polymer durch Filtration isoliert und anschließend gewogen. Die Balken in Abb. 7.9 beweisen den Effekt der Hydrophobisierung der Dilactone deutlich. Die aromatischen Ringe des Diphenylurethans **9** und Dilactondibenzylethers **21** sind am wirksamsten.

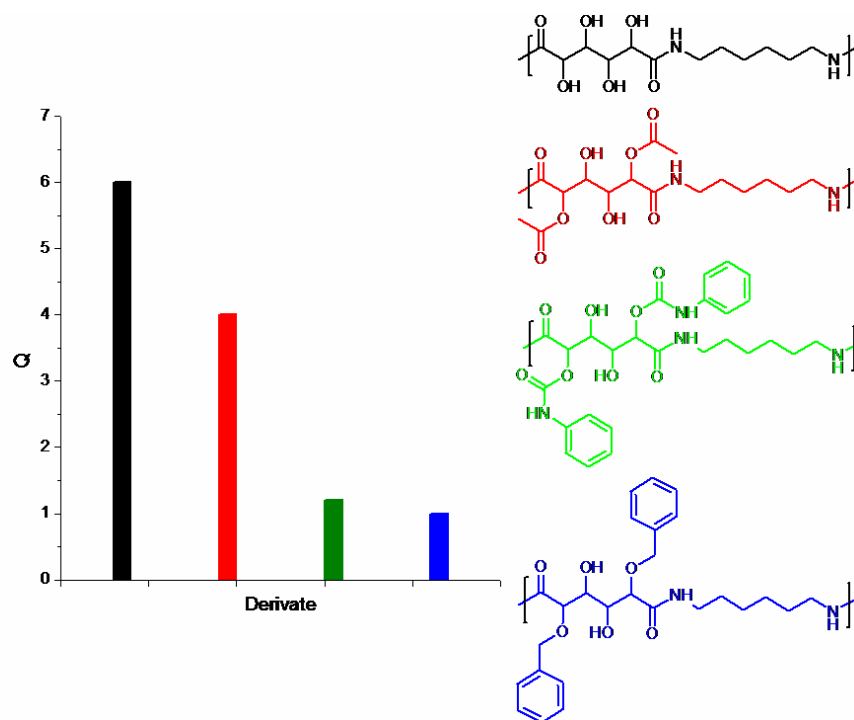


Abb. 7.9. Wasseraufnahme der Kondensationsprodukte

8. Kammcopolymere mit dem Dilacton

Da das Dilacton **1** verschiedenerlei Funktionen trägt, lag es nahe, es in Polymerketten einzubauen und dort als Verzweigungsstellen zu benutzen. In dieser Arbeit wurden gemäß Abb. 8.1 verzweigte Polyester-Polyamide in Form von Kammpolymeren aufgebaut. Die Polyamidkette wurde am Dilacton auf die Polyesterkette gepfropft.

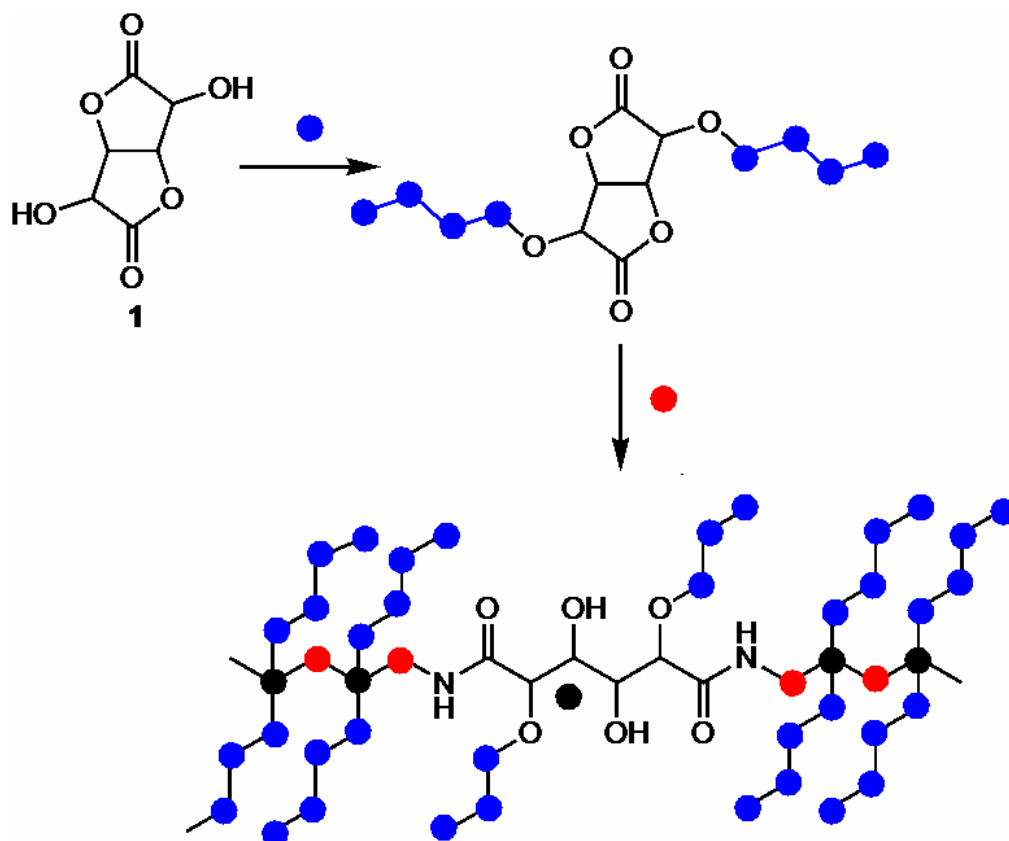


Abb. 8.1. Dilactonhaltige Polyester und daraus resultierende Polyester-Polyamide

8.1. Polyester

Die Polyesterketten wurden gemäß Abb. 8.2 durch eine ringöffnende Polymerisation aus Caprolacton **26** oder Lactid **27** und etwas Dilacton **1** aufgebaut, wobei die Lactonringe erhalten blieben. Die Ketten verbinden sich dabei paarweise am Dilacton **1**. Sie enthielten somit immer nur ein Dilacton, das ungefähr in der Mitte der Produktketten, dem Polycaprolacton (PCL) **28** oder der Polymilchsäure (PLA) **29**, zu liegen kam. Die Polymerisation wurde mit Zinn-2-ethyl-hexanoat als Katalysator und dem Glucarodilacton als Cokatalysator bei 100°C in Dioxan durchgeführt. Über das Verhältnis von Startalkohol zu Monomere ließ sich die Kettenlänge der Polymeren einstellen. Die Polymere **28**, **29** wurden

in Wasser oder Methanol ausgefällt und getrocknet. Dadurch konnten sie als weiße oder gelbliche Pulver isoliert werden^[93-96].

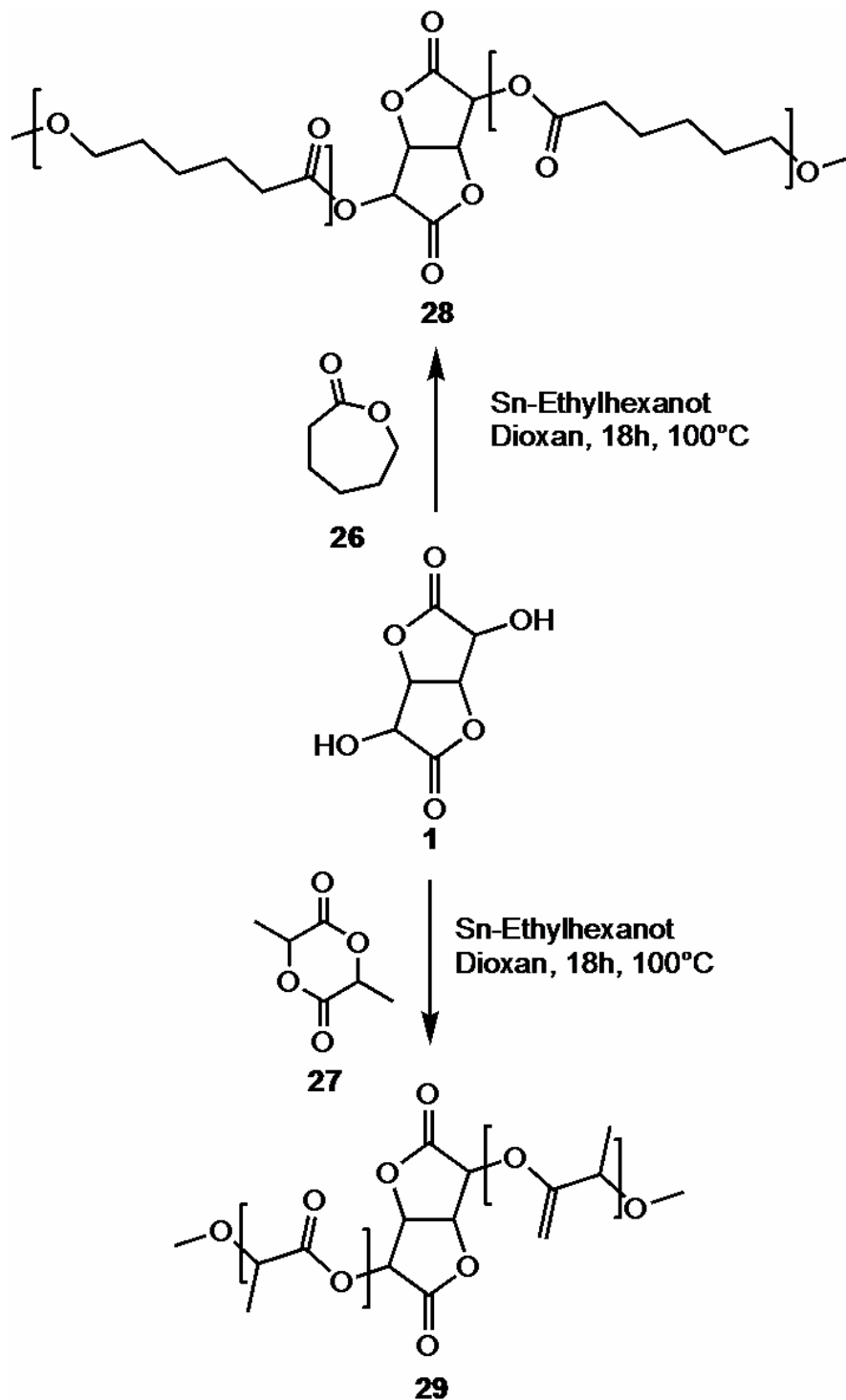


Abb. 8.2. Polymerisation von Caprolacton **26** und Lactid **27**

Der zahlenmittlere Polymerisationsgrad ergibt sich idealerweise aus dem Molverhältnis P des jeweiligen Hauptmonomeren zum Dilacton:

$$P = \frac{n_{mono}}{n_{diacton}}$$

Die GPC-Kurven in Abb. 8.3 bewiesen, dass die Polymerisationen mit $P = 400$ und $P = 600$ tatsächlich gelangen. Die Molmassen lagen im berechneten Bereich von 40-60 kDa, allerdings lagen den GPC-Kurven Kalibrationen mit PMMA-Standards zu Grunde, weshalb eine exakte Aussage über die Molmasse nicht möglich war. Die industriellen Produkte sind in der Regel längerkettig^[94,97,98].

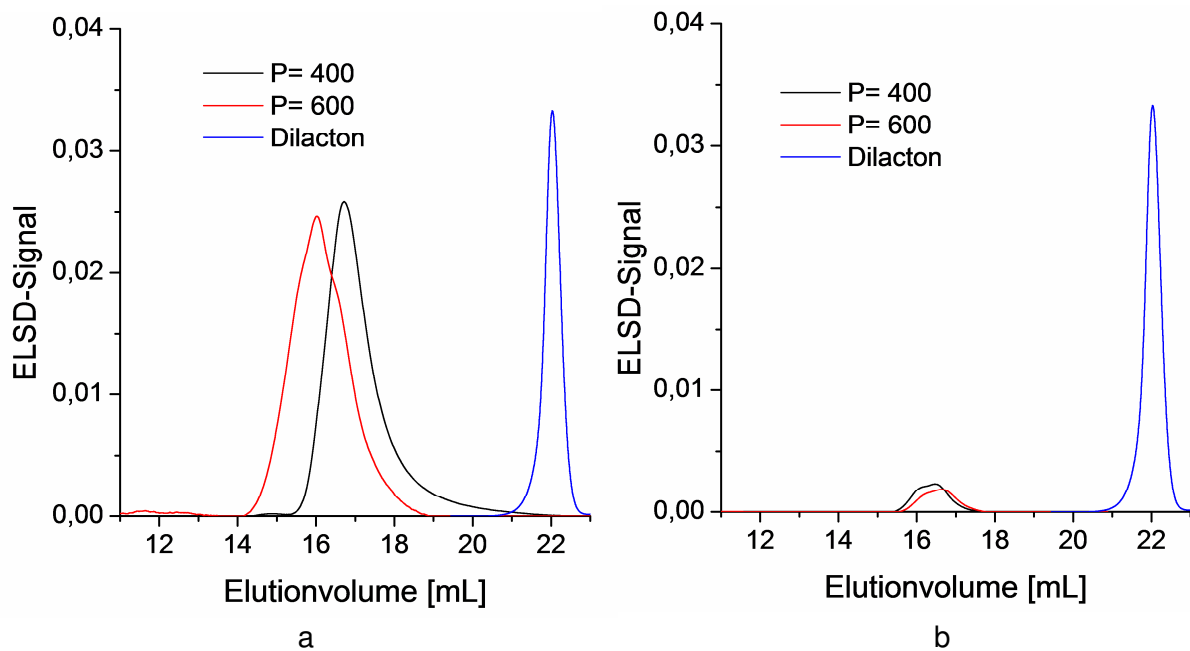


Abb. 8.3. GPC-Kurven der Polyester aus (a) Caprolacton **28**, (b) Lactid **29**

Die DSC-Kurven in Abb. 8.4 zeigen die erwarteten Übergänge. PCL schmilzt bei 55 °C. PLA hat dort seinen Glaspunkt. Da nur eine racemische PLA hergestellt wurde, fiel sie amorph an und zeigte, anders als bei der natürlichen L-PLA, keinen Schmelzpunkt^[98,99].

Beide Polymere sind thermolabil (Abb. 8.5). Selbst unter Stickstoff baut PCL **28** schon bei 300 °C ab und PLA **29** sogar schon bei 240 °C. Eventuell vorhandene Katalysatorrückstände förderten den thermischen Abbau^[100,101].

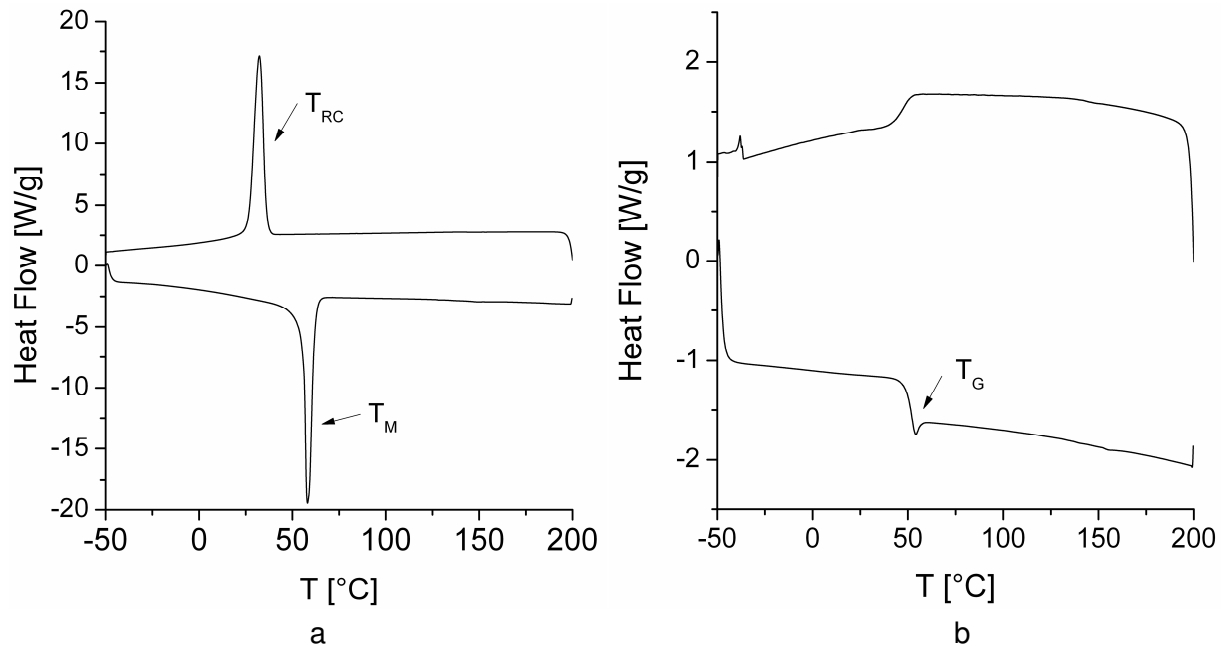


Abb. 8.4. DSC-Kurven (a) des Polycaprolactons **28**, (b) der Polymilchsäure **29**

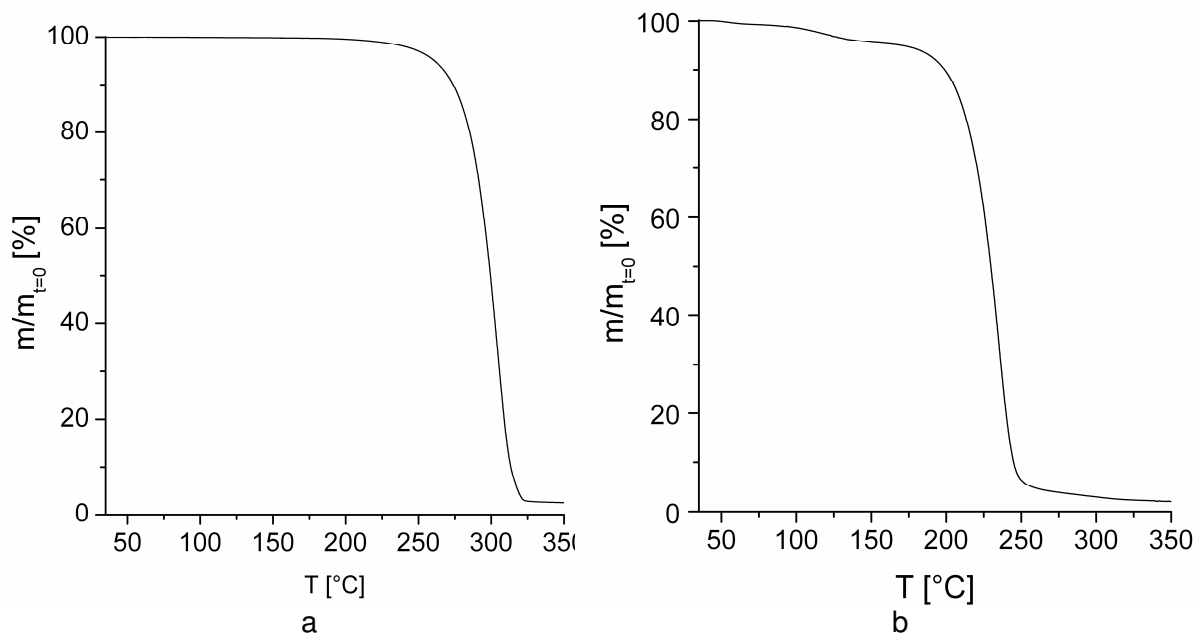


Abb. 8.5. TGA-Kurven (a) des Polycaprolactons **28**, (b) der Polymilchsäure **29**

8.2. Polyester-Polyamide

Die PCL- und PLA-Ketten **28,29** wurden nach Abb. 8.6 mit Decyldiamin **30** an den Lactonringen angegriffen, so dass Polyester-Polyamide entstanden. Das Verhältnis aus PCL **28** oder PLA **29** zu Diamin wurde aus dem mittleren Polymerisationsgrad bestimmt. Anhand der Titration in Kap. 7 konnte gezeigt werden, dass die Aminolyse innerhalb kurzer Zeit vollständig abläuft, daher wurde eine Reaktionszeit von 6h gewählt, die Konzentration wurde durch die maximale Löslichkeit der Polymere in THF bestimmt. Die Polymere **31, 32** wurden durch Ausfällen in Methanol und anschließendem Waschen mit demselben aufgereinigt.

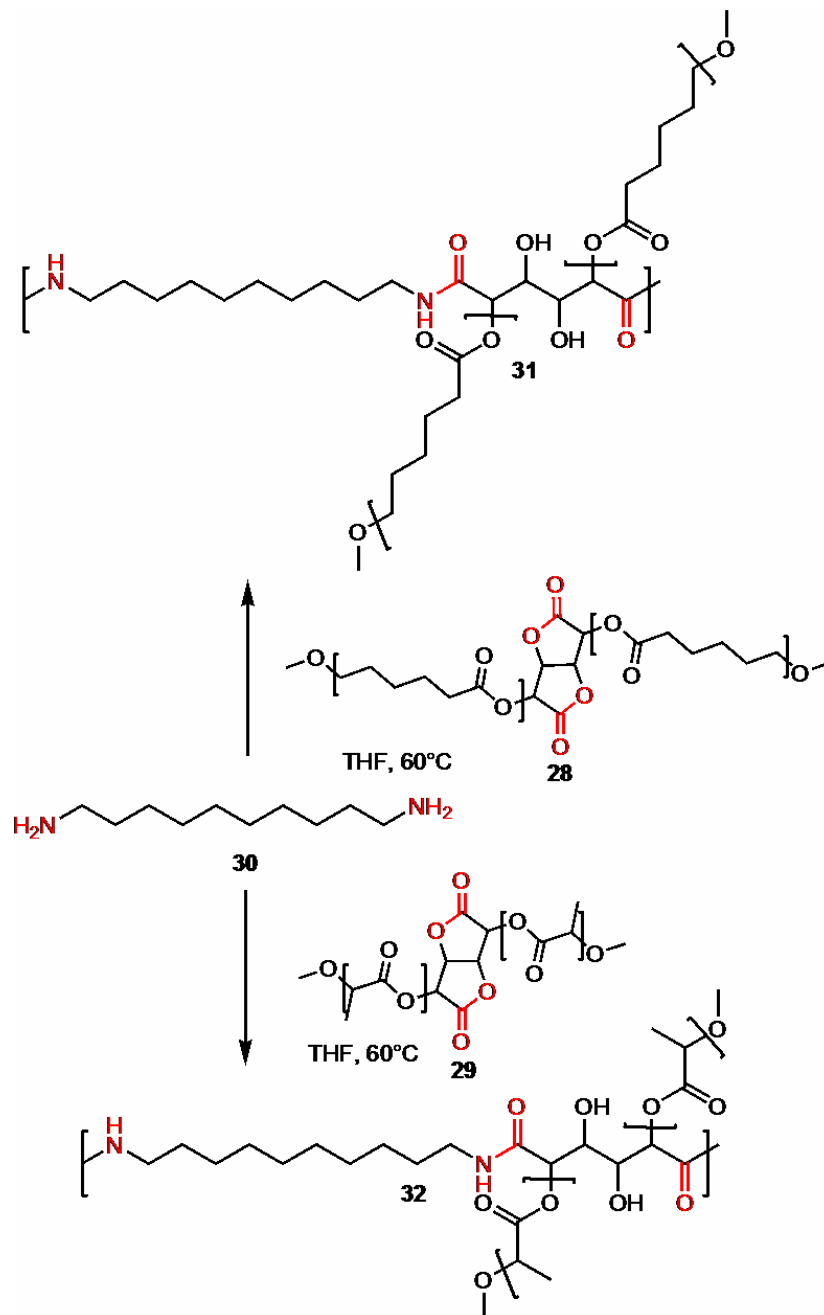


Abb. 8.6. Verzweigte Polyester-Polyamide

In den IR-Spektren in Abb. 8.7 erscheinen die Banden des Polyesters und auch die des Polyamids. Die Amidbanden sind im Vergleich zu den Esterbanden sehr klein, da die Esterbindungen durch die PCL- und PLA-Ketten um ein vielfaches häufiger sind.

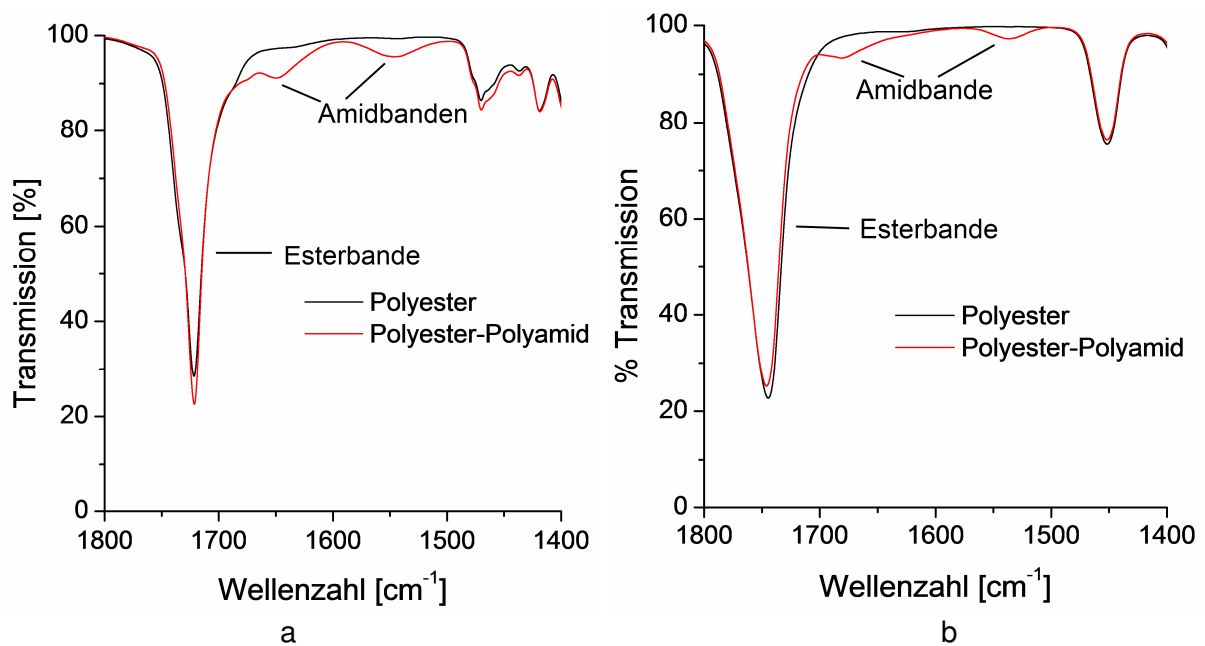


Abb. 8.7. IR-Spektren der aminolysierten (a) PCL **31**, (b) PLA **32**

Mit Modellreaktionen wurde überprüft, ob die Aminolyse am Dilacton **5** schneller lief als an den Hauptmonomeren, dem Caprolacton **26** oder dem Milchsäureester **33** (Abb. 8.8). Titrations bewiesen, dass das Dilacton **5** in der Tat bei weitem am schnellsten reagierte (Abb. 8.9). Die anderen Monomere **26**, **33** waren sehr viel langsamer.

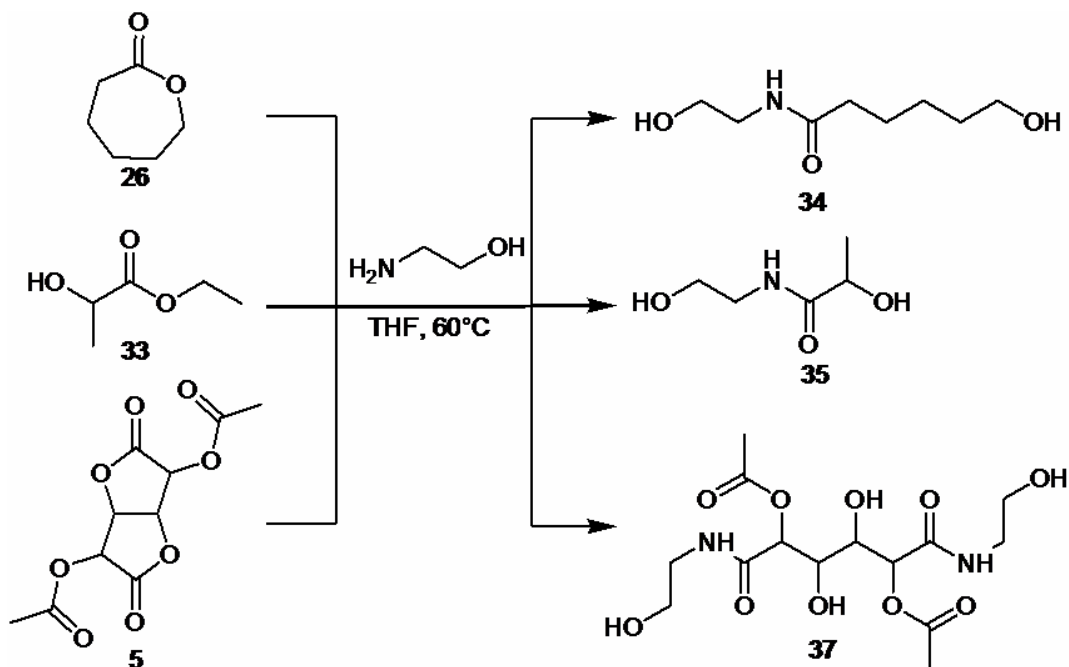


Abb. 8.8. Aminolysen der Monomere **5**, **26**, **33**

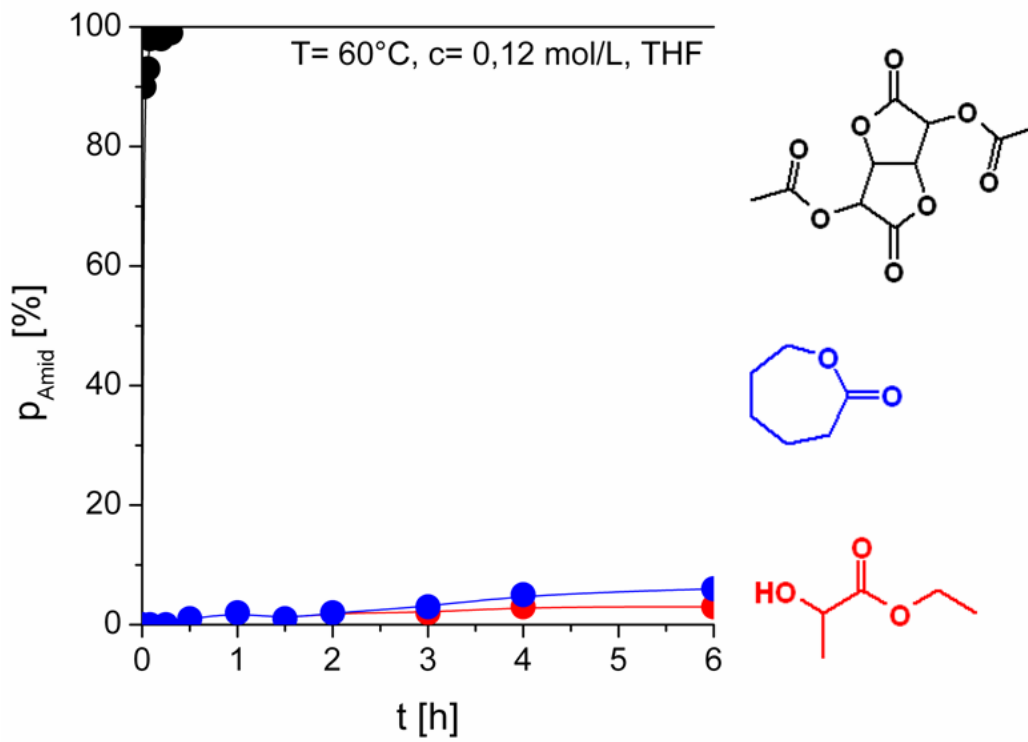


Abb. 8.9. Umsatzkurven der Aminolysen

8.3. Mechanik

Die mechanischen Eigenschaften der Polycaprolactone **28** und deren aminolysierte Varianten **31** wurden charakterisiert (Abb. 8.10). Dazu wurden durch Film- und Spritzguss Zugprüfkörper hergestellt, mit denen Zug-Dehnungsversuche durchgeführt wurden. Die Polylactide **29**, **32** ließen sich nur schwer verarbeiten, daher wurde von einer mechanischen Prüfung abgesehen. Die Zug-Dehnungskurven zeigen, dass die hergestellten Polymere **28**, **31** sehr spröde waren. Kommerzielle Polycaprolactone erreichen ein Vielfaches der Dehnung dieser PCL. Die Aminolyse wirkte sich positiv auf die Mechanik der Polycaprolactone **28** aus.

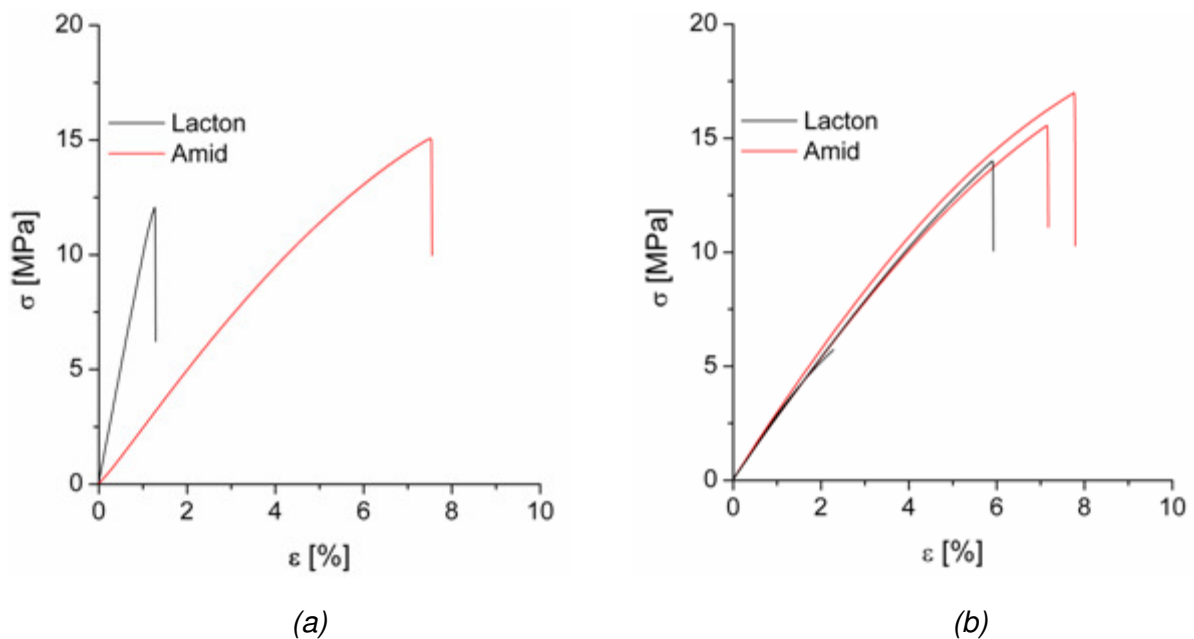


Abb. 8.10. Zug-Dehnungskurven aus (a) Spritzguss und (b) Filmguss

9. Polymere Zuckerester

In diesem Kapitel wurde untersucht, inwiefern Zuckersäuren mit sich selbst reagieren und zu dichten Polymernetzwerken **34** kondensieren. Diese Selbstkondensation **34** trat aber nicht ein: Zuckerester **4** sind in Lösemitteln entweder stabil oder gehen in ihre Lactone **35** über, aber sie bauen keine Polymere **34** auf. Dies wurde mit dem Galactarsäurediethylester **4** bestätigt (Abb. 9.1). Die Lactonform **35** polymerisierte nicht.

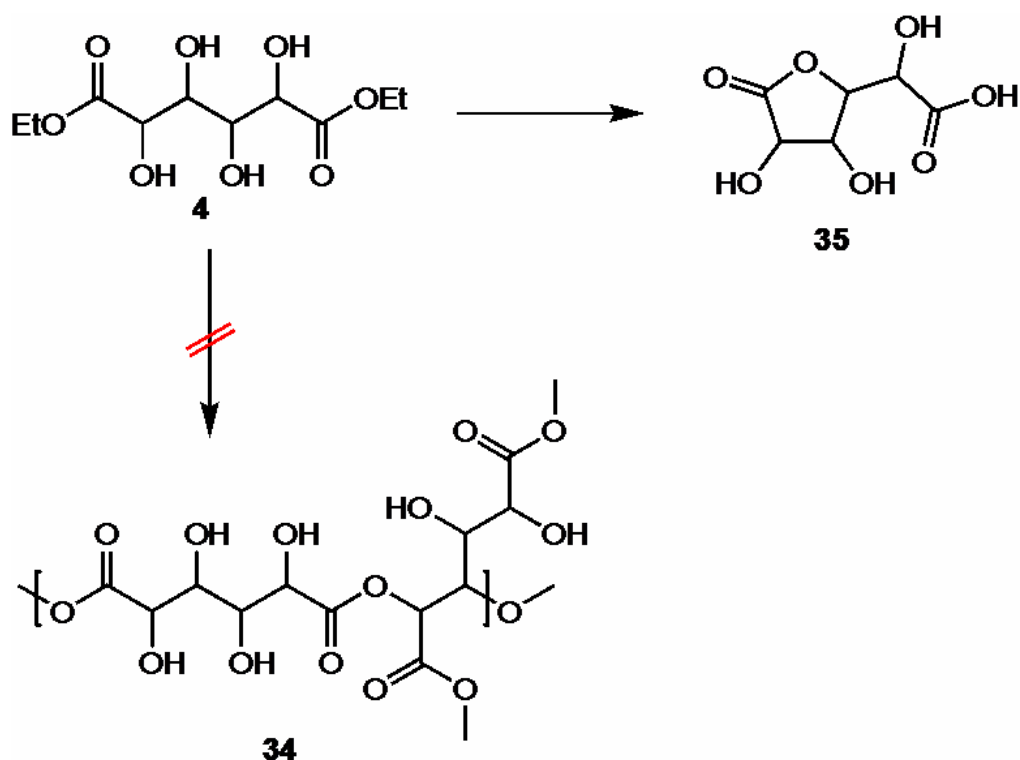


Abb. 9.1. Galactarsäurediester in Lösung

Daraufhin wurde die Selbstkondensation durch Schützen der Hydroxyfunktionen unterbunden, um zu Polyzuckerestern zu gelangen. Eine Polyestersynthese ausgehend vom ethergeschützten Tetramethyl-galactarsäuredichlorid **35** mit einem Diol **36** in Dichlormethan und mit Triethylamin als HCl-Fänger war literaturbekannt (Abb. 9.2)^[76]. Diese Linie wurde verfolgt.

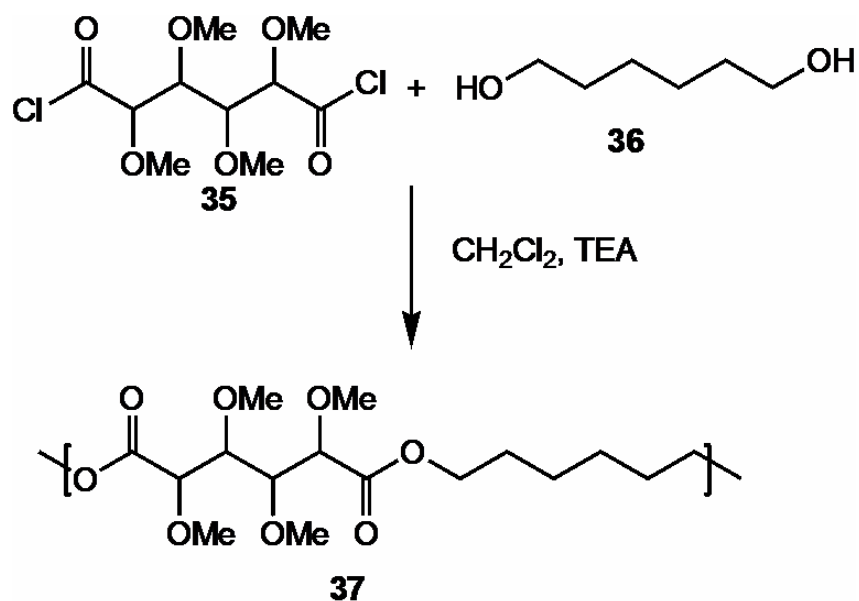


Abb. 9.2. Synthese eines Polyesters **37** nach Guan (entnommen aus Ref. 76)

9.1. Polyestersynthese in Lösung

Zunächst wurden die Hydroxyfunktionen der Galactarsäure **38** mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid geschützt, dann wurde die geschützte Säure **39** mit Thionylchlorid ins Tetraacetyl-galactarsäure-dichlorid **40** umgewandelt (Abb. 9.3)^[102].

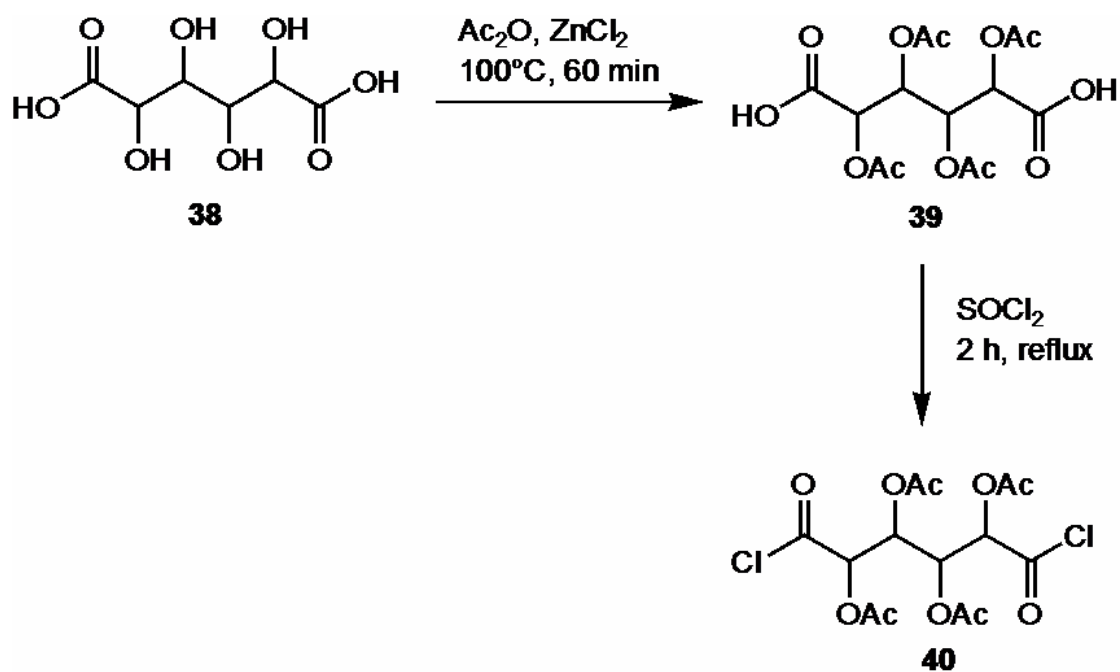


Abb. 9.3. Synthese des Tetraacetyl-galactarsäure-dichlorids **40**

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen um 170 ppm die Carbonylpeaks des Acetatschutzes und der Säurechloridpeak. Die Peaks des Zuckergerüsts erscheinen bei 75 ppm und 68 ppm. Dieser große Abstand ist charakteristisch für das Säurechlorid. Die Methylpeaks der Acetatgruppen erscheinen bei 20 ppm.

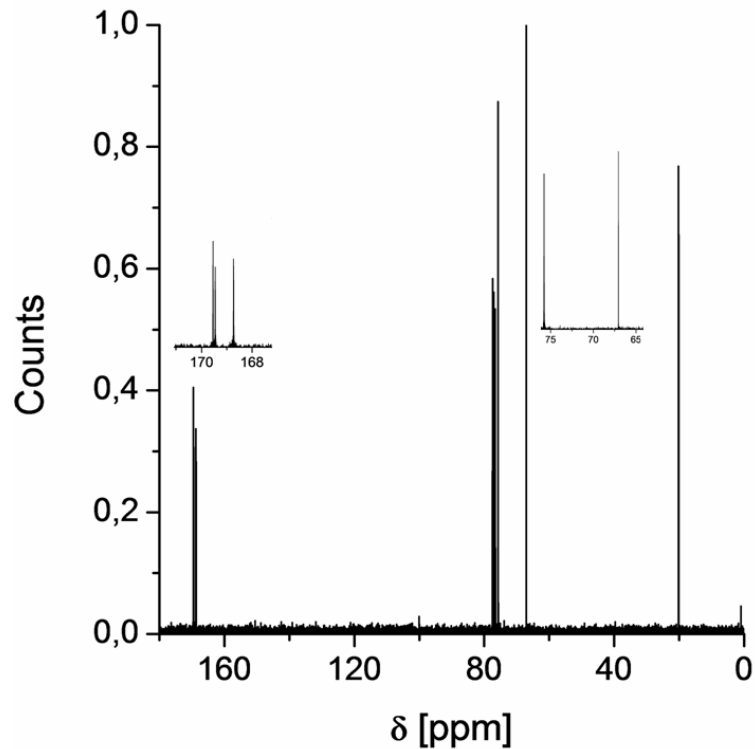


Abb. 9.4. ^{13}C -NMR des Tetraacetyl-galactarsäure-dichlorids **40**

Das Dichlorid **40** wurde mit Hexandiol **36** in Chloroform und Pyridin zu einem acetatgeschützten Zuckerpolyester **41** umgesetzt. Die Zuckerpolyester **41** fielen während der Reaktion aus, wurden vakuumfiltriert und mit Ethanol gewaschen.

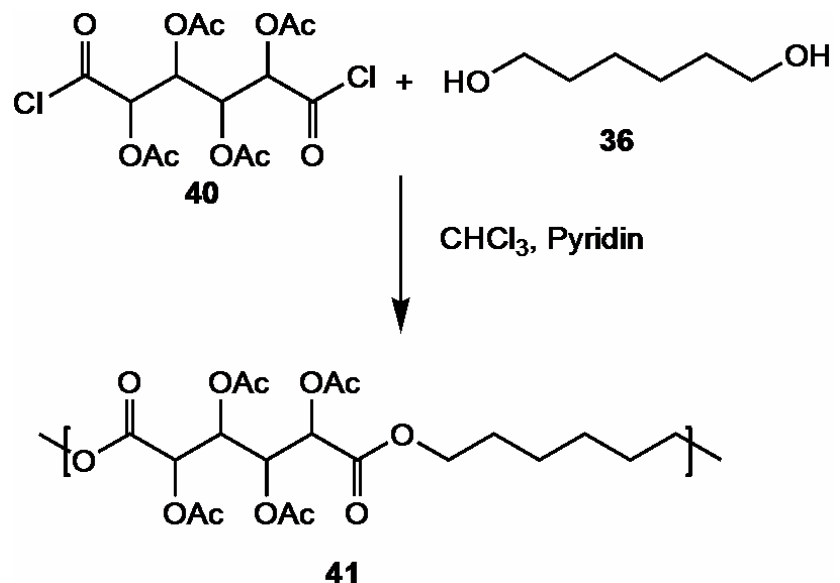


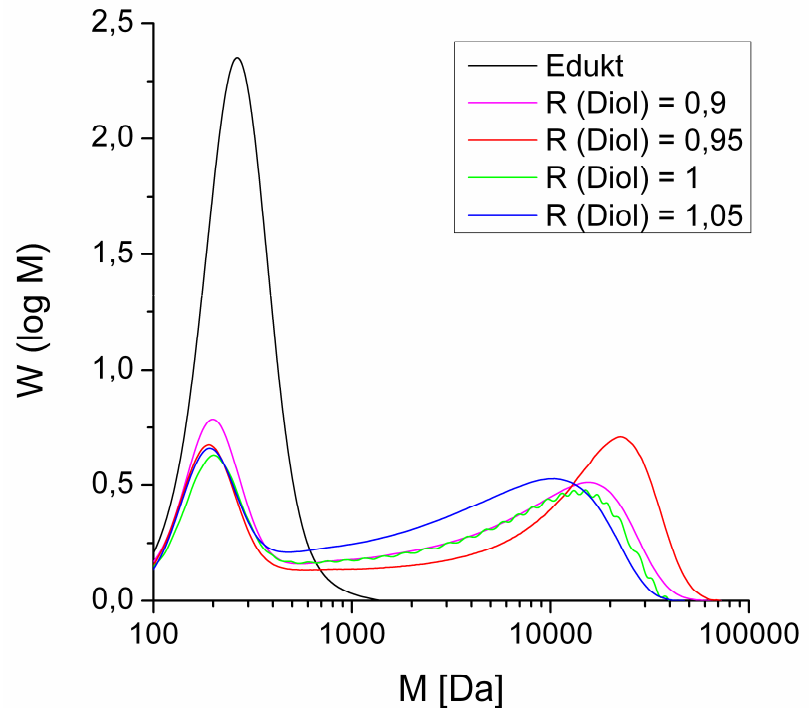
Abb. 9.5. Synthese des Polyesters **41** aus dem Säurechlorid **40**

Über das Verhältnis der Funktionen

$$R = \frac{n_{diol}}{n_{chlorid}}$$

wurde die Kettenlänge des Polymeren **41** gesteuert, wobei beim stöchiometrischen Verhältnis das Maximum zu erwarten war. Die GPC-Analyse lieferte die Kurven in Abb. 9.6.

Abb. 9.6. Molmassenverteilung der Polyester **41** aus der GPC-Analyse



Der kinetische Abbau der Polyester bei sauren und basischen Konditionen ist in Abb. 9.7 gezeigt. Im Basischen verschwand der Polymerpeak ganz, sonst blieb am Ende das Polymer intakt.

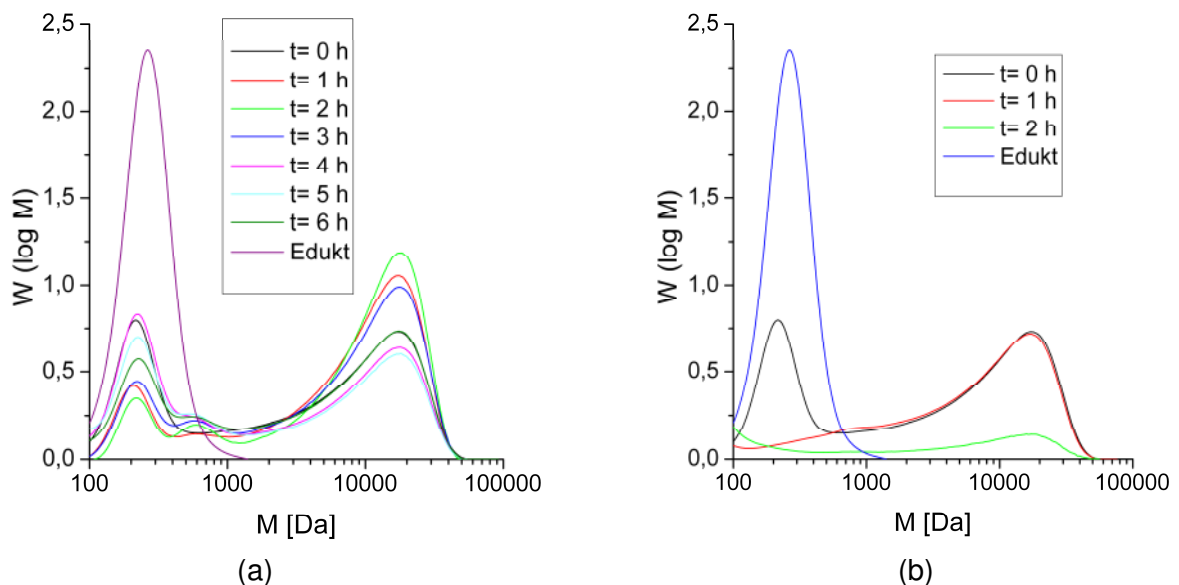


Abb. 9.7. Molmassenverteilungen: Polyester **41** im (a) Sauren, (b) Basischen

Die Polyester **41** waren im Sauren stabil, im Basischen war nach 2 h kein Polyestersignal mehr zu sehen. Auch bei Temperaturen um 50°C bauten sie schon ab. Die DSC-Kurve der Polyester **41** wies eine Glasstufe bei etwa 50°C und bei höheren Temperaturen setzte die Zersetzung ein.

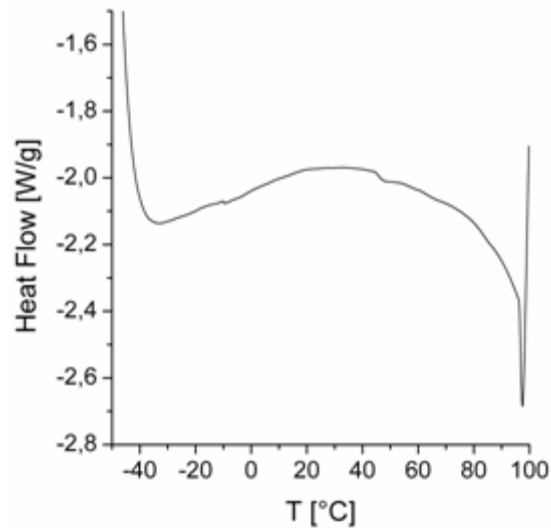


Abb. 9.8. DSC-Kurve des Polyesters **41**

Aus einer 20% Lösung des Polyesters **41** in Chloroform wurde im Trockenschrank der Lösungsfilm in Abb. 9.9 hergestellt. Er war rissig, was die Sprödigkeit des Polyesters beweist.

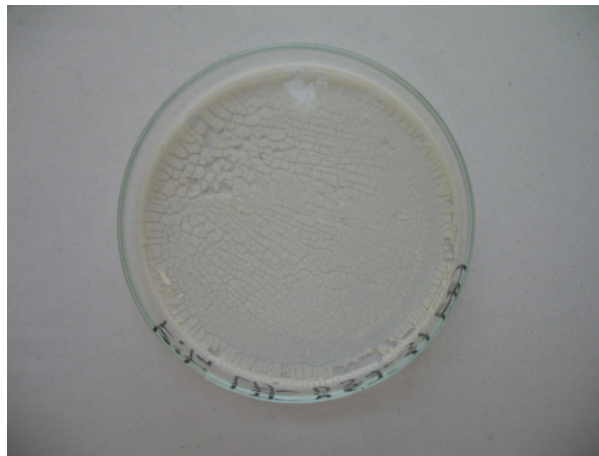


Abb. 9.9. Film aus dem Polyester **41**

9.2. Polyestersynthese in der Schmelze

Auch Synthesen in der Schmelze wurden durchgeführt. Erst wurde versucht, aus dem acetatgeschützten Galactarsäurediethylester **42** (Abb. 9.10) mit Hexandiol und TPOT als Katalysator bei 150°C einen Polyester zu erzeugen. Dazu wurde die Reaktionsmasse zuerst unter Inertgas aufgeschmolzen und dann der Alkohol unter Vakuum abgezogen (Abb. 9.11). Dieser Versuch misslang aber. In Abb. 9.12 ist keine Polymerisation erkennbar. Nur eine Braunfärbung zeigte die beginnende Karamellisierung an.

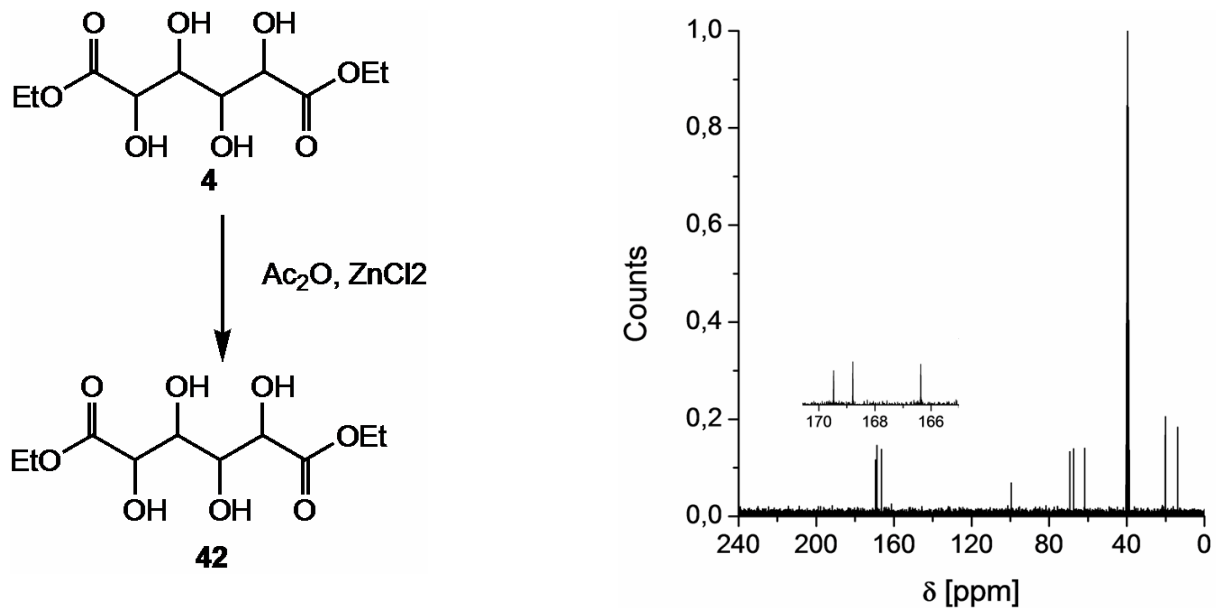


Abb. 9.10. Tetraacetyl-galactarsäure-diethylester **42**

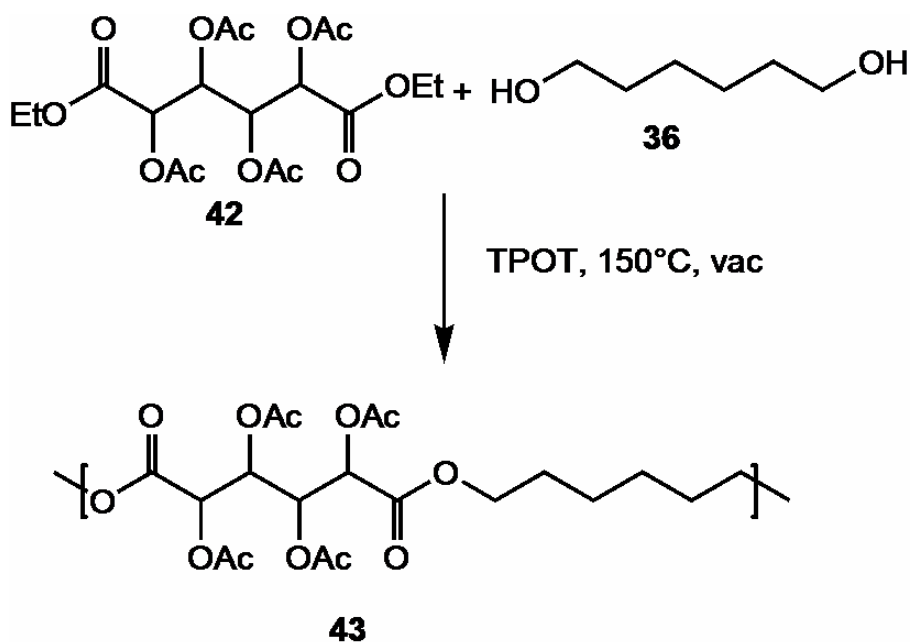


Abb. 9.11. Polyestersynthese **43** in der Schmelze

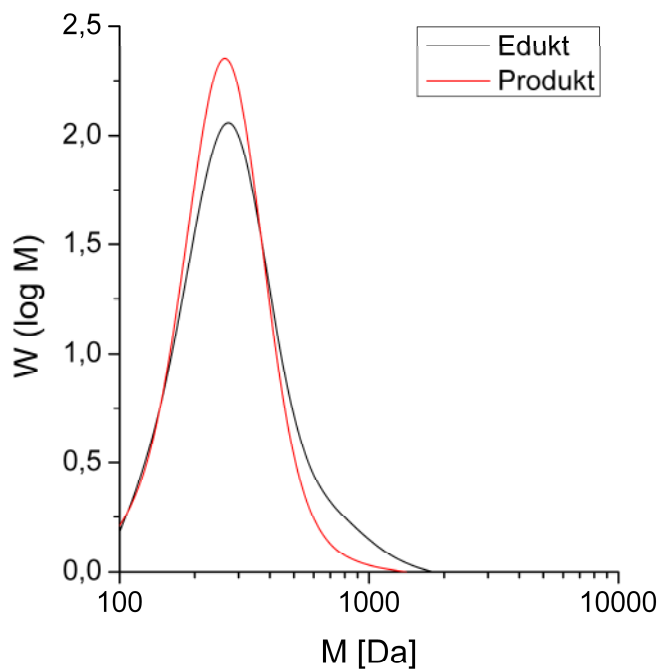


Abb. 9.12. GPC-Kurve der acetatgeschützten Polyestersynthese **43**

Als geeigneter erwies sich der Diisopropylidengalactarsäurediethylester **44**, der aus dem Diester **4** in Aceton, 2,2-Dimethoxypropan und p-Toluolsulfonsäure als Katalysator gewonnen wurde (Abb. 9.13)^[103].

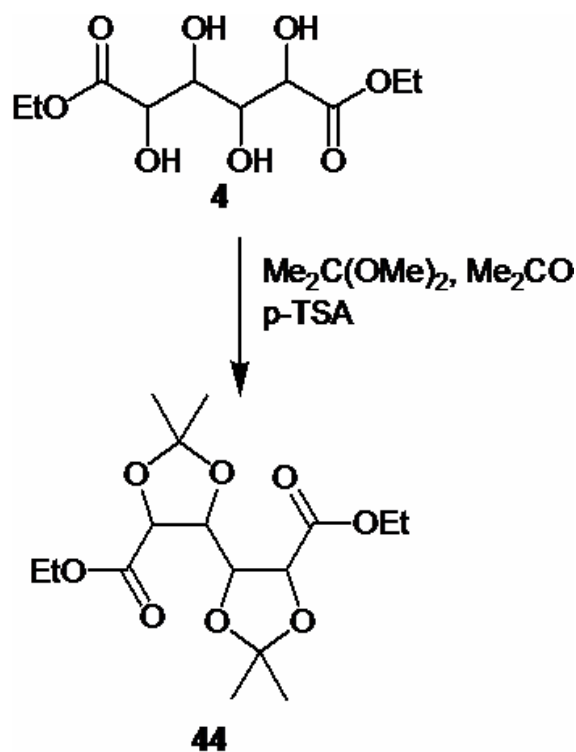
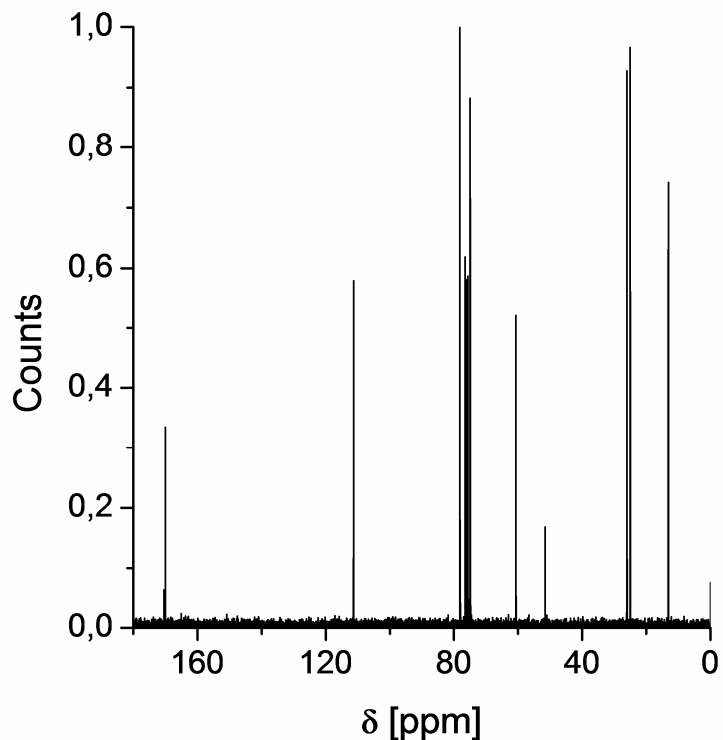


Abb. 9.13. Synthese des Diisopropyliden-galactarsäure-diethylesters **44**

Das ^{13}C -NMR-Spektrum in Abb. 9.14 zeigt die Carbonylpeaks der Galactarsäureester bei 172 ppm. Der Peak bei 115 ppm und die beiden Peaks bei 22 ppm stammen von den Isopropylidengruppen.

Abb. 9.14. ^{13}C -NMR-Spektrum des Diisopropyliden geschützten Diesters **44**



Dieser Diester **44** wurde mit Hexandiol **36** bei 110°C polymerisiert. Dabei wurden TPOT, p-Toluolsulfonsäure oder Zinnoctoat als Katalysatoren eingesetzt (Abb. 9.15).

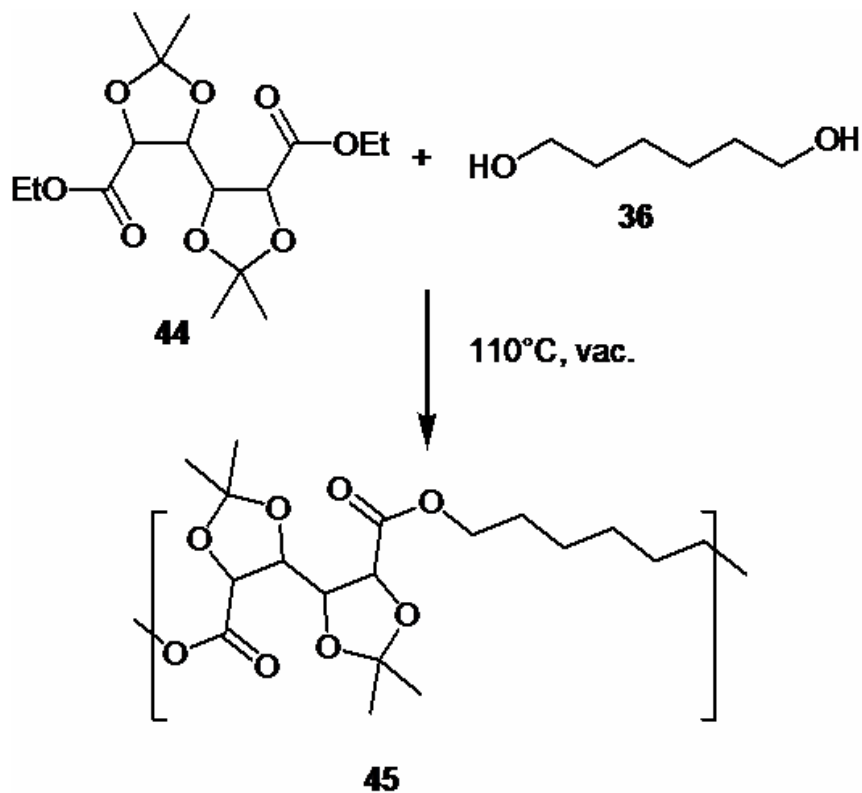


Abb. 9.15. Synthese des diisopropyliden-geschützten Polyesters **45**

Mit TPOT oder Zinnoctoat als Katalysator wurden die höchsten Molmassen erreicht, ungefähr 15-20 kDa. Die Produkte waren farblose Feststoffe, die in Wasser und Alkoholen nicht, in Aceton, Dioxan und THF jedoch gut löslich waren. Die DSC-Kurve des diisopropyliden-geschützten Polyesters **45** in Abb. 9.17 weist eine Glasstufe bei etwa 50°C auf und einen Schmelzpeak bei 100°C. Auf Grund der thermischen Instabilität der Polyester **45** konnte die DSC nicht bei höheren Temperaturen gemessen werden.

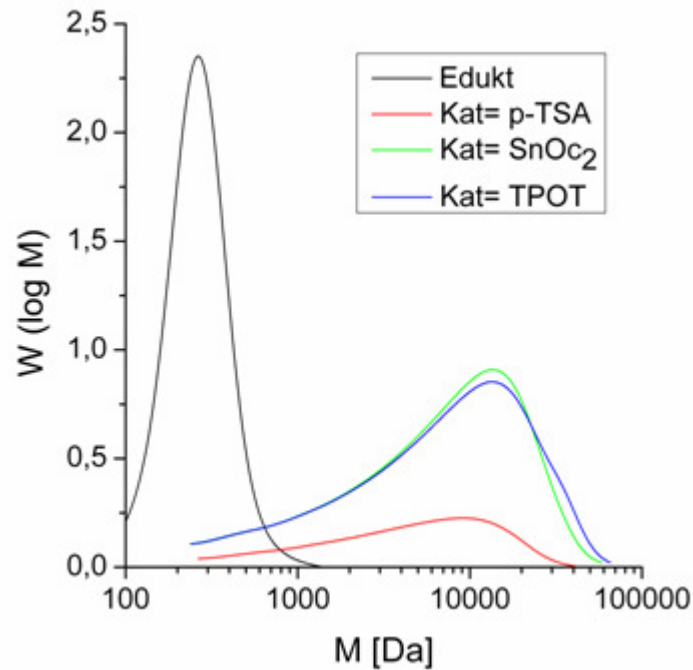


Abb. 9.16. Molmassenverteilung aus der GPC-Analyse: verschiedene Katalyse

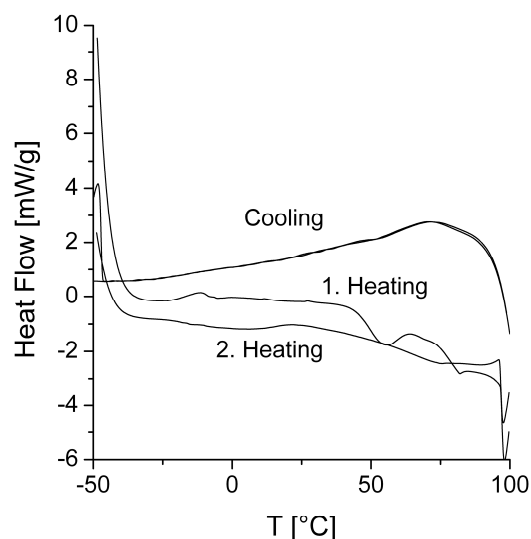


Abb. 9.17. DSC-Kurve des diisopropyliden-geschützten Polyesters **45**

Diese Polyester **45** waren im Sauren stabil, im Basischen wurden sie aber in 1-2 h abgebaut (Abb. 9.18). Das dabei entstandene Abbauprodukt war das Dicarboxylat der diisopropyliden-geschützten Galactarsäure **46**, dessen ^{13}C -NMR-Spektrum in Abb. 9.19 gezeigt wird.

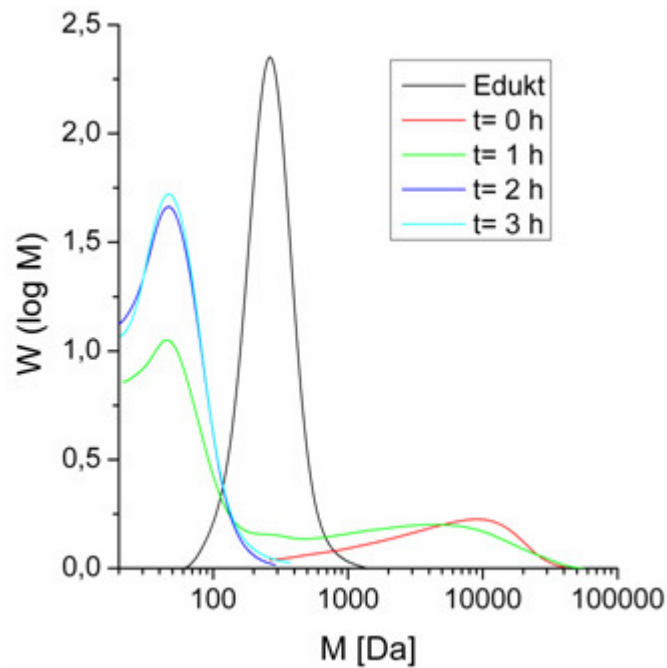


Abb. 9.18. Basenabbau des Polyesters **45**

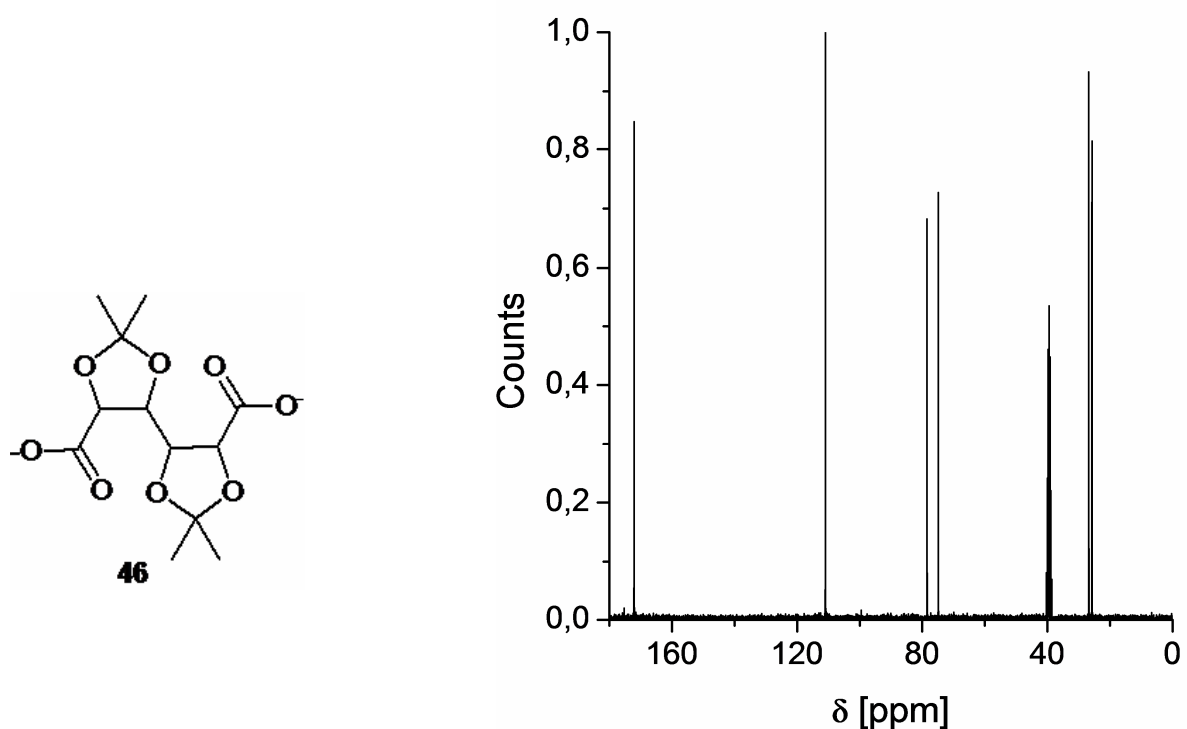


Abb. 9.19. ^{13}C -NMR-Spektrum des Dicarboxylats **46**

10. Zusammenfassung

Die vorgestellte Bioaffinerie liefert eine Vielzahl verschiedener Verbindungen, unter anderem auch die Zuckersäuren. Die Zuckersäuren und insbesondere das Glucarodilacton sind viel versprechende und interessante Verbindungen. Sie erlauben eine vielfältige Chemie und stammen aus nachwachsenden Rohstoffen. Das Alleinstellungsmerkmal der Zuckersäuren ist ihre exorbitant, teilweise zu schnelle Aminolyse. Die dabei entstehenden Produkte quellen allerdings bei Wasserkontakt.

Daraus ergab sich das Thema dieser Dissertation, die Derivatisierung von Zuckersäuren zur Steuerung der Geschwindigkeit der Aminolyse und gleichzeitig die Absenkung der Hydrophilie der Produkte aus der Aminolyse. Geeignet hierfür erschien ein Arsäurediester, dessen Carboxy- und Hydroxyfunktionen selektiv umgesetzt werden kann. Dies ist beim Glucarodilacton gewährleistet. Bei diesem handelt es sich um das bityklische 2,5-Dilacton der Glucarsäure. Die Lactonisierung blockiert zwei der vier Hydroxyfunktionen, so dass nur noch zwei freie Hydroxyfunktionen übrig bleiben. Das Dilacton ist mit zwei Lacton- und zwei Hydroxyfunktionen zweifach bifunktionell und sollte eine zweistufige Chemie erlauben. Darüber hinaus kann das Dilacton über beide Funktionen in Polymere eingebaut werden und sollte sich deshalb besonders für verzweigte Kammcopolymere und vernetzte Polymersysteme eignen. Dies wurde überprüft.

Erst wurde eine verlässliche Vorschrift zur Synthese des Dilactons selbst erarbeitet. Das Dilacton wurde auf verschiedene Weisen an den Hydroxyfunktionen derivatisiert. Die Veresterung erfolgte über die Anhydrid-Methode zu vollständig veresterten Dilactonen und über die Säurechloridmethode, wobei unvollständig substituierte Produkte entstanden. Der Substitutionsgrad am Dilacton war über die Stöchiometrie steuerbar. Die Urethanderivate wurden mit unterschiedlichen Isocyanaten hergestellt. Zudem wurde die Kinetik dieser Umsetzung in Abhängigkeit verschiedener Reaktionsvariablen studiert. Mit Diisocyanaten wurden Vernetzerbausteine synthetisiert und untersucht. Die Trichloracetimidatmethode konnte erfolgreich bei der Veretherung des Dilactons eingesetzt werden. Die benötigten Trichloracetimidate wurden zuvor selbst hergestellt und bei der Veretherung eingesetzt. Alle hergestellten Derivate wurden umfassend charakterisiert und analysiert. Nach der Hydroxyderivatisierung des Dilactons wurden die Derivate unter verschiedenen Bedingungen aminolysiert. Insbesondere die Esterderivate zeigten eine große Abhängigkeit des Erfolgs der Aminolyse von den eingesetzten Lösemitteln. In polar-protischen Lösemitteln wurden die Estersubstituenten abgespalten, in polar-aprotischen Lösemitteln hingegen nicht. Die urethan- und ethersubstituierten Derivate waren diesbezüglich unempfindlich. Weiterhin

wurde die Kinetik der Aminolyse in Abhängigkeit der Derivate und des Lösemittels betrachtet. Sowohl das Lösemittel als auch die Derivate beeinflussten die Geschwindigkeit der Aminolyse, was eine Steuerung der Kinetik ermöglichte. Die Derivate wurden durch Aminolyse mit Diaminen zu oligomeren Polyhydroxypolyamiden umgesetzt und auf ihre Quellbarkeit bei Wasserkontakt untersucht. Die substituierten Polyhydroxypolyamide zeigten eine verringerte Quellbarkeit. Das Dilacton wurde auch als Startalkohol für die Lactid- und Caprolactonpolymerisation eingesetzt. Die erhaltenen Polymere wurden untersucht und durch eine Aminolyse der erhaltenen Lactonfunktionen des Dilactons mit Diaminen wurden Kammpolymere hergestellt. Diese bestanden aus einer Polyhydroxypolyamidhauptkette und den entsprechenden Polyestern als Seitenkette. Mit Zug-Dehnungsprüfungen wurden die mechanischen Eigenschaften der Polymere untersucht und der Einfluss auf die Mechanik bei dem Übergang von linearen Polymeren zu Kammcopolymeren. Abschließend wurden die Möglichkeiten ausgelotet, aus Zuckersäuren Polyhydroxypolyester analog zu den Polyhydroxypolyamiden herzustellen. Hierbei stellte sich heraus, dass das Schützen der Hydroxy-funktionen unabdingbar für die Polyestersynthese war, da so die unerwünschte Lactonbildung unterdrückt wurde. In der Arbeit konnten sowohl Polyester aus Lösung über das geschützte Zuckersäurechlorid und aus der Schmelze über die geschützten Diester hergestellt werden. Ein Polyester rein aus Zuckersäure konnte auf Grund der schon erwähnten Lactonbildung nicht hergestellt werden. Die hergestellten Polyester hydrolysieren im Basischen, im Sauren sind sie jedoch stabil.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich ausgehend von dem Glucarodilacton eine vielseitige Chemie aufziehen lässt. Durch Substitution der Hydroxyfunktionen lassen sich die Geschwindigkeit der Aminolyse und die Hydrophilie der Produkte steuern. Das Dilacton konnte auch in der ringöffnenden Caprolacton- und Lactidpolymerisation eingesetzt werden. Die große Vielfalt macht das Dilacton zu einem interessanten und regenerativen Baustein in der organischen Chemie und der Polymerchemie.

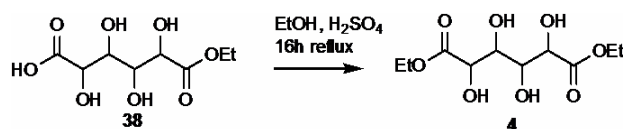
11. Experimenteller Teil

11.1. Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien wurden von Merck/VWR, Alfa-Aesar und Sigma-Aldrich bezogen und ohne vorherige Aufarbeitung verwendet. Wurden Chemikalien getrocknet oder gereinigt, ist dies explizit aufgeführt. Die verwendeten Lösemittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet. ^[104]

11.2. Synthesen auf Galactarsäurebasis

Galactarsäurediethylester



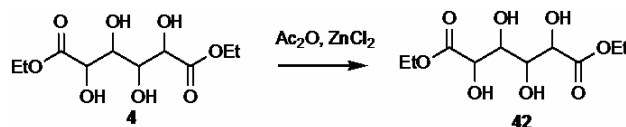
In Anlehnung an die Literaturvorschrift^[105] wurde in einem 1 L-Dreihalskolben mit Magnetrührstab 20 g Schleimsäure (75 mmol) in 200 mL Ethanol vorgelegt und mit konzentrierter Schwefelsäure (4 mL) versetzt. Dann wurde die Reaktionslösung 24 h zum Rückfluss erhitzt und die noch heiße Lösung filtriert. Beim Abkühlen fiel ein weißer Feststoff aus. Der Niederschlag wurde abgesaugt und in 40 mL Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 13.97 g, 52.5 mmol, 70 %

¹H-NMR (DMSO_{D6}): 4.79 (dd, 2.52, 5.99, 2H), 4.12 (m, 2H), 3.79 (q, 7.33 Hz, 2H), 1.21 (t, 7.25 Hz, 6H) ppm.

¹³C-NMR (DMSO_{D6}): 173.77, 71.13, 70.19, 60.03, 14.16 ppm

Tetra-acetyl-galactarsäurediethylester



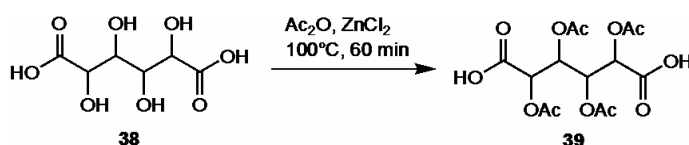
In Anlehnung an die Literaturvorschrift^[106] wurde in einem 100 mL Dreihalskolben mit Magnetrührstab 2.55 g Zinkchlorid (18,7 mmol) in 35.85 mL Essigsäureanhydrid suspendiert. Dann wurden 5 g Galactarsäurediethylester 17.8 mmol dazugegeben und die Reaktionsmischung 30 min auf 100°C erhitzt. Die bräunliche Lösung wurde auf 200 mL Eiswasser gegossen und für 1 h gerührt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und in 20 mL Ethylacetat umkristallisiert.

Ausbeute: 5.5 g, 12.7 mmol, 71 %

¹H-NMR (DMSO_{D6}): 5.54 (d, 1.71 Hz, 2H), 5.15 (d, 1.51 Hz, 2H), 4.11 (q, 7.18 Hz, 4H), 2.11 (s, 6H) 2.02 (s, 6H), 1.16 (t, 6.99 Hz, 6H) ppm.

¹³C-NMR (DMSO_{D6}): 169.52, 168.83, 166.35, 69.35, 67.47, 61.73, 20.16, 13.83 ppm.

Tetra-acetyl-galactarsäure



In Anlehnung an die Literaturvorschrift^[102] wurden in einem 250 mL Dreihalskolben mit Magnetrührstab 10 g Galactarsäure (47.56 mmol) in 35 mL Essigsäureanhydrid suspendiert. Dann wurden 0,2 mL Schwefelsäure und die Reaktionsmischung 90 min zum Rückfluss erhitzt. Danach wurden 25 mL Essigsäureanhydrid dazugegeben und für weitere 60 min zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und auf 300 mL Eiswasser gegossen und 1 h gerührt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und in 40 mL Ethanol/Wasser (3/1) umkristallisiert.

Ausbeute: 9.96 g, 26.3 mmol, 55 %

¹H-NMR (MeOH_{D4}): 5.67 (d, 1.51 Hz, 2H), 5.12 (d, 1.70 Hz, 2H), 2.12 (s, 6H), 2.02 (s, 6H) ppm.

¹³C-NMR (MeOH_{D4}): 171.71, 170.56, 170.08, 70.78, 69.64, 20.41, 20.34 ppm.

Tetra-acetyl-galactarsäuredichlorid



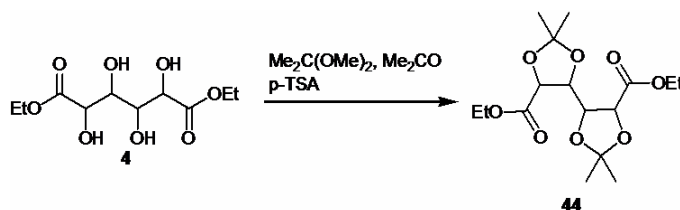
In Anlehnung an die Literaturvorschrift^[102] wurde in einem 100 mL Dreihalskolben mit Magnetrührstäbchen und einer NaOH-Gaswaschflasche 2 g Tetra-acetyl-galactarsäure (5.29 mmol), 6 mL Thionylchlorid (82,7 mmol) und 0,1 mL DMF gegeben und für 2 h unter einer Stickstoffatmosphäre zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und in 50 mL Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.22 g, 3.2 mmol, 61 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 5.80 (d, 1.70 Hz, 2H), 5.24 (d, 1.51 Hz, 2H), 2.18 (s, 6H), 2.03 (s, 6H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 169.57, 168.82, 75.76, 67.11, 20.22, 20.16 ppm.

Diisopropyliden-galactarsäurediethylester



In Anlehnung an die Literaturvorschrift^[103] wurde in einem 500 mL Dreihalskolben mit Magnetrührstab und einer Soxhlet-Apparatur gefüllt mit Molsieb 4 Å 20 g Galactarsäurediethylester (75 mmol), 0.4 g p -Toluolsulfonsäure, 250 mL Aceton und 20 mL 2,2-Dimethoxypropan gegeben und 16 h zum Rückfluss erhitzt. Danach wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und mit 10 mL einer ges. Natriumcarbonat versetzt und 30 min gerührt. Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in 30 mL Ethanol umkristallisiert.

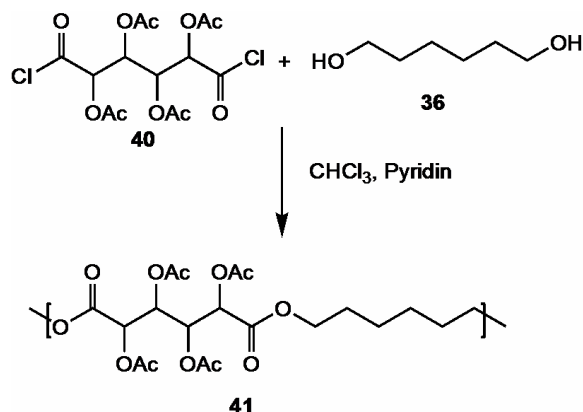
Ausbeute: 17.3 g, 51.35 mmol, 68 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 4.53 (dd, 4.34 Hz, 1.41 Hz, 2H), 4.42 (dd, 4.34 Hz, 1.31 Hz, 2H), 4.21 (q, 7.18 Hz, 4H), 1.42 (s, 6H), 1.37 (s, 6H), 1.24 (t, 7.18 Hz, 6H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 170.00, 111.33, 78.18, 74.79, 60.66, 26.01, 25.02, 13.17 ppm.

Polymerisation in Lösung

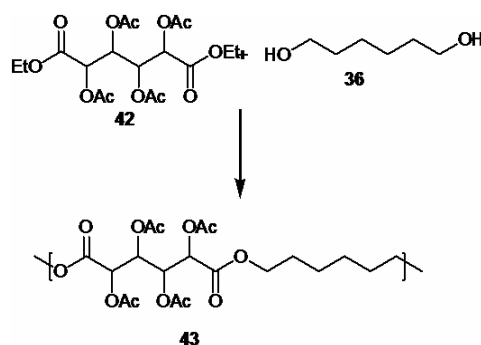
Polymerisation von Tetra-acetyl-galactarsäuredichlorid



In einem 100 mL Dreihalskolben wurden unter einer Stickstoffatmosphäre 1 g Tetra-acetyl-galactarsäuredichlorid (2.41 mmol) in 10 mL Chloroform gelöst. Dann wurden Hexandiol (2.17, 2.29, 2.41, 2.53 mmol), 0.19 mL Pyridin in 10 mL Chloroform gelöst und langsam zu der 1. Lösung getropft. Danach wurde die Reaktionsmischung 16 h gerührt. Im Anschluss daran wurde die organische Lösung mit 2 mL Wasser gewaschen und am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt.

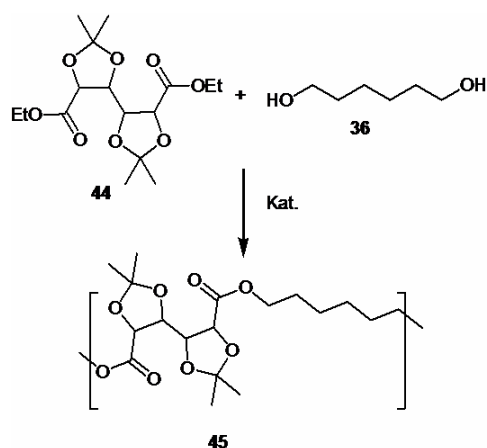
Polymerisation in der Schmelze

Polymerisation von Tetra-acetyl-galactarsäurediethylester



In einem 50 mL Rundhalskolben mit Magnetrührstab wurden 10 g Tetra-acetyl-galactarsäurediethylester (23 mmol) und 2.71 g Hexandiol (23 mmol) gegeben und 2 h unter einer Stickstoffatmosphäre auf 150 °C erhitzt. Danach wurde langsam Vakuum angelegt und der Druck bis auf 1 mbar reduziert. Nachdem sich die Reaktionsmischung braun verfärbte wurde die Reaktion abgebrochen.

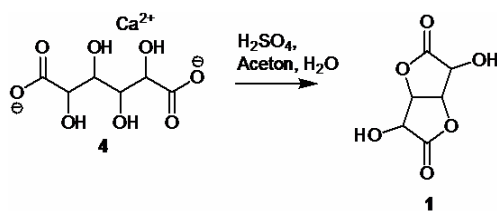
Polymerisation von Diisopropyliden-galactarsäurediethylester



In einem 100 mL Dreihalskolben mit KPG-Rührer wurden 4 g Diisopropyliden-galactarsäurediethylester (11.55 mmol), 1.36 g Hexandiol (11.55 mmol) und 1 mol% des Katalysators gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 h unter einer Stickstoffatmosphäre auf 120 °C erhitzt. Dann wurde ein Vakuum angelegt und über einen Zeitraum von 2 h wurde der Druck auf 1 mbar abgesenkt und für weitere 3 h bei diesem Druck gehalten. Danach wurde die Reaktionsmischung abgekühlt.

11.3. Synthesen auf Glucarsäurebasis

Glucarodilacton



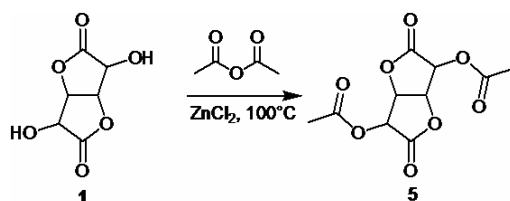
In Anlehnung an die Literaturvorschrift^[107] wurde in einem 1 L Rundkolben mit KPG-Rührer 100g Calciumglucarate (310 mmol) in 300 mL Aceton/Wasser (95:5) suspendiert. Danach wurden innerhalb von 30 min. 15 mL konz. Schwefelsäure dazu getropft und die Reaktionsmischung 4 h zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und der Filterkuchen mit 150 mL Aceton/Wasser (95:5) gewaschen. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer bis zu einem Sirup eingedampft. Das Sirup wurde anschließend unter einem Inertgasstrom solange auf 105 °C erhitzt, bis keine Wassertropfen am Kolbenrand zu sehen waren. Das Sirup wurde anschließend in 30 mL Dioxan umkristallisiert, wodurch ein weißer, pulverförmiger Feststoff entstanden war.

Ausbeute: 22.5 g, 129 mmol, 42 %

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 6.84 (s, 1H), 6.47 (s, 1H), 5.45 (dd, 5.42, 4.41 Hz, 1H), 5.14 (dd, 4.57, 0.63, 1H), 4.93 (d, 5.36 Hz, 1H), 4.56 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 174.08, 173.80, 78.90, 78.48, 70.30, 68.33 ppm.

2,5-O-Diacetyl-glucarodilacton



In Anlehnung an die Literaturvorschrift^[106] wurde in einem 100 mL Dreihalskolben mit einem Magnetrührstab 2.46 g Zinkchlorid (18.07 mmol) in 16 mL Essigsäureanhydrid suspendiert. Dann wurden 3 g Glucarodilacton (17.2 mmol) dazugegeben und die Reaktionsmischung 30 min bei 100°C gerührt. Danach wurde die klare, heiße Lösung direkt in 150 mL Eiswasser gegossen und 1 h gerührt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und in 10 mL Dioxan umkristallisiert.

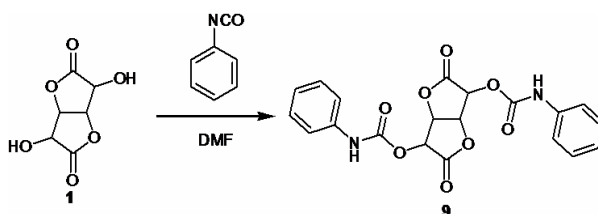
Ausbeute: 3.15 g, 12.21 mmol, 70 %

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 5.64 (m, 1H), 5.41 (dd, 2.64, 1.70 Hz, 2H), 5.27 (d, 1.13 Hz, 1H), 2.17 (s, 6H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 170.39, 170.28, 170.13, 169.59, 79.06, 74.65, 72.49, 67.44, 19.84 ppm.

MALDI-ToF: $[\text{M}+\text{Na}]^+ = 282$ Da

2,5-Diphenylurethan-Glucarodilacton



In einem 100 mL Dreihalskolben mit Magnetrührstab wurden 4 g Glucarodilacton (22.97 mmol) unter einer Stickstoffatmosphäre in 30 mL DMF gelöst. Dann wurden 5.46 g Phenylisocyanat (45.95 mmol) und 8 Tr. einer 1%igen Lösung DBTDL-Lsg. in THF

dazugegeben und die Reaktionsmischung 16 h unter einer Stickstoffatmosphäre gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung in 200 mL Diethylether gegeben und der Niederschlag abgetrennt. Der Rückstand wurde im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C getrocknet.

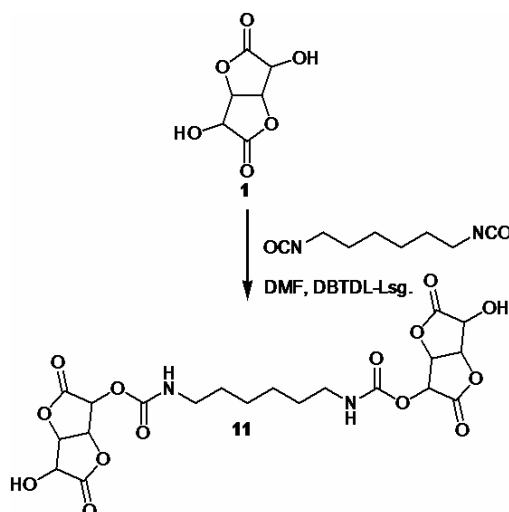
Ausbeute: 5.21 g, 12.63 mmol, 55 %

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 7.52 (m, 4H), 7.31 (m, 4H), 7.03 (m, 2H), 5.72 (d, 4.72 Hz, 1H), 5.56 (d, 5.64 Hz, 2H), 5.21 (dd, 3.21, 6.42 Hz, 1H), 4.77 (t, 4.34 Hz, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 171.14, 168.89, 154.03, 152.15, 139.75, 138.62, 131.10, 129.22, 128.84, 126.40, 122.83, 121.51, 79.96, 78.65, 71.10, 73.01 ppm.

MALDI-ToF: $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 435.5 Da

Dimeres Glucarodilacton mit Hexamethylen-diisocyanat

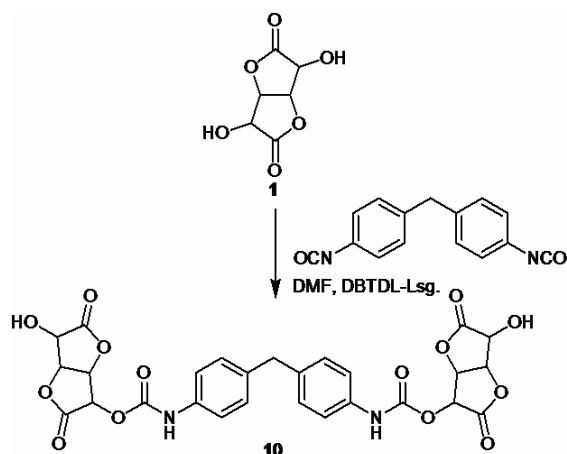


In einem 100 mL Dreihalskolben mit Magnetührstab wurden 2.72 g Glucarodilacton (15.6 mmol) in 10 mL DMF gelöst. Dann wurde unter einer Stickstoffatmosphäre 1.31 g Hexamethylen-diisocyanat (7.8 mmol) und 4 Tr. einer 1%igen Lösung von DBTDL in THF dazugegeben und die Reaktionsmischung 16 h gerührt. Danach wurde die Lösung in 150 mL Diethylether gegeben und der Niederschlag wurde abgetrennt. Der Rückstand wurde im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C getrocknet.

Ausbeute: 1.81 g, 3.51 mmol, 45 %

MALDI-ToF: $[\text{M}+\text{Na}]^+$ = 539.26 Da

Dimeres Glucarodilacton mit Diphenylmethandiisocyanat

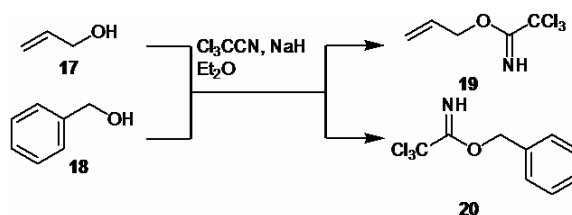


In einem 100 mL Dreihalskolben mit einem Magnetrührstab wurden 3.12 g Glucarodilacton (18 mmol) in 35 mL DMF gelöst. Dann wurden unter einer Stickstoffatmosphäre 2.5 g Diphenylmethandiisocyanat (9 mmol) und 5 Tr. einer 1%igen Lösung von DBTDL in THF dazugegeben und die Reaktionsmischung 16 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in 150 mL Diethylether gegeben und der dabei ausgefallene Niederschlag abgetrennt. Der Rückstand wurde im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C getrocknet.

Ausbeute: 3.2 g, 5.4 mmol, 60 %

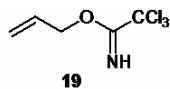
MALDI-ToF: $[M+Na]^+ = 621.47$ Da

Synthese der Trichloracetimide



In Anlehnung an die Literaturvorschriften^[81,82] wurde in einem 250 mL Dreihalskolben mit Magnetrührstab 0,8 g einer 60%igen Suspension von Natriumhydrid in Paraffinöl (20 mmol) unter einer Stickstoffatmosphäre in 20 mL Diethylether suspendiert. Dann wurden 210 mmol des Alkohols (Allyl-, Benzylalkohol) gelöst in 30 mL Diethylether innerhalb von 20 min dazu getropft. Danach wurde unter Eiskühlung innerhalb von 15 min 20 mL Trichloroacetonitril (200 mmol) dazu getropft und die Reaktionsmischung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und die Trichloracetimide durch Destillation aufgereinigt. (Allylalkohol: 90 °C, 0,1 mbar, Benzylalkohol: 120 °C, 0,1 mbar)

Allyltrichloracetimidat:

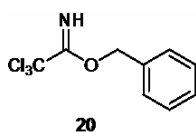


Ausbeute: 38.27 g, 189 mmol, 90 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8.26 (s, 1H), 5.97 (m, 1H), 5.42 (dd, 17.18, 1.51 Hz, 1H), 5.25 (dd, 10.39, 1.32 Hz, 1H), 4.73 (dt, 5.72, 1.51 Hz, 2H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 161.49, 130.39, 117.45, 90.38, 68.60 ppm.

Benzyltrichloracetimidat:



Ausbeute: 48.26, 191.1 mmol, 91 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8.32 (s, 1H), 7.37-7.26 (m, 5H), 5.27 (s, 2H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 161.57, 134.45, 127.49, 127.24, 126.67, 90.38, 69.71 ppm.

Veretherung des Glucarodilactons mit Methyljodid

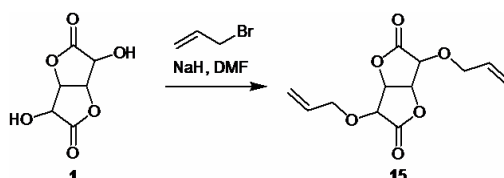


In einem 100 mL Dreihalskolben mit Magnetrührstab wurde unter einer Stickstoffatmosphäre 0.48 g einer 60% Suspension von Natriumhydrid in Paraffinöl in 20 mL trockenem DMF suspendiert. Dann wurde die Reaktionsmischung in einem Eisbad gekühlt und 1 g Glucarodilacton (5.76 mmol) gelöst in 5 mL DMF dazu getropft. Die Reaktionsmischung wurde 1 h gerührt. Dann wurden 1.79 g Iodmethan (12.62 mmol) über einen Zeitraum von 20 min zu der Reaktionsmischung getropft und für 16 h gerührt. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in 5 mL Methanol/Chloroform im Verhältnis 1:1 aufgenommen und auf eine Glasfritte gefüllt mit Kieselgel aufgetragen. Die Fritte wurde mit 200 mL eines Methanol/Chloroform-Gemisches im Verhältnis 1:1 gespült. Das Filtrat wurde anschließend am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Die gewünschte Reaktion konnte nicht beobachtet werden.

^{13}C -NMR ($\text{DMSO-}d_6$): 173.81, 171.56, 79.64, 74.85, 73.41, 72.45, 68.95 ppm.

MALDI-ToF: $[\text{M}_{\text{Diester}}+\text{Na}]^+= 261.2 \text{ Da}$, $[\text{M}_{\text{Lactonester}}+\text{Na}]^+= 229.14 \text{ Da}$.

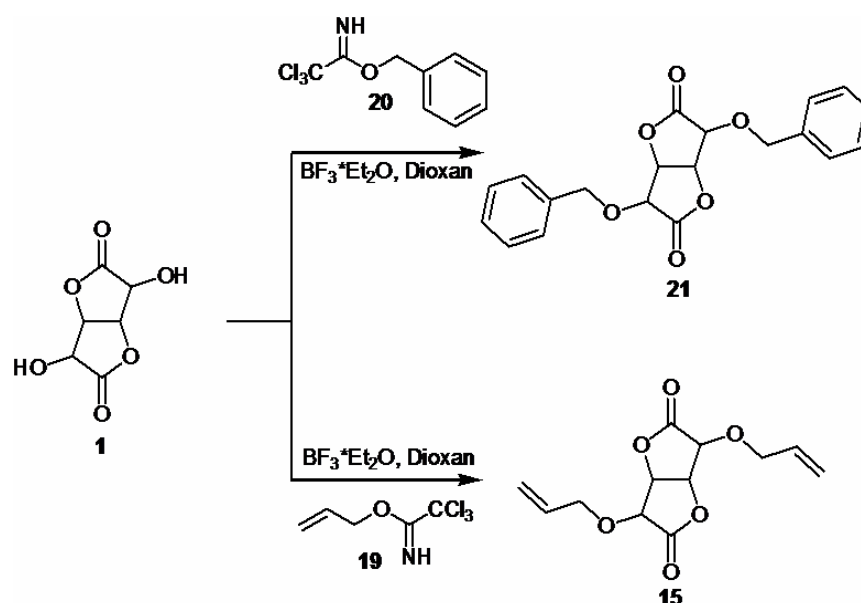
Veretherung des Glucarodilacton mit Allylbromid



In Anlehnung an die Literaturvorschrift^[108] wurde in einem 100 mL Dreihalskolben mit Magnetrührstab unter einer Stickstoffatmosphäre 0.48 g einer 60% Suspension von Natriumhydrid in Paraffinöl in 20 mL trockenem DMF suspendiert. Dann wurde die Reaktionsmischung in einem Eisbad gekühlt und 1 g Glucarodilacton (5.76 mmol) gelöst in 5 mL DMF dazu getropft. Die Reaktionsmischung wurde 1 h gerührt. Dann wurden 1.53 g Allylbromid (12.62 mmol) über einen Zeitraum von 20 min zu der Reaktionsmischung getropft und für 16 h gerührt. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in 5 mL Methanol/Chloroform im Verhältnis 1:1 aufgenommen und auf eine Glasfritte gefüllt mit Kieselgel aufgetragen. Die Fritte wurde mit 200 mL eines Methanol/Chloroform-Gemisches im Verhältnis 1:1 gespült. Das Filtrat wurde anschließend am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeeengt.

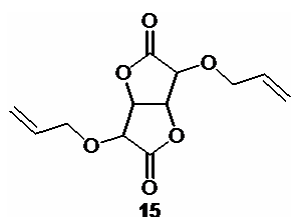
In den gemessenen NMR-Spektren war keine Umsetzung erkennbar.

Veretherung des Glucarodilactons mit der Trichloracetimidat-Methode



In Anlehnung an die Literaturvorschrift^[77] wurde in einem 100 mL Dreihalskolben mit Magnetrührstab 1.1 g Glucarodilacton (6.3 mmol) unter einer Stickstoffatmosphäre in 50 mL Dioxan gelöst. Dann wurden 18 mmol des Trichloracetimidats (Allyltrichloracetimidat, Benzyltrichloracetimidat) und 0.2 mL Bortrifluoridetherat dazugegeben und die Reaktionsmischung 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung über eine mit Kieselgel gefüllte Glasritze filtriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Der Rückstand wird dreimal mit 5 mL Dichlormethan gewaschen.

2,5-Di-Allyl-glucarodilacton:



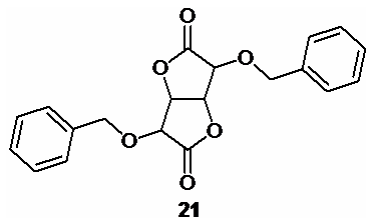
Ausbeute: 1.5 g, 5.9 mmol, 95 %

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 5.90 (m, 2H), 5.51 (t, 5.51 Hz, 1H), 5.36 (dd, 10.40, 1.73 Hz, 1H), 5.33 (dd, 10.40, 1.73 Hz, 1H), 5.24 (dd, 10.40, 1.42 Hz, 2H), 5.13 (d, 4.89 Hz, 2H), 4.72 (d, 5.04 Hz, 1H), 4.24 (m, 4H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 171.56, 171.30, 133.64, 133.36, 118.27, 77.33, 76.87, 75.88, 73.83, 71.24, 71.16 ppm.

MALDI-ToF: $[M+Na]^+ = 277$ Da.

2,5-Di-Benzyl-glucarodilacton:



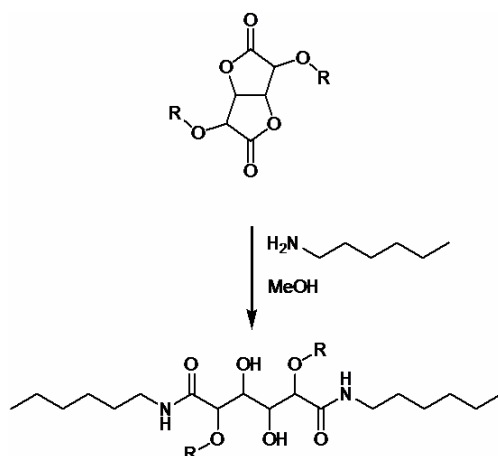
Ausbeute: 1.5 g, 4.2 mmol, 85 %

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-D_6): 7.4-7.26 (m, 10H), 5.58 (t, 4.91 Hz, 1H), 5.18 (d, 4.18 Hz, 1H), 4.79 (m, 4H), 4.44 (m, 2H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-D_6): 171.55, 171.26, 136.72, 136.44, 128.38, 128.08, 127.93, 77.39, 76.86, 76.15, 73.88, 72.29, 71.99 ppm.

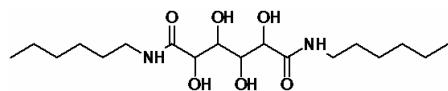
MALDI-ToF: $[M+Na]^+ = 377$ Da.

Modellaminolysen in Methanol



In einem 100 mL Rundkolben mit Magnetrührstab wurden 6 mmol des Dilactonderivats in 50 mL Methanol gelöst. Dann wurden 1.232 g Hexylamin (12 mmol) dazugegeben und die Reaktionsmischung so lange gerührt, bis ein Niederschlag ausgefallen ist, mindestens aber 16 h. Der Niederschlag wurde abfiltriert und im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet.

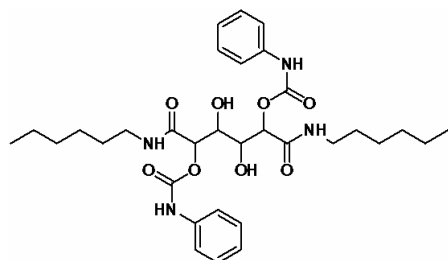
Glucarsäuredihexylamid



¹³C-NMR (DMSO_{D6}): 173.6, 172.69, 74.83, 73.27, 72.89, 72.45, 39.57, 39.25, 30.11, 28.56, 24.23, 22.79, 17.39 ppm.

MALDI-ToF: [M+Na]⁺ = 401 Da.

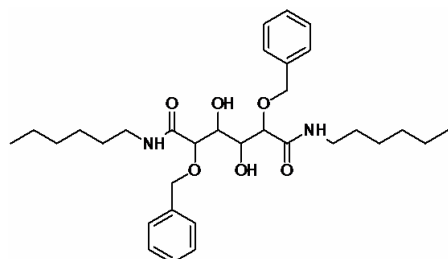
2,5-Diphenylurethan-glucarsäuredihexylamid



¹³C-NMR (DMSO_{D6}): 173.91, 171.24, 156.41, 154.78, 139.89, 137.45, 129.83, 129.66, 126.44, 122.94, 122.63, 78.68, 77.12, 75.49, 72.09, 39.55, 39.19, 31.02, 28.64, 24.21, 22.85, 17.21 ppm.

MALDI-ToF: [M+Na]⁺ = 637.1 Da

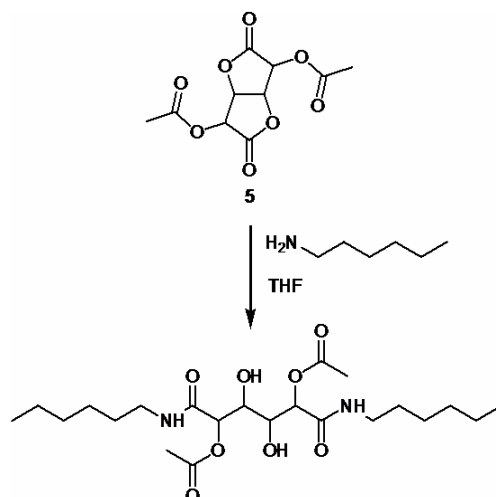
2,5-Dibenzyl-glucarsäuredihexylamid



¹³C-NMR (DMSO_{D6}): 173.34, 172.49, 149.04, 148.24, 127.22, 125.64, 76.57, 75.8, 74.92, 74.13, 39.67, 39.11, 30.77, 28.47, 24.34, 22.89, 16.94 ppm.

MALDI-ToF: [M+Na]⁺ = 579.8 Da

2,5-Di-acetyl-glucarsäuredihexylamid in THF

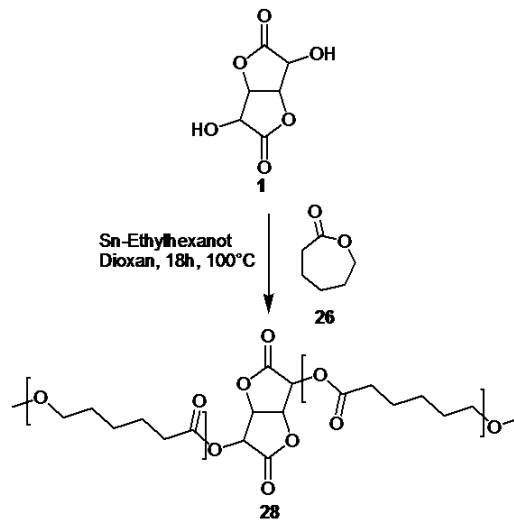


In einem 100 mL Rundkolben mit Magnetrührstab wurden 0.774 g 2,5-Diacetylglucarodilacton (3 mmol) in 30 mL THF gelöst. Dann wurden 0.607 g Hexylamin (6 mmol) dazugegeben und die Reaktionsmischung 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde anschließend mit 10 mL Diethylether gewaschen und über Nacht im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C getrocknet.

Ausbeute: 0.82 g, 1.8 mmol, 60 %

¹³C-NMR (DMSO_{D6}): 173.64, 172.98, 170.21, 76.66, 76.07, 73.54, 72.49, 40.19, 31.16, 26.49, 24.19, 22.98, 16.98 ppm.

Caprolactonpolymerisation



In Anlehnung an die Literaturvorschriften^[93-95] wurde in einem 250 mL Dreihalskolben mit KPG-Rührer unter einer Stickstoffatmosphäre 0.032 g Glucarodilacton (0.2 mmol) in 40 mL Dioxan gelöst. Dann wurde Caprolacton (Q= 400: 9.13 g, 80 mmol, Q= 600: 13.56 g, 120 mmol) dazugegeben und die Reaktionsmischung auf 80°C erwärmt. Dann wurden 0.242 g Zinn-(2-ethyl)-hexanoat (0.6 mmol) dazu getropft und die Reaktionsmischung 24 h bei 110°C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt und in 400 mL Methanol ausgefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet.

Ausbeute: Q= 400: 7.4 g, 80%

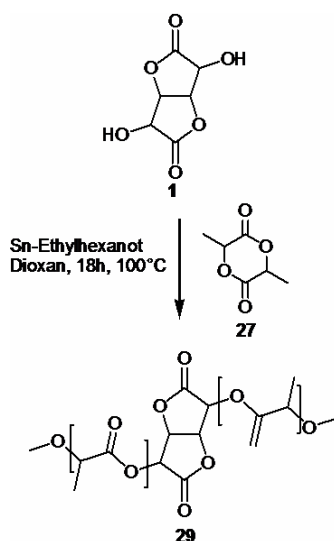
Q= 600: 11.96 g, 88%

IR: $\nu(\text{C=O}_{\text{Lacton}}) = 1790 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=O}_{\text{Ester}}) = 1740 \text{ cm}^{-1}$

GPC: Q= 400: $M_n = 1.84 \cdot 10^4 \text{ Da}$, $M_w = 3.29 \cdot 10^4 \text{ Da}$

Q= 600: $M_n = 2.21 \cdot 10^4 \text{ Da}$, $M_w = 4.47 \cdot 10^4 \text{ Da}$

Lactidpolymerisation



In Anlehnung an die Literaturvorschrift^[93-96] wurde in einem 250 mL Dreihalskolben mit KPG-Rührer unter einer Stickstoffatmosphäre 0.017 g Glucarodilacton (0.1 mmol) in 20 mL Dioxan gelöst. Dann wurde Dilactid (P= 400: 5.76 g, 40 mmol, P= 600: 11,52 g, 80 mmol) dazugegeben und die Reaktionsmischung auf 80°C erwärmt. Dann wurden 0.121 g Zinn-(2-ethyl)-hexanoat (0.3 mmol) dazugegeben und die Reaktionsmischung 24 h bei 110°C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt und in 400 mL Methanol ausgefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet.

Ausbeute: P= 400: 5.15 g, 90%

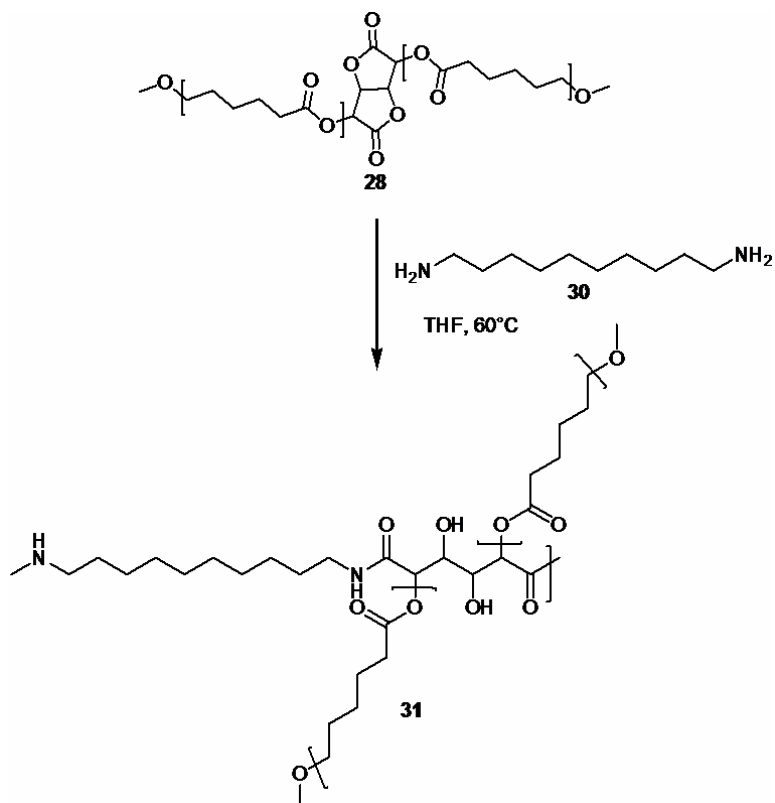
P= 600: 10.6 g, 92%

IR: $\nu(\text{C=O}_{\text{Lacton}}) = 1790 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=O}_{\text{Ester}}) = 1740 \text{ cm}^{-1}$

GPC: P= 400: $M_n = 1.47 \cdot 10^4 \text{ Da}$, $M_w = 1.89 \cdot 10^4 \text{ Da}$

P= 600: $M_n = 1.84 \cdot 10^4 \text{ Da}$, $M_w = 2.42 \cdot 10^4 \text{ Da}$

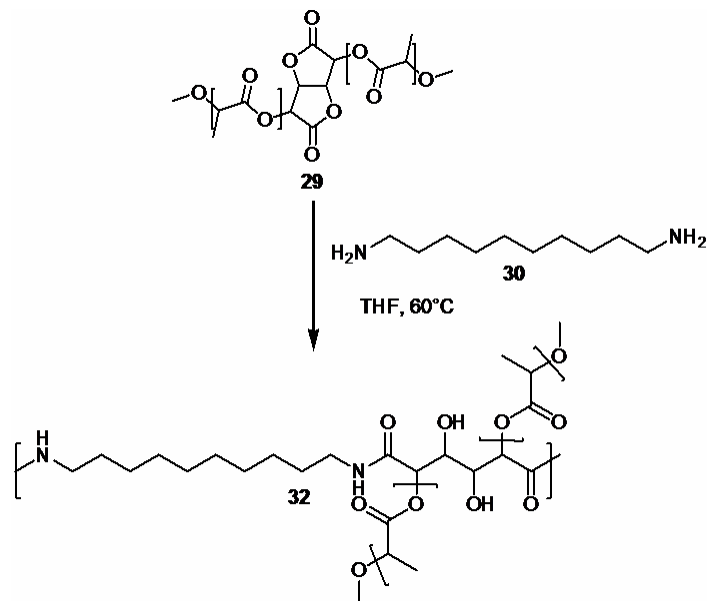
Aminolyse der Polycaprolactone



In einem 100 mL Dreihalskolben wurden 0.0018 mmol des Polycaprolactons in 30 mL THF bei 60 °C gelöst. Dann wurden 0.0018 mmol Decyldiamin dazugegeben und die Reaktionsmischung 24 h bei 60 °C gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeengt.

IR: $\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{Ester}}) = 1740 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{Amid}}) = 1680 \text{ cm}^{-1}$, 1550 cm^{-1}

Aminolyse der Polylactide



In einem 100 mL Dreihalskolben wurden 0.0010 mmol des Polycaprolactons in 30 mL THF bei 60°C gelöst. Dann wurden 0.0010 mmol Decyldiamin dazugegeben und die Reaktionsmischung 24 h bei 60°C gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeeengt.

IR: $\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{Ester}})= 1740 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{Amid}})= 1680 \text{ cm}^{-1}$, 1550 cm^{-1}

11.4. Charakterisierung

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit einem DRX300-Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Hierzu wurden 30 mg der zu untersuchenden Substanz in 0,7 mL DMSO_{D6} oder D₂O in einem NMR-Röhrchen gelöst und anschließend gemessen. Tetramethylsilan (TMS) wurde als interner Standard verwendet. Die NMR-Spektren wurden mit dem Programm ACD/LABS 12.0 ausgewertet. Parallel dazu wurden die Spektren der entsprechenden Substanzen mit dem Programm ¹H- und ¹³C-NMR-Predictor von ACD/LABS simuliert.

Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarotspektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer der Firma Nicolet, Typ Nexus, aufgenommen. Alle Spektren wurden mit Hilfe einer Totalreflektionseinheit (ATR) aufgenommen. Die Proben wurden dazu pulverisiert und mit einer Mikrometerschraube mit automatischer Anpreßkraftregulierung auf das Messfenster gedrückt. Die IR-Spektren wurden alle in einem Messbereich von 800-4000 cm⁻¹ mit 16-32 Scans und einer Auflösung von 4 cm⁻¹ aufgenommen. Für die Aufnahme und Auswertung der Daten wurde für alle Messungen die Software Omnic des Spektrometerherstellers verwendet.

MALDI-TOF-Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mit einem Axima TOF2 Spektrometer von Shimadzu Biotech aufgenommen. Dihydroxybenzoesäure wurde als Matrix verwendet. Die Proben wurden in Methanol, Wasser oder Aceton gelöst und als Adduktbildner diente Natriumchlorid. Ein Polyethylen-Kalibrierstandard wurde zur Kalibration des Gerätes verwendet. Die Aufnahme sowie die Auswertung der erhaltenen Daten wurden mit der zugehörigen Software MALDI-MS der Firma Shimadzu Biotech durchgeführt.

Thermogravimetrie (TGA)

Die thermogravimetrischen Analysen wurden an einem TGA Q 500 der Firma TA Instruments verwendet. Etwa 10 mg Probe wurden eingewogen und in einem Luftstrom von

60 mL/min mit einer Heizrate von 10 K/min von Raumtemperatur auf 700 °C aufgeheizt. Der gemessene Massenverlust wurde mit dem Programm Universal Analysis von TA Instruments ausgewertet.

Differential Scanning Calorimetrie (DSC)

Die kalorimetrischen Messungen wurden mit einem Differentialkalorimeter der Firma Mettler Toledo des Typs DSC 822e aufgenommen. Die Erstellung der entsprechenden Temperaturprogramme sowie die Aufnahme und Auswertung der Daten wurden mit dem Programm STARe durchgeführt.

Gelpermeationschromatographie

GPC in THF

Die Molekulargewichtsverteilungen der Polycaprolactone und Polylactide wurden mit der modular aufgebauten Anlage Series 1100 der Firma Agilent ermittelt. Es wurden drei Trennsäulen (PL1110-6504 und PL1213-6520, PolymerLaboratories) und ein Waters RI-Detektor 410 eingesetzt. Die Proben wurden in einer Konzentration von 1,5 mg/mL in THF, versetzt mit 0,1 Vol.% Toluol als internem Standard für die Kontrolle der Elutionszeiten, gelöst und durch einen Spritzenfilter mit 2 µm Porengröße filtriert. 100 µL der Lösung wurden zur Messung injiziert. Die Flussrate des Eluenten THF betrug 1 mL/min. Die Elugramme wurden mit dem Programm WinGPC (PolymerLaboratories) ausgewertet.

GPC in DMF

Die GPC-Messungen wurden an einer HPLC-Anlage bestehend aus einem Waters UV-Detektor 486 und einem Waters RI-Detektor 410 unter Verwendung von Trennsäulen des Typs Proteema SEC-Säule (3 µm Partikel, 100 Å Porengröße 300 mm Länge) der Firma PSS. Als Eluent wurde DMF verwendet. Die verwendete Probenmenge betrug 2 mg auf einem mL des Eluenten. Als Standard wurde niedermolekulares PMMA verwendet.

11.5. Extrusion und mechanische Zugprüfung

Extrusion

Die Polycaprolactone und Polylactide wurden mit einem Mikroextruder von DSM Research extrudiert. Der Mikroextruder ist mit konrotatorischen, konischen Doppelschnecken in einer elektrisch beheizbaren Extruderammer ausgerüstet. Die Füllmenge beträgt 5 mL. Die Schneckenlänge beträgt 12 cm. Die Schmelze kann in ihm über einen Umlaufkanal im Kreis geführt werden. Zum Ablassen der Polymerschmelze wird ein Auslassventil unter den Schnecken geöffnet, worauf ein Schmelzestrang ausfließt. Normprüfstäbe für die mechanischen Prüfungen wurden in einer zugehörigen Mikrospritzgussanlage (DSM Research) gefertigt, in der der aus dem Extruder kommende Schmelzestrang in einem beheizten Zylinder mit einem pneumatisch bewegten Kolben in das Formwerkzeug des Prüfstabs eingeschossen wurde.

Mechanische Zugprüfung

Mit den hergestellten Normprüfstäben wurden mit einer Material-Prüfmaschine *Zwicki* (BT1 FR2.5TH.D14, Zwick/Roell) bei Raumtemperatur Zugdehnungskurven gemessen. Die Geometrie der Prüfkörper wurde vor der Prüfung ausgemessen. Die Prüfungsgeschwindigkeit betrug 2.5 mm/s bei einer Vorkraft von 0 N. Die aufgenommenen Spektren wurden mit der Software Testxpert der Firma Zwick/Roell ausgewertet.

12. Literatur

- [1] B. Kamm
Angew. Chem. **119** (2007) 5146
- [2] P. N. R. Vennestrom, C. M. Osmundsen, C. H. Christensen, E. Taarning
Angew. Chem. **123** (2011) 10686
- [3] J. D. Arndt, S. Freyer, R. Geier, O. Machhammer, J. Schwartze, M. Volland,
R. Diercks
Chem. Ing. Tech. **79** (2007) 521
- [4] D. P. Chynoweth, J. M. Owens, R. Legrand
Renewable Energy **22** (2001) 1
- [5] L. Plass, S. Reimelt
Chem. Ing. Tech. **79** (2007) 561
- [6] R. Busch, T. Hirth, A. Liese, S. Nordhoff, J. Puls, O. Pulz, D. Sell, C. Syldatk, R. Ulber
Chem. Ing. Tech. **78** (2006) 219
- [7] D. Peters
Chem. Ing. Tech. **78** (2006) 229
- [8] M. Stöcker
Angew. Chem. **120** (2008) 9340
- [9] R. Luque, L. Herrero-Davila, J. M. Campelo, J. H. Clark, J. M. Hidalgo, D. Luna, J. M. Marinas,
A. A. Romero
Energy Environ. Sci. **1** (2008) 542
- [10] M. Eissen, M. Kammler
Chemkon **16** (2009) 204
- [11] G. Kreysa
Chem. Unserer Zeit **44** (2010) 332
- [12] U. Sonnewald
Biol. Unserer Zeit **42** (2012) 112
- [13] S. Warwel, F. Brüse, C. Demes, M. Kunz, M. Rüsçh
Chemosphere **43** (2001) 39
- [14] L. Petrus, M. A. Noordermeer
Green Chem. **8** (2006) 861
- [15] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina
Angew. Chem. **119** (2007) 4516
- [16] W. Reschetilowski, M. Schmidt

- Wiss. Z. TU Dresden* **56** (2007) 73
- [17] G. Schaub
Chem. Eng. Technol. **31** (2008) 721
- [18] J. Rass-Hansen, H. Falsig, B. Jorgensen, C. H. Christensen
J. Chem. Tech. & Biotech. **82** (2007) 329
- [19] T. Lassmann, P. Kravanja, A. Friedl
Chem. Ing. Tech. **83** (2011), 1609
- [20] J. Lindorfer, H. Steinmüller, A. Jäger, A. Eder, B. Hofer, B. Nidetzky, E. Loncar, W. Auer
Chem. Ing. Tech **82** (2010) 1197
- [21] J. Larsen, M. O. Petersen, L. Thirup, H. W. Li, F. K. Iversen
Chem. Eng. Technol. **31** (2008) 765
- [22] Y. Sun, J. Cheng
Bioresource Technology **83** (2002) 1
- [23] A. Margeot, B. Hahn-Hagerdal, M. Edlund, R. Slade, F. Monot
Curr. Opin. Biotech. **20** (2009) 372
- [24] M. Galbe, G. Zacchi
Appl. Microbiol. Biotechnol. **59** (2002) 618
- [25] E. Tomás-Pejó, J. M. Oliva, M Ballesteros
J. Sci. Ind. Res. **67** (2008) 874
- [26] J. O. Metzger
Angew. Chem. **118** (2006) 710
- [27] J. R. Regalbuto
Science **325** (2009) 822
- [28] G. W. Festel
Chem. Eng. Technol. **31** (2008) 715
- [29] N.I. Chernova, T.P. Korobkova, S.V. Kiseleva
Thermal Eng. **57** (2010) 937
- [30] W. Kein
Petroleum Chem. **50** (2010) 298
- [31] A. Vogel, F. Mueller-Langer, M. Kaltschmitt
Chem. Eng. Technol. **31** (2008) 755
- [32] E. van Steen, M. Claeys
Chem. Eng. Technol. **31** (2008) 655

-
- [33] N. Dahmen, E. Dinjus
Chem. Ing. Tech. **82** (2010) 1147
- [34] P. Weiland
Appl. Microbiol. Biotech. **85** (2010) 849
- [35] P. Weiland
Appl. Biochem. Biotech. **109** (2003) 263
- [36] P. Weiland
Eng. Life. Sci. **6** (2006) 302
- [37] M. Ahman
Energy Policy **38** (2010) 208
- [38] D. P. Chynoweth
Hort Science **40** (2005) 283
- [39] J. Sanders, E. Scott, R. Weusthuis, H. Mooibroek
Macromol. Biosci. **7** (2007) 105
- [40] B. Kamm, M. Kamm
Chem. Biochem Eng. Q. **18** (2004) 1
- [41] J.J. Bozell, G. R. Petersen
Green Chem. **12** (2010) 539
- [42] B. Kamm, M. Kamm
Chem. Ing. Tech. **79** (2007) 592
- [43] G. W. Huber, A. Corma
Angew. Chem. **119** (2007) 7320
- [44] M. Bertau, F. X. Effenberger, W. Keim, G. Mendes, H. Offermanns
Chem. Ing. Tech. **82** (2010) 2055
- [45] C. Okkerse, H. van Bekkum
Green Chem. **1** (1999) 107
- [46] D. T. Johnson, K. A. Taconi
Environmental Progress **26** (2007) 338
- [47] T. Willke, K. D. Vorlop
Appl. Microbiol. Biotechnol. **66** (2004) 131
- [48] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner
Green Chem. **10** (2008) 13
- [49] W. Swodenk,
Chem. Ing. Tech. **55** (1983) 683

-
- [50] U. Seiffert, W. Held
Chem. Ing. Tech. **53** (1981) 82
- [51] A. Behr, A. Kleyensteiber, U. Hartge
Chem. Ing. Tech. **82** (2010) 201
- [52] D. T. Johnson, K. A. Taconi
Environmental Progress **26** (2007) 338
- [53] A. A. Rosatella, S. P. Simeonov, R. F. M. Frade, C. A. F. Afonso
Green Chem. **13** (2011) 754
- [54] J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic
Angew. Chem. **119** (2007) 7298
- [55] S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, E. N. Stepurko, R. V. Ralys, A. Stark
Ind. Eng. Chem. Res. **48** (2009) 10087
- [56] J. B. Binder, R. T. Raines
J. Am. Chem. Soc. **131** (2009) 1979
- [57] A. Corma, S. Iborra, A. Velty
Chem. Rev. **107** (2007) 2411
- [58] R. P. John, K. M. Nampoothiri, A. Pandey
App. Microbiol. Biotechnol. **74** (2007) 524
- [59] E. Flaschel, D. Sell
Chem. Ing. Tech. **77** (2005) 1298
- [60] K. Hill, O. Rhode
Fett/Lipid **101** (1999) 25
- [61] T. K. Lindhorst
Chemie in unserer Zeit **1** (2000) 38
- [62] F. W. Lichtenthaler,
Carbohydrates as Organic Raw Materials, VCH, Weinheim, 1991
- [63] F. Pezzotti, M. Therisod
Carbohydr. Res. **341** (2006) 2290
- [64] S. J. H. F. Arts, E. J. M. Mombarg, H. van Bekkum, R. A. Sheldon
Synthesis **6** (1997) 597
- [65] L. J. van den Bos, J. D. C. Codee, R. E. J. N. Litjens, J. Dinkelaar, H. S. Overkleef, G. A. van der Marel
Eur. J. Org. Chem. (2007) 3963
- [66] B. Friedrich
Dissertation, TU-Darmstadt **2011**
- [67] N. Ogata, K. Sanui, Kiljima,
J. Polym. Sci: Polym. Chem. Ed. **11** (1973) 1095
-

-
- [68] K. Weißkopf, G. Meyerhoff,
Makromol. Chem. **187** (1986) 401
- [69] N. Ogata, K. Sanui, T. Ohtake, H Nakamura,
Polym. J. **11** (1979) 827
- [70] N. Ogata, K. Sanui, H. Nakamura, H. Kishi,
J. Polym. Sci: Polym. Chem. Ed. **18** (1980) 933
- [71] J. Lehmann,
Kohlenhydrate, Georg Thieme Verlag (1996).
- [72] W. F. Goebel, F. H. Babers,
J. Biol. Chem. **5** (1933) 744
- [73] Y Hirasaka, K. Umemoto,
Chem. Pharm. Bul. **3** (1965) 325
- [74] K. Hashimoto, S. Wibullucksanakul, M. Okada
J. Polym. Sci Part A: Polym. Chem. **33** (1995) 1495
- [75] K. Hashimoto, S. Wibullucksanakul, M. Okada
Makromol. Chem., Rapid Commun. **14** (1993) 591
- [76] K. Hashimoto, N. Hashimoto, T. Kamaya, Y. Yoshioka, H. Okawa
J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **49** (2011) 976
- [77] M. Metzke, J. Z. Bai, Z. Guan
J. Am. Chem. Soc. **125** (2003) 7760
- [78] K. Estmark, M. Nervall, H. Guiterez-de-Teran, E. Hamelink, L. K. Janka, J. C. Clemente, B. M. Dunn, A. Gogoll, B. Samuelsson, J. Aqvist, A. Hallberg
Bioorg. Med. Chem. **14** (2006) 2197
- [79] R. R. Schmidt J. Michel M. Roos
Liebigs Ann. Chem. **1984** 1343
- [80] R. R. Schmidt
Angew. Chem. **98** (1986) 213
- [81] J. Lehmann
Kohlenhydrate, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1996, 77
- [82] F. Cramer, N. Hennrich,
Chem. Berichte **94** (1961) 976
- [83] H.-P. Wessel, T. Iversen, D. R. Bundle,
J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 **1985** 2247
- [84] W. S. Saari, M. B. Freedman, J. R. Huff, S. W. King, A. W. Raab, S. J. Bergstrand, E. L. Engelhardt,
J. Med. Chem. **21** (1978) 1283
- [85] D. Kiely, L. Chen, T. Lin,

- J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 571
- [86] D. Kiely, L. Chen, T. Lin,
J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **38** (2000) 594
- [87] D. Morton, D. Kiely,
J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **38** (2000) 604
- [88] P. Hoagland,
Carbohydr. Res. **98** (1981) 203
- [89] D. Pyring, J. Lindberg, A. Rosenquist, G. Zuccarello, I. Kvarnström, H. Zhang,
L. Vrang, T. Unge, B. Classon, A. Hallberg, B. Samuelsson
J. Med. Chem. **44** (2001) 3083
- [90] C. C. Lee, Y. Liu, T. M. Reineke
Bioconjugate Chem. **19** (2009) 428
- [91] R. Iida, S. Nagata, M. Kakimoto, H. Akaike, H. Watanabe, A. Shioya
Jap. J. Pharmacol. **15** (1965) 88
- [92] C. C. Wang, S. Hayashida
Cancer Letters **24** (1984) 37
- [93] H. Gonzales-Diaz, M. Cruz-Monteagudo, D. Vina, L. Santana, E. Uriarte, E. De Clercq
Bioorg. Med. Chem. Letters **15** (2005) 1651
- [94] M. Labet, W. Thielemans
Chem. Soc. Rev. **38** (2009) 3484
- [95] G. L. Brode, J. V. Koleske
J. Macromol. Sci.- Chem. **6** (1972) 1109
- [96] G. E. Luckachan, C. K. S. Pillai
J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **44** (2006) 3250
- [97] F.W. Lichtenthaler
Biorefineries- Industrial Processes and Products,
B. Kamm, P. Gruber, M. Kamm (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim 2006, 3
- [98] K. Van de Velde, P. Kiekens,
Polymer Testing **21** (2002) 433
- [99] I. Barakat, P. Dubois, C. Grandfils, R. Jerome
J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **34** (1996) 497
- [100] S. Jacobsen, P. Degee, H. G. Fritz, P. Dubois, R. Jerome
Polym. Eng. Sci. **39** (1999) 1311
- [101] H. Abe, N. Takahashi, K. J. Kim, M. Mochizuki, Y. Doi
Biomacromolecules **5** (2004) 1606
- [102] D. Cam, M. Marucci
Polymer **38** (1997) 1879

-
- [103] D. Henkensmeier
Dissertation, 2004 Universität Hamburg
- [104] G. Prömpers, H. Keul, H. Höcker
Green Chem. **8** (2006) 1897
- [105] Autorenkollektiv
Organikum, Wiley-VCH, Weinheim 23. Auflage 2009
- [106] J. W. W. Morgan, M. L. Wolfrom
J. Am. Chem. Soc. **78** (1956) 1897
- [107] W. F. Goebel, F. H. Babers
J. Biol. Chem. **101** (1933) 173
- [108] WO2006005071 A1 (2006)
Dupont, Erfinder Chenault H.
- [109] F. Perez-Balderas, J. Morales-Sanfrutos, F. Hernandez-Mateo, J. Isac-Garcia, F. Santoyo-Gonzalez
Eur. J. Org. Chem. (2009) 2441

Lutz Hirsch
Lichtenbergstraße 24
64289 Darmstadt

Darmstadt, den 09.08.2013

Erklärung

Ich erkläre ich, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmittels angefertigt habe.

Dipl.-Ing. Lutz Hirsch

Lutz Hirsch
Lichtenbergstraße 24
64289 Darmstadt

Darmstadt, den 09.08.2013

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Dipl.-Ing. Lutz Hirsch

Lebenslauf

Zur Person

Lutz Hirsch
geboren am 27 September 1983 in Darmstadt
verheiratet

Promotion

04/09 – 09/12 Promotion am Fraunhofer LBF Darmstadt,
Abteilung Hochleistungspolymere
Betreuer: Prof. M. Rehahn und PD. Dr. G. P. Hellmann
Thema: *Synthesen und Reaktionen reaktiver Zuckersäurederivate*

Studium

07/08-01/09 Diplomarbeit am Deutschen Kunststoff-Institut, Darmstadt
Betreuer: Prof. M. Rehahn und PD. Dr. G. P. Hellmann
Thema:

10/03-07/08 Chemiestudium an der Technischen Universität Darmstadt mit Abschluss
als Dipl.-Ing. Chemie
Hauptfach: Makromolekulare Chemie

09/97-06/03 Gymnasium, mit Abschluss Abitur an der Georg-Büchner-Schule in Darmstadt

Darmstadt, 09.08.2013

Dipl.-Ing. Lutz Hirsch