

**Neue Polyamide aus niedermolekularen Kohlenhydraten:
Darstellung und Polykondensation von Monomerbausteinen
aus Saccharose, D-Glucose, D-Fructose,
D-Galactose und Isomaltulose**

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs
(Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Andreas Vlach
aus Darmstadt

Berichterstatter:	Prof. Dr. Dr. h.c. F. W. Lichtenthaler
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. M. Rehahn
Tag der Einreichung:	20. November 2000
Tag der mündlichen Prüfung:	22. Januar 2001

Darmstadt 2001

D 17

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. F.W. LICHTENTHALER am Institut für Organische Chemie des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Darmstadt in der Zeit von Oktober 1997 bis Oktober 2000 durchgeführt.

Mein Dank gilt all jenen, die mich im Verlauf meiner Dissertation unterstützt haben: Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. F.W. LICHTENTHALER für die interessante Aufgabenstellung und die stets freundliche Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit und für die mir übertragene Verantwortung als wissenschaftlicher Assistent; den Herren Prof. Dr. M. KUNZ und Dr. A. HAJI BEGLI für das zur Verfügung stellen oxidierter Saccharosen und die wertvollen Diskussionen über deren Folgechemie; allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitsgruppe, die mich auf meinem Weg begleitet haben – insbesondere den Herren Dr. S. MONDEL, Dr. V. DIEHL und Dipl.-Ing. A. BRUST – für das überaus angenehme Arbeitsklima, die Hilfsbereitschaft und die fachlichen Diskussionen; meinen ELTERN, die mir meine Ausbildung ermöglichten und mich jederzeit beispielhaft gefördert haben, und vor allem BETTINA HEBERER für die liebevolle Unterstützung. Ihnen möchte ich diese Arbeit widmen.

Inhaltsverzeichnis

I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

1	Polyamide: technisch bedeutende Polykondensate.....	1
2	Polyamide aus nachwachsenden Rohstoffen: Eine sinnvolle Alternative zu petrochemischen Polymeren?	3
3	Zum Stand von Kohlenhydraten als Rohstoffquelle für neuartige Polyamide	4
3.1	Diaminozucker als Nylon-Monomere	6
3.2	Polyaldaramide: Nylon-Analoga aus Hexosen	7
3.3	Perlon-artige Polyamide aus Kohlenhydrat-derivierten Aminocarbonsäuren	8
4	Saccharose: Chancen und Möglichkeiten zur Verbesserung ihrer Situation als nachwachsender Rohstoff.....	10
4.1	Chemischer Zugang zu Polyamid-Monomeren aus Saccharose	11
4.2	Isomaltulose – ein Abkömmling der Saccharose mit hohem synthetischen Potenzial.....	14
5	Hydroxymethylfurfural: Schlüsselverbindung für eine erdölfreie Petrochemie?	16
6	Problemstellung	20

II. ERGEBNISSE

1	Saccharose-6,6'-diamine: Bausteine für Polyamide und oberflächenaktive Diamide	21
1.1	Permethylierte 6,6'-Diamino-saccharose	21
1.2	Peracylierte Saccharose-6,6'-diamine	24
1.2.1	Acetyl- und Benzoyl-ester als geeignete Schutzgruppen?	24
1.2.2	Alternative: perpivaloyliertes Saccharose-6,6'-diamin	27
1.3	Polykondensation der differenziert geschützten Saccharose-6,6'-diamine: lineare Polyamide aus Saccharose	30
1.3.1	Polykondensationversuche des permethylierten Saccharose-6,6'-diamins	31

1.3.2	Zur Polykondensation des per- <i>O</i> -pivaloylierten Saccharose-6,6'-diamins mit Dicarbonsäuredichloriden	35
1.4	Charakterisierung der neuartigen Saccharose-Polyamide.....	36
2	Oxidation von Saccharose: eine effiziente Einstiegsreaktion für Saccharose-carbonsäure und -dicarbonsäure Folgeprodukte	39
2.1	Zur Darstellung neuer Monomere der Saccharose-6,6'-dicarbonsäure	40
2.2	Die drei isomeren Saccharosecarbonsäuren und ihre Folgechemie	46
2.2.1	Veresterung der drei isomeren Saccharosecarbonsäuren.....	46
2.2.2	Amide der Saccharose-6'-carbonsäure: strukturell einzigartige Amphiphile	48
3	Tensidometrische Eigenschaften langkettiger Saccharoseamide.....	50
4	Hydroxyliertes Nylon 6.6 aus D-Galactose?	54
5	Von Isomaltulose zu einem stereoregulären Polyamid	58
5.1	Darstellung des Monomer-Bausteins.....	58
5.1.1	Zugang zum 6'-Azido-GPA-Lacton via Halogenierung	58
5.1.2	Direkter Zugang zum 6'-Azido-GPA-Lacton?.....	60
5.1.3	Hydrierung des 6'-Azido-GPA-Lactons.....	60
5.2	Herstellung eines stereoregulären Polyamids auf Isomaltulose Basis	62
5.2.1	Charakterisierung des stereoregulären Polyamids aus Isomaltulose	65
6	Tetrahydroxy- ϵ -caprolactam aus D-Glucose.....	67
6.1	Überlegungen zur Darstellung	67
6.2	Darstellung des 6-Amino-6-desoxy-L-gulonsäure-lactams	68
6.3	Zur Polymerisation des hydroxylierten Lactams	70
7	Neuartige Polyamide auf der Basis von HMF	71
7.1	Darstellung von HMF-abgeleiteter Monomeren.....	72
7.2	Polykondensation der HMF-entstammenden Monomere	74
7.2.1	Direkte Polykondensation der HMF-Ether-dicarbonsäure mit aromatischen Diaminen	74
7.2.2	Phasentransferpolykondensation des HMF-Ether-diamins.....	78
7.2.3	Phasentransferpolykondensation des HMF-Dicarbonsäuredichlorids.....	79

7.3	Vergleich der Eigenschaften der neuartigen Polyamide auf HMF-Basis	83
8	Zusammenfassung	86

III. EXPERIMENTE

	Allgemeine Vorbemerkungen.....	90
(1)	6,6'-Dibrom-6,6'-didesoxy-saccharose (21) [[6-Brom-6-desoxy- β -D-fructofuranosyl)-6-brom-6-desoxy- α -D-glucopyranosid].....	92
(2)	6,6'-Diazido-6,6'-didesoxy-saccharose (23) [[6-Azido-6-desoxy- β -D-fructofuranosyl)-6-azido-6-desoxy- α -D-glucopyranosid].....	92
(3)	6,6'-Diazido-6,6'-didesoxy-2,3,4,1',3',4'-hexa- <i>O</i> -methyl-saccharose (50) [[6-Azido-6-desoxy-1,3,4-tri- <i>O</i> -methyl- β -D-fructofuranosyl)-6-azido-6-desoxy-2,3,4-tri- <i>O</i> -methyl- α -D-glucopyranosid].....	93
(4)	6,6'-Diamino-6,6'-didesoxy-2,3,4,1',3',4'-hexa- <i>O</i> -methyl-saccharose (51) [[6-Amino-6-desoxy-1,3,4-tri- <i>O</i> -methyl- β -D-fructofuranosyl)-6-amino-6-desoxy-2,3,4-tri- <i>O</i> -methyl- α -D-glucopyranosid] a) durch Staudinger-Reduktion.....	94
	b) durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid	94
(5)	6,6'-Didesoxy-2,3,4,1',3',4'-hexa- <i>O</i> -methyl-6,6'-dipropylamido-saccharose (53) [[6-Desoxy-1,3,4-tri- <i>O</i> -methyl-6-propylamido- β -D-fructofuranosyl)-6-desoxy-2,3,4-tri- <i>O</i> -methyl-6-propylamido- α -D-glucopyranosid]	95
(6)	2,3,4,1',3',4'-Hexa- <i>O</i> -acetyl-6,6'-diazido-6,6'-didesoxy-saccharose (54) [[1,3,4-Tri- <i>O</i> -acetyl-6-azido-6-desoxy- β -D-fructofuranosyl)-2,3,4-tri- <i>O</i> -acetyl-6-azido-6-desoxy- α -D-glucopyranosid].....	96
(7)	6,6'-Diazido-2,3,4,1',3',4'-hexa- <i>O</i> -benzoyl-6,6'-didesoxy-saccharose (55) [[6-Azido-1,3,4-tri- <i>O</i> -benzoyl-6-desoxy- β -D-fructofuranosyl)-6-azido-2,3,4-tri- <i>O</i> -benzoyl-6-desoxy- α -D-glucopyranosid]	97
(8)	6-Acetamido-2,3,1',3',4'-penta- <i>O</i> -acetyl-6'-amino-6,6'-didesoxy-	

	saccharose (56)	
	[(1,3,4-Tri- <i>O</i> -acetyl-6-amino-6-desoxy- β -D-fructofuranosyl)-	
	6-acetamido-2,3-di- <i>O</i> -acetyl-6-desoxy- α -D-glucopyranosid] 98	98
(9)	6'-Amino-2,3,1',3',4'-penta- <i>O</i> -benzoyl-6-benzoylamido-6,6'-didesoxy-	
	saccharose (57)	
	[(6-Amino-1,3,4-tri- <i>O</i> -benzoyl-6-desoxy- β -D-fructofuranosyl)-	
	2,3-di- <i>O</i> -benzoyl-6-benzoylamido-6-desoxy- α -D-glucopyranosid] 98	98
(10)	6-Acetamido-2,3,1',3',4'-penta- <i>O</i> -acetyl-6,6'-didesoxy-6'-propylamido-	
	saccharose (58)	
	[(1,3,4-Tri- <i>O</i> -acetyl-6-desoxy-6'-propylamido- β -D-fructofuranosyl)-	
	6-acetamido-2,3-di- <i>O</i> -acetyl-6-desoxy- α -D-glucopyranosid] 99	99
(11)	6-Acetamido-6'-propylamido-6,6'-didesoxy-saccharose (59)	
	[(6-Desoxy-6'-propylamido- β -D-fructofuranosyl)-	
	6-acetamido-6-desoxy- α -D-glucopyranosid] 100	100
(12)	6,6'-Diazido-6,6'-didesoxy-2,3,4,1',3',4'-hexa- <i>O</i> -pivaloyl-saccharose (60)	
	[(6-Azido-6-desoxy-1,3,4-tri- <i>O</i> -pivaloyl- β -D-fructofuranosyl)-	
	6-azido-6-desoxy-2,3,4-tri- <i>O</i> -pivaloyl- α -D-glucopyranosid] 101	101
(13)	6,6'-Diamino-6,6'-didesoxy-2,3,4,1',3',4'-hexa- <i>O</i> -pivaloyl-saccharose (61)	
	[(6-Amino-6-desoxy-1,3,4-tri- <i>O</i> -pivaloyl- β -D-fructofuranosyl)-	
	6-amino-6-desoxy-2,3,4-tri- <i>O</i> -pivaloyl- α -D-glucopyranosid] 102	102
(14)	6,6'-Didesoxy-6,6'-dipropylamido-2,3,4,1',3',4'-hexa- <i>O</i> -pivaloyl-	
	saccharose (63)	
	[(6-Desoxy-6'-propylamido-1,3,4-tri- <i>O</i> -pivaloyl- β -D-fructofuranosyl)-	
	6-desoxy-6'-propylamido-2,3,4-tri- <i>O</i> -pivaloyl- α -D-glucopyranosid] 103	103
(15)	6,6'-Didesoxy-6,6'-didodecylamido-2,3,4,1',3',4'-hexa- <i>O</i> -pivaloyl-	
	saccharose (64)	
	[(6-Desoxy-6'-dodecylamido-1,3,4-tri- <i>O</i> -pivaloyl- β -D-fructofuranosyl)-	
	6-desoxy-6'-dodecylamido-2,3,4-tri- <i>O</i> -pivaloyl- α -D-glucopyranosid] 104	104
(16)	6,6'-Didesoxy-6,6'-didodecylamido-saccharose (65)	
	[(6-Desoxy-6'-dodecylamido- β -D-fructofuranosyl)-	

	6-desoxy-6-dodecylamido- α -D-glucopyranosid]	105
(17)	Adipoyl-6,6'-didesoxy-6,6'-diimino-2,3,4,1',3',4'- hexa- <i>O</i> -methyl-saccharose (66)	105
(18)	Bis[dodecanodiyl-6,6'-didesoxy-6,6'-diimino-2,3,4,1',3',4'- hexa- <i>O</i> -methyl-saccharose] (67).....	106
(19)	Bis[adipoyl-6,6'-didesoxy-6,6'-diimino-2,3,4,1',3',4'- hexa- <i>O</i> -methyl-saccharose] (68).....	107
(20)	Poly[terephthaloyl-6,6'-didesoxy-6,6'-diimino-2,3,4,1',3',4'- hexa- <i>O</i> -methyl-saccharose] (69) [Polyamid aus 52 und Terephthalsäuredichlorid].....	108
(21)	Poly[adipoyl-6,6'-didesoxy-6,6'-diimino-2,3,4,1',3',4'- hexa- <i>O</i> -pivaloyl-saccharose] (70) [Polyamid aus 61 und Adipinsäuredichlorid].....	109
(22)	Poly[dodecanodiyl-6,6'-didesoxy-6,6'-diimino-2,3,4,1',3',4'- hexa- <i>O</i> -pivaloyl-saccharose] (71) [Polyamid aus 61 und Dodecandisäuredichlorid].....	109
(23)	Poly[adipoyl-6,6'-didesoxy-6,6'-diimino-saccharose] (72) [entschütztes Polyamid 70].....	110
(24)	2,3,4,1',3',4'-Hexa- <i>O</i> -acetyl-saccharose-6,6'-dicarbonsäure- dinatriumsalz (73).....	111
(25)	Saccharose-6,6'-dicarbonsäure-dimethylester (24).....	111
(26)	Saccharose-6,6'-dicarbonsäure-diamid (75).....	112
(27)	2,3,4,1',3',4'-Hexa- <i>O</i> -acetyl-saccharose-6,6'-dicarbonsäure- dimethylester (76).....	113
(28)	2,3,4,1',3',4'-Hexa- <i>O</i> -methyl-saccharose-6,6'-dicarbonsäure- dimethylester (77).....	113
(29)	2,3,4,1',3',4'-Hexa- <i>O</i> -methyl-saccharose-6,6'-dicarbonsäure (78)	114
(30)	2,3,4,1',3',4'-Hexa- <i>O</i> -methyl-saccharose-6,6'-dicarbonsäure-dichlorid (79)	115
(31)	2,3,4,1',3',4'-Hexa- <i>O</i> -methyl-saccharose-6,6'-dicarbonsäure-diamid (80).....	115
(32)	Behandlung einer Mischung der Natrium-6-, -6'- und	

	-1'-saccharosecarboxylate 18-20 mit saurem Ionentauscher in Methanol	116
(33)	Saccharose-6'-carbonsäure-methylester (84) [(Methyl- β -D-fructofuranosyluronat)- α -D-glucopyranosid]	118
(34)	Saccharose-6'-carbonsäureamid (85) [(β -D-Fructofuranosyluronamid)- α -D-glucopyranosid]	119
(I)	Allgemeine Vorschrift zur Amidierung des Saccharose-6'- carbonsäure-methylesters (84) mit <i>n</i> -Alkylaminen	119
(35)	Saccharose-6'-carbonsäure- <i>N</i> -hexylamid (86) [(<i>N</i> -Hexyl- β -D-fructofuranosyluronamid)- α -D-glucopyranosid]	120
(36)	Saccharose-6'-carbonsäure- <i>N</i> -octylamid (87) [(<i>N</i> -Octyl- β -D-fructofuranosyluronamid)- α -D-glucopyranosid]	120
(37)	Saccharose-6'-carbonsäure- <i>N</i> -decylamid (88) [(<i>N</i> -Decyl- β -D-fructofuranosyluronamid)- α -D-glucopyranosid]	121
(38)	Tensidometrische Untersuchungen	121
(39)	<i>galacto</i> -Hexodialdose (92)	124
(40)	1,6-Diamino-1,6-didesoxy-D-galactitol (93)	124
(41)	2,3,4,5-Tetra- <i>O</i> -acetyl-D-galactarsäure (97)	124
(42)	2,3,4,5-Tetra- <i>O</i> -acetyl-D-galactaroylchlorid (11)	125
(43)	Poly[adipoyl-1,6-didesoxy-1,6-diimino-D-galactitol] (100) [Polyamid aus Diamin 93 und Adipinsäuredichlorid]	125
(44)	5- <i>O</i> -(6-Brom-6-desoxy- α -D-glucopyranosyl)-D-arabinono-1,4-lacton (102) [6'-Brom-6'-desoxy-GPA-lacton]	126
(45)	5- <i>O</i> -(2,3,4-Tri- <i>O</i> -acetyl-6-brom-6-desoxy- α -D-glucopyranosyl)- 2,3-di- <i>O</i> -acetyl-D-arabinono-1,4-lacton (103) [2,3,2',3',4'-Penta- <i>O</i> -acetyl-6'-brom-6'-desoxy-GPA-lacton]	126
(46)	5- <i>O</i> -(6-Azido-6-desoxy- α -D-glucopyranosyl)-D-arabinono-1,4-lacton (104) [6'-Azido-6'-desoxy-GPA-lacton]	127
(47)	5- <i>O</i> -(2,3,4-Tri- <i>O</i> -acetyl-6-azido-6-desoxy- α -D-glucopyranosyl)- 2,3-di- <i>O</i> -acetyl-D-arabinono-1,4-lacton (105) [2,3,2',3',4'-Penta- <i>O</i> -acetyl-6'-azido-6'-desoxy-GPA-lacton]	128

(48)	Versuch zur Ringöffnung des 6'-Azido-GPA-Lacton 104 in Methanol	129
(49)	Hydrierung des 6'-Azido-GPA-Lacton 104 in Methanol.....	130
(50)	Poly[5- <i>O</i> -(6-desoxy-6-imino- α -D-glucopyranosyl)-D-arabinonyl] (111) [Polyamid aus 6'-Amino-6'-desoxy-GPA-methylester/-lacton]	131
(51)	Natrium-6-amino-6-desoxy-L-gulonat (115)	132
(52)	6-Amino-6-desoxy-L-gulono-1,4-lacton-hydrochlorid (116)	132
(53)	6-Acetamido-2,3,5-tri- <i>O</i> -acetyl-6-desoxy-L-gulono-1,4-lacton (117).....	133
(54)	6-Benzoylamido-2,3,5-tri- <i>O</i> -benzoyl-6-desoxy-L-gulono-1,4-lacton (118).....	134
(55)	6-Amino-6-desoxy-L-gulono-lactam (113).....	135
(56)	2,3,4,5-Tetra- <i>O</i> -acetyl-6-amino-6-desoxy-L-gulono-lactam (119).....	135
(57)	Bis(5-formyl-furfuryl)-ether (121) a) Durch Kondensation am Wasserabscheider	136
	b) Durch Kondensation in der Schmelze	136
(58)	Bis(5-aminomethyl-furfuryl)-ether (49)	137
(59)	Bis(5-carboxy-furfuryl)-ether (122).....	138
(60)	Bis(5-chlorocarbonyl-furfuryl)-ether (123)	138
(II)	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Polyamide 124-126 aus Dicarbonsäure 122 und aromatischen Diaminen.....	139
(61)	Poly[<i>p</i> -phenylen-bis(5-iminocarbonyl-furfuryl)-ether] (124) [Polyamid aus Disäure 122 und 1,4-Phenylendiamin]	139
(62)	Poly[4,4'-methylenbisphenylen-bis(5-iminocarbonyl-furfuryl)-ether] (125) [Polyamid aus Disäure 122 und 4,4'-Diaminodiphenylmethan]	140
(63)	Poly[4,4'-oxybisphenylen-bis(5-iminocarbonyl-furfuryl)-ether] (126) [Polyamid aus Disäure 122 und 4,4'-Diaminodiphenylether].....	141
(64)	Poly[(tetra- <i>O</i> -acetyl-D-galactoryl)-bis(5-iminomethyl-furfuryl)-ether] (127) [Polyamid aus 49 und Tetra- <i>O</i> -acetyl-galactarsäuredichlorid]	141
(65)	Poly[galactoryl-bis(5-iminomethyl-furfuryl)-ether] (128) [entschütztes Polyamid 127].....	142
(III)	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Polyamide 129-135 aus Dicarbonsäuredichlorid 123 und aliphatischen Diaminen	143

(66)	Poly[hexamethylen-bis(5-iminocarbonyl-furfuryl)-ether] (129) [Polyamid aus Dicarbonsäuredichlorid 123 und Hexamethylendiamin]	143
(67)	Poly[ethylen-bis(5-iminocarbonyl-furfuryl)-ether] (130) [Polyamid aus Dicarbonsäuredichlorid 123 und 1,2-Ethylendiamin].....	144
(68)	Poly[tetramethylen-bis(5-iminocarbonyl-furfuryl)-ether] (131) [Polyamid aus Dicarbonsäuredichlorid 123 und Tetramethylendiamin]	144
(69)	Poly[octamethylen-bis(5-iminocarbonyl-furfuryl)-ether] (132) [Polyamid aus Dicarbonsäuredichlorid 123 und Octamethylendiamin]	145
(70)	Poly[decamethylen-bis(5-iminocarbonyl-furfuryl)-ether] (133) [Polyamid aus Dicarbonsäuredichlorid 123 und Decamethylendiamin]	145
(71)	Poly[<i>m</i> -xylylen-bis(5-iminocarbonyl-furfuryl)-ether] (134) [Polyamid aus Dicarbonsäuredichlorid 123 und <i>m</i> -Xylylendiamin]	146
(72)	Poly[bis(5-methylen-furfuryl)-ether-bis(5-iminocarbonyl- furfuryl)-ether] (135) [Polyamid aus Dicarbonsäurechlorid 123 und Diamin 49]	146
(73)	Potentiometrische Endgruppentitration	147

IV. LITERATUR

Erläuterungen und Abkürzungen

Die im Text hochgestellten Zahlen verweisen auf Literaturzitate. Die vor den linken Seitenrand in Klammern gesetzten Zahlen beziehen sich auf die im experimentellen Teil beschriebenen Versuche. Die im Text hinter den Verbindungsnamen fettgedruckten Zahlen bezeichnen die zugehörigen Strukturformeln und werden auch anstelle der Verbindungsnamen verwendet.

In den Formelbildern und im Text werden folgende Abkürzungen verwendet:

Abb.	Abbildung
Ac	Acetyl
aq.	wässrig
Bz	Benzoyl
DC	Dünnschichtchromatogramm
DMA	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
eq.	Equivalent
ESI	Elektronenspray Ionisation
Et	Ethyl
FD	Felddesorption
ges.	gesättigt
Glc _p	Glucopyranose, -pyranosyl
GPA	Glucopyranosyl-arabinonsäure
HMF	5-Hydroxymethylfurfural
IR	Infrarotspektroskopie
i.Vak.	im Vakuum
Lit.	Literatur
Lsm.	Lösungsmittel
MS	Molekularsieb
Me	Methyl
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NMP	1-Methyl-2-pyrrolidon
Ph	Phenyl
proz.	prozentig

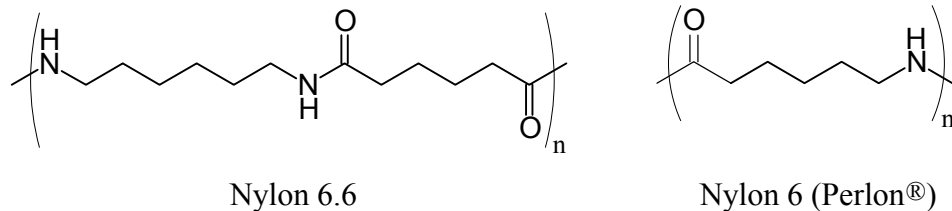
Pv	Pivaloyl (Trimethylacetyl)
Py	Pyridin
quant.	quantitativ
R_f	Retentionsfaktor
Schmp.	Schmelzpunkt
Tab.	Tabelle
Ts	Toluolsulfonyl

I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

1 Polyamide: technisch bedeutende Polykondensate

Im technischen Maßstab werden Polyamide – die auch unter dem Oberbegriff *Nylon* zusammengefasst werden – durch Polykondensation von Dicarbonsäuren und Diaminen oder auch durch Selbstkondensation von Aminocarbonsäuren hergestellt. Daneben sind Lactame Monomere für die ebenfalls technisch durchgeführte ringöffnende Polymerisation zu Polyamiden vom Perlon[®]-Typ.^[1] Die so erhaltenen Nylons sind durch einen Code gekennzeichnet: eine Ziffer steht für die Herstellung aus einem bifunktionellen Monomer (Aminocarbonsäure oder Lactam, AB-Typ), zwei Ziffern identifizieren Nylons, die zwei Komponenten (Diamin und Dicarbonsäure, AABB-Typ) entstammen, wobei die Ziffern der Anzahl an C-Atomen in den Bausteinen entsprechen (vgl. Tab. 1).^[2]

Nachdem Carothers 1935 erstmals die Synthese eines Polykondensats aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure realisierte,^[3] begann DuPont bereits vier Jahre später mit der industriellen Produktion der Stammsubstanz aller Polyamide – dem Nylon 6.6. Darauf entfallen, neben dem durch Schlack 1938 aus ϵ -Caprolactam hergestellten Nylon 6 (Perlon[®]),^[4] über 95 % des weltweiten Polyamidverbrauchs von ca. 5.8 Millionen Tonnen (1998).^[5]

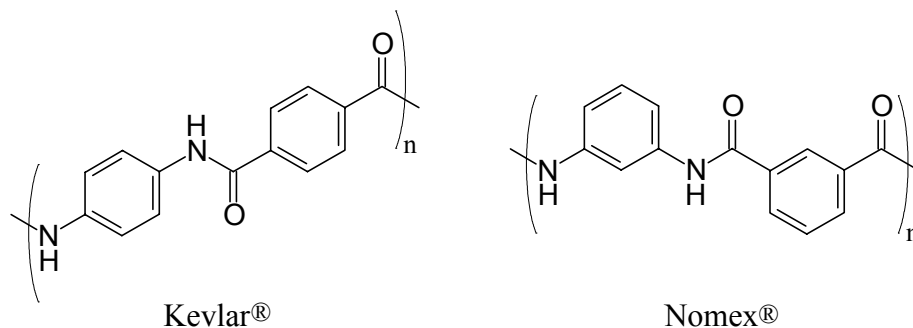


Tab. 1: Nylon-Code und Ausgangsprodukte technisch genutzter Polyamide^[2]

Nylon-Code	Ausgangsprodukte
6	ϵ -Caprolactam
6.6	Hexamethyldiamin (HMDA) / Adipinsäure
6.10	HMDA / Sebacinsäure
6.12	HMDA / 1,12-Dodecandisäure
11	ω -Aminoundecansäure
12	Laurinlactam oder Aminododecansäure

Ihre Hauptverwendung finden Nylons als Rohstoff zur Herstellung von synthetischen Fasern, vorzugsweise für den Teppich- und Textilsektor. Darüber hinaus kommen sie als Folien, elektrische Isolatoren und thermoplastische Formteile in einer Vielzahl von Industrie- und Konsumprodukten zum Einsatz.^[6] Dieses breite Anwendungsspektrum ist das Ergebnis der, durch die Amid-Funktion bedingten, vielfältigen Möglichkeiten zur Ausbildung von Mikrostrukturen in Polyamiden: Sie sind teilkristallin, d.h. sie bestehen aus kristallinen und nichtkristallinen Bereichen. Der Volumenanteil der Kristalle, ihre Größe, Form, Orientierung und Perfektion bestimmen zusammen mit der Größe, Orientierung, Homogenität und Dichte der nichtkristallinen Bereiche die Eigenschaften der Endprodukte.^[7]

Die auf Terephthal- und Isophthalsäure sowie *m*- und *p*-Phenylendiamin basierenden aromatischen Polyamide – so genannte Aramide – finden seit Ende der sechziger Jahre zunehmendes Interesse. Als typische Vertreter dieser temperaturbeständigen und schwerentflammaren Polyamid-Klasse sind Kevlar[®] und Nomex[®] zu nennen, die schwerpunktmäßig in der Gummiindustrie Verwendung finden. Durch ihren aromatischen Charakter ist das Eigenschaftsprofil der Aramide weitestgehend verschieden von dem aliphatischer Polyamide, weshalb man sie nicht zu den Nylons zählt.^[8]



Ist die besondere Stabilität der Amidbindung Grund für die weitgefächerte Verwendung der Polyamide in den unterschiedlichsten Einsatzgebieten, so stellt sie auf der anderen Seite ein ökologisches Problem bei der nachfolgenden Entsorgung dieser Kunststoffe dar. Durch den Mangel an hydrophilen Funktionalitäten, wie beispielsweise Hydroxylgruppen, finden Pilze oder Mikroorganismen keinen Angriffspunkt an den Makromolekülen, die folglich extrem langsam verrotten, wenn sie deponiert werden.^[9] Die Entsorgung erfolgt daher, abgesehen von einem expandierenden Recyclinganteil,^[10] hauptsächlich durch Verbrennung.

2 **Polyamide aus nachwachsenden Rohstoffen: Eine sinnvolle Alternative zu petrochemischen Polymeren?**

Neben der mangelhaften Bioabbaubarkeit weisen handelsübliche Polyamide einen weiteren ökologischen und ökonomischen Nachteil auf. Sie werden fast ausschließlich aus fossilen Rohstoffen hergestellt, die gegenwärtig die Grundlage der chemischen Industrie bilden.^[8] Langfristige Prognosen, die u.a. den gegenwärtigen Erdölverbrauch und wachsende Bevölkerungszahlen berücksichtigen, gehen aber davon aus, dass etwa im Jahr 2040 die wirtschaftlich gewinnbaren Erdölreserven erschöpft sein werden.^[11] Zusätzlich wirken sich fossile Rohstoffe negativ auf den globalen Kohlendioxid-Haushalt^[12] aus – der Treibhauseffekt und die damit verbundene Erwärmung der Erde sind als direkte Folge erhöhter Kohlendioxid-Konzentrationen in der Atmosphäre zu verstehen.^[13]

Gelingt es, Polyamide teilweise oder sogar vollständig aus nachwachsenden Rohstoffen zu gewinnen, so wäre dies ein wertvoller Beitrag zur Schonung fossiler Ressourcen unter gleichzeitiger Gewährleistung biologischer Abbaubarkeit. Zusätzlich ergeben sich so für den durch Überproduktion gekennzeichneten Agrarmarkt neue Perspektiven als industrieller Rohstofflieferant.^[14]

Im Polyesterbereich ist dies durch den Einsatz von fermentativer Milchsäure zur Herstellung von Polylactiden bereits erfolgreich realisiert worden.^[15] Konsequenterweise wurden in den letzten Jahren auch verstärkt Versuche unternommen, nachwachsende Rohstoffe zur Gewinnung von Polyamiden zu etablieren.

So eignen sich natürliche Aminosäuren wie Glycin, L-Asparagin und L-Glutamin zur Herstellung von biologisch abbaubaren Polyamiden, die hauptsächlich im medizinischen Sektor als Wundmaterial, für Transplantate oder als Systeme zur Wirkstoffabgabe Verwendung finden.^[16,17] Der hohe Preis der Aminosäuren^[18] reduziert die Anwendungsbreite dieser Polyamide allerdings auf einen so speziellen Bereich.

Ein weitaus größeres Potenzial als nachwachsender Rohstoff kommt zweifelsohne den Kohlenhydraten zu: Von den jährlich etwa 200 Milliarden Tonnen Biomasse, die durch Photosynthese erzeugt werden, entfallen ca. 95 % auf Saccharide. Jedoch werden zur Zeit nur weniger als 3 % dieses gewaltigen Rohstoffvorkommens vom Mensch genutzt!^[18]

Kohlenhydrate haben dabei im Konkurrenzkampf mit petrochemischen Rohstoffen einen wichtigen Vorteil – die "kostenlose" Synthesevorleistung der Natur. Wird die natürlich vorgebildete Molekülstruktur im Polyamid weitestgehend konserviert, so sind

Allerdings werden die CD-Ringe, bedingt durch die fehlende kovalente Bindung zwischen Cyclodextrin und Polyamidkette, von dieser nach längerer Zeit in Lösung abgefädelt – das Polyamid wird unlöslich und fällt aus.

Eine stabile Verbindung zwischen Kohlenhydrateinheit und Polymerkette existiert in den so genannten *Glycopolymeren* (Abb. 2). Mono-, Di- und sogar Tri-saccharide werden über glycosidische-, Ester-, Amid-, Ether-^[22] oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen^[23,24] mit Verbindungen **I**, die eine polymerisierbare Doppelbindung besitzen, zu Vinyl-Zuckern **II** verknüpft. Polymerisiert man diese Monomere, so erhält man lineare Polymere **III**, die Zuckereinheiten in den Seitenketten tragen. Im Hinblick auf die biologische Abbaubarkeit ist dies aber äußerst nachteilig. Nach dem Abbau der Saccharid-Seitenketten verbleibt die nicht degradierbare Polymerkette. Eine Übertragung dieser Methodik zur Herstellung von *Glycopolyamiden* erscheint daher nicht sinnvoll.

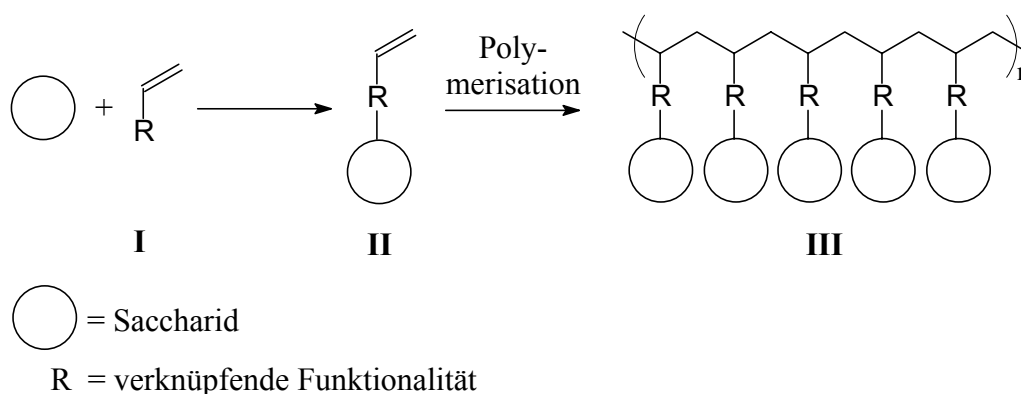


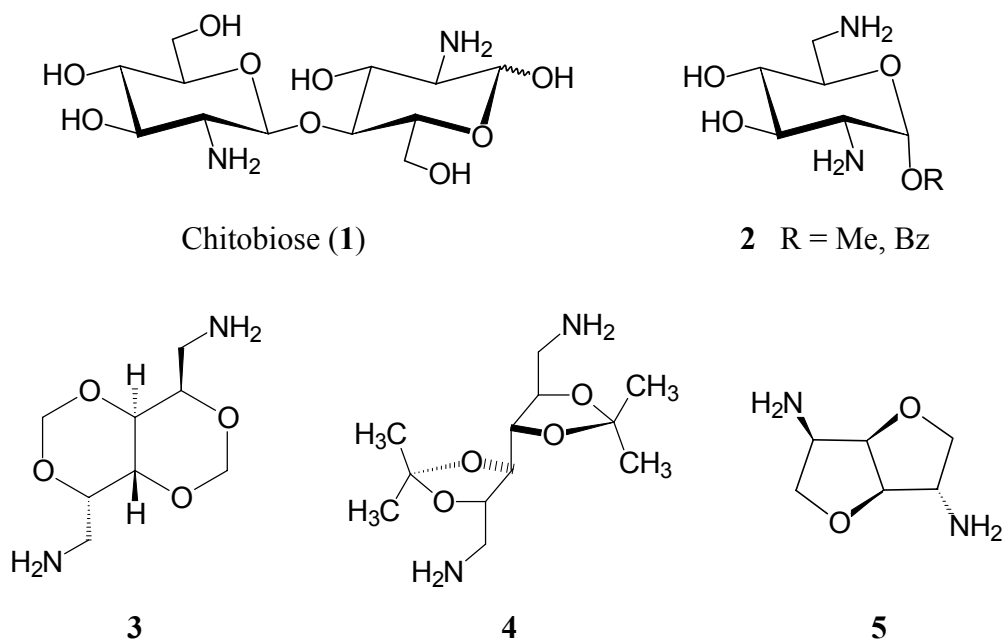
Abb. 2: Schematische Darstellung der Struktur von *Glycopolymeren*.

Die erfolgversprechendste Methode zur Darstellung von Polyamiden aus Sacchariden stellt demzufolge die Transformation der Zucker in Diamino- oder Dicarbonsäure-Derivate bzw. in Aminocarbonsäuren dar, denn dadurch wird gewährleistet, dass die Kohlenhydrat-Monomere bei der Polykondensation tatsächlich Bestandteil der Polyamidkette werden. Selbstverständlich müssen für die Funktionalisierung der Kohlenhydrate selektive Einstiegsreaktionen gefunden werden, um den Kostenvorteil,^[18] den billige Bulk-Zucker wie Saccharose, D-Glucose, D-Fructose und D-Galactose bieten, nicht durch eine aufwendige chemische Modifikation relativieren zu müssen.

3.1 Diaminozucker als Nylon-Monomere

Im günstigsten Fall liefert die Natur Aminozucker, eine chemische Modifikation entfällt damit oder wird stark vereinfacht.

So kann aus der Gerüst- und Membransubstanz niederer Pflanzen und wirbelloser Tiere Chitin, polymerem *N*-Acetylglucosamin, durch Verseifung der Acetate Chitosan hergestellt werden.^[25] Aus dem sauren Hydrolysat von Chitosan werden Chitobiose (**1**) und Glucosaminhydrochlorid isoliert. Disaccharid **1** kann direkt mit Dicarbonsäuren zu Polyamidfilmen kondensiert werden,^[19] während für Glucosaminhydrochlorid eine fünfstufige Reaktionssequenz notwendig ist, um Monomere vom Typ **2** zu erhalten.^[26] Dies ist ein grundsätzliches Problem beim Einführen einer Aminogruppe in ein Kohlenhydrat auf dem chemischen Weg: Denn formal muss die zu substituierende Hydroxylgruppe in eine gute Abgangsgruppe umgewandelt werden, Azidolyse und nachfolgende Reduktion des Azids generieren die NH₂-Funktionalität. Neben dem hohen Preis von Aminozuckern begrenzt die aufwendige Darstellung eine mögliche Anwendung der aus **1** und **2** gewonnenen Polyamide.^[26]



Die ersten Kohlenhydrat-derivierten Diamine, die überhaupt zur Darstellung von Polyamiden des Nylon-Typs eingesetzt wurden, sind die durch Methyliden-^[27] bzw. Isopropyliden-Acetale^[28] geschützten 1,6-Diamino-galactitole **3** und **4**. Auch hier verhindert die umständliche Darstellungssequenz, die zudem äußerst geringe Ausbeuten

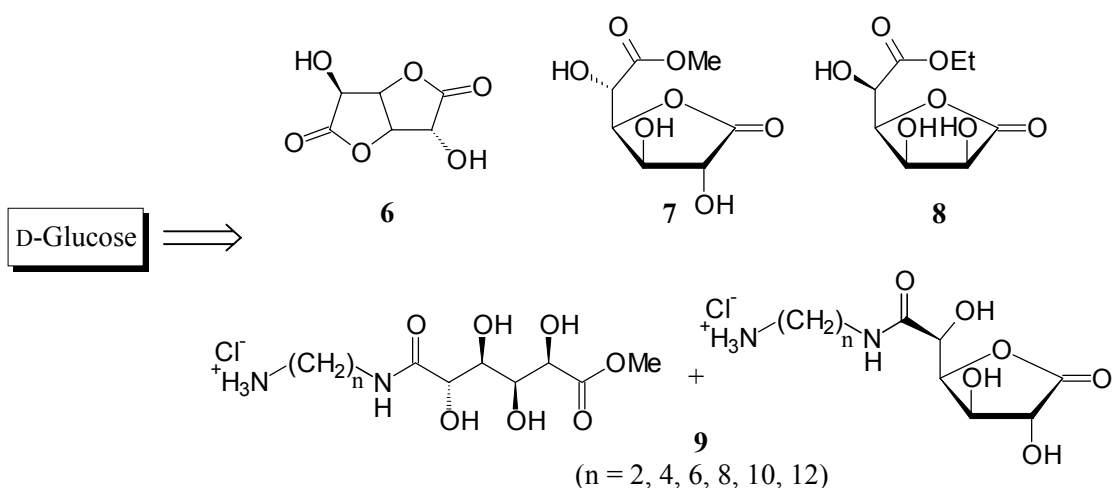
liefert, eine Nutzung der billigen und gut verfügbaren D-Galactose als Edukt für Polyamid-Monomere.

D-Glucose bildet nach Reduktion in den entsprechenden Zuckeralkohol Glucitol und sauer katalysierter Dehydratisierung eine 1,4:3,6-Anhydro-Verbindung aus, die über zusätzliche Stufen in das Diamin **5** umgewandelt werden kann.^[29] Allerdings geht durch diese Operation der hydrophile Charakter der Glucose verloren, es verbleibt ein bicyclisches Tetrahydrofuran-System.

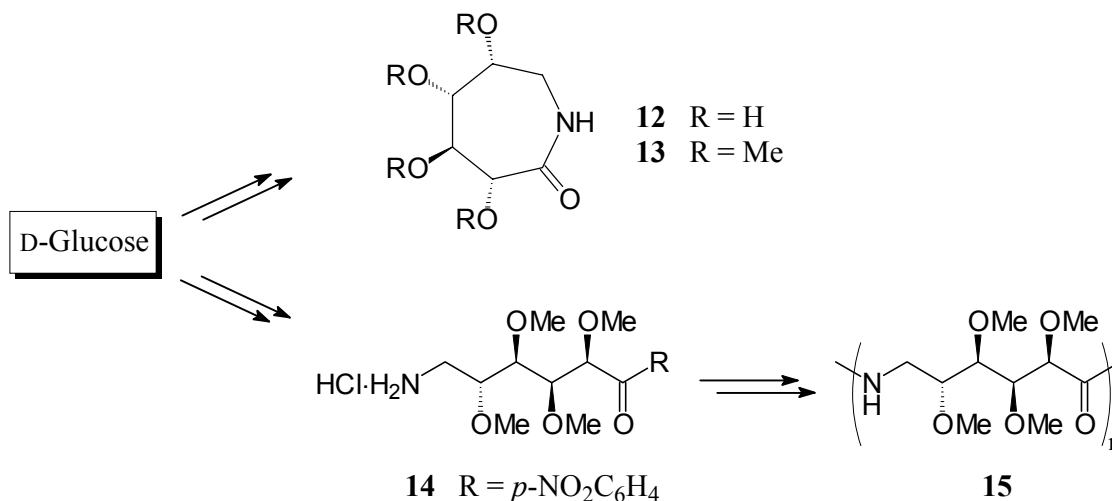
3.2 Polyaldaramide: Nylon-Analoga aus Hexosen

Hydroxylierte C-6-Dicarbonsäuren, die sich anstelle von Adipinsäure in Nylons einfügen lassen, kann man idealerweise aus einfachen Aldohexosen wie D-Glucose und D-Galactose herstellen.

Oxidation von Cellulose, Stärke oder D-Glucose mit Salpetersäure liefern die D-Glucarsäure, die gewöhnlich in Form ihres Bislactons **6** vorliegt. Dieses kann durch ringöffnende Polymerisation direkt mit Diaminen reagieren,^[30] oder durch Veresterung mit Methanol oder Ethanol in die Ester-lactone **7** und **8** umgewandelt werden, deren Lösungspolykondensation mit verschiedenen Diaminen von Kiely eingehend untersucht^[31-33] und patentiert^[34] wurde. Im Rahmen einer modifizierten Synthese wurde ein Monomeregemisch vom Typ **9** dargestellt – seine Polykondensation ergibt stereoreguläre Kopf-Schwanz-Polyamide.^[35]



Bekannt geworden ist auch eine bedauerlicherweise reichlich umständliche, über zehnstufige Reaktionsfolge zur Überführung von D-Glucose in den aktivierten 6-Amino-D-gluconsäureester **14**.^[48,49] Zusätzliche Reaktionsschritte generieren das erste Analogon **15** von Nylon 6, das aus Kohlenhydraten hergestellt wurde.^[50]



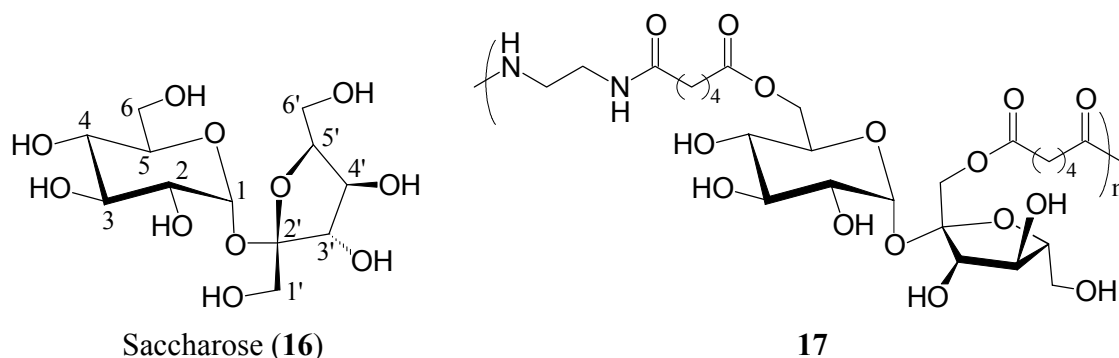
Die ausgezeichnete Hydrophilie und das Filmbildungsvermögen von **15** bestätigen zwar die Relevanz des Konzepts, Kohlenhydrate in Polyamidstrukturen zu integrieren, die komplizierte Herstellung verhindert aber auch hier die technische Umsetzung. Das Gleiche gilt für L-Arabinose- und D-Xylose-derivierte Aminosäuren, die nach dem selben Prinzip zu Polyesteramiden^[51,52] und Perlon-Analoga^[53-55] umgesetzt wurden.

Unterzieht man die angeführten Beispiele für Kohlenhydrat-derivierte Monomere und ihrer Polyamide einer kritischen Bewertung,^[56] so zeichnet sich die Notwendigkeit ab, effizientere Darstellungsmethoden für solche Monomere aufzuzeigen. Oberste Priorität muss dabei weiterhin billigen, im technischen Maßstab verfügbaren Zuckern zukommen.

4 Saccharose: Chancen und Möglichkeiten zur Verbesserung ihrer Situation als nachwachsender Rohstoff

Mit einer Weltjahresproduktion von über 130 Millionen Tonnen^[57] stellt die aus Zuckerrüben (*Beta vulgaris*) und Zuckerrohr (*Saccharum officinarum*) gewonnene^[58] Saccharose (**16**) die meistproduzierte organische Verbindung überhaupt dar, und das zu einem Preis, der im Bereich von Lösungsmitteln liegt, mit denen üblicherweise Chemie betrieben wird.^[18] Jedoch liegt die Verwendung des "royal carbohydrate"^[59] als Bulk-Chemikalie, d.h im Sinne einer *Non-Food*-Anwendung, noch in den Anfängen.^[60] So wurden von den 1998/1999 in Deutschland produzierten 2.5 Millionen Tonnen Zucker lediglich 1.1 % für chemische und pharmakologische Produkte weiterverarbeitet.^[61]

Trotz der guten Verfügbarkeit wurde Saccharose (**16**), außer einem 6,1'-Adipinsäurediester/Ethylendiamin-Polykondensationsprodukt **17**,^[62] bisher nicht zur Nylon-Produktion eingesetzt, da kein präparativ brauchbarer und in den technischen Maßstab übertragbarer Zugang zu gleichartig bifunktionalisierten Saccharose-Monomeren bestand.

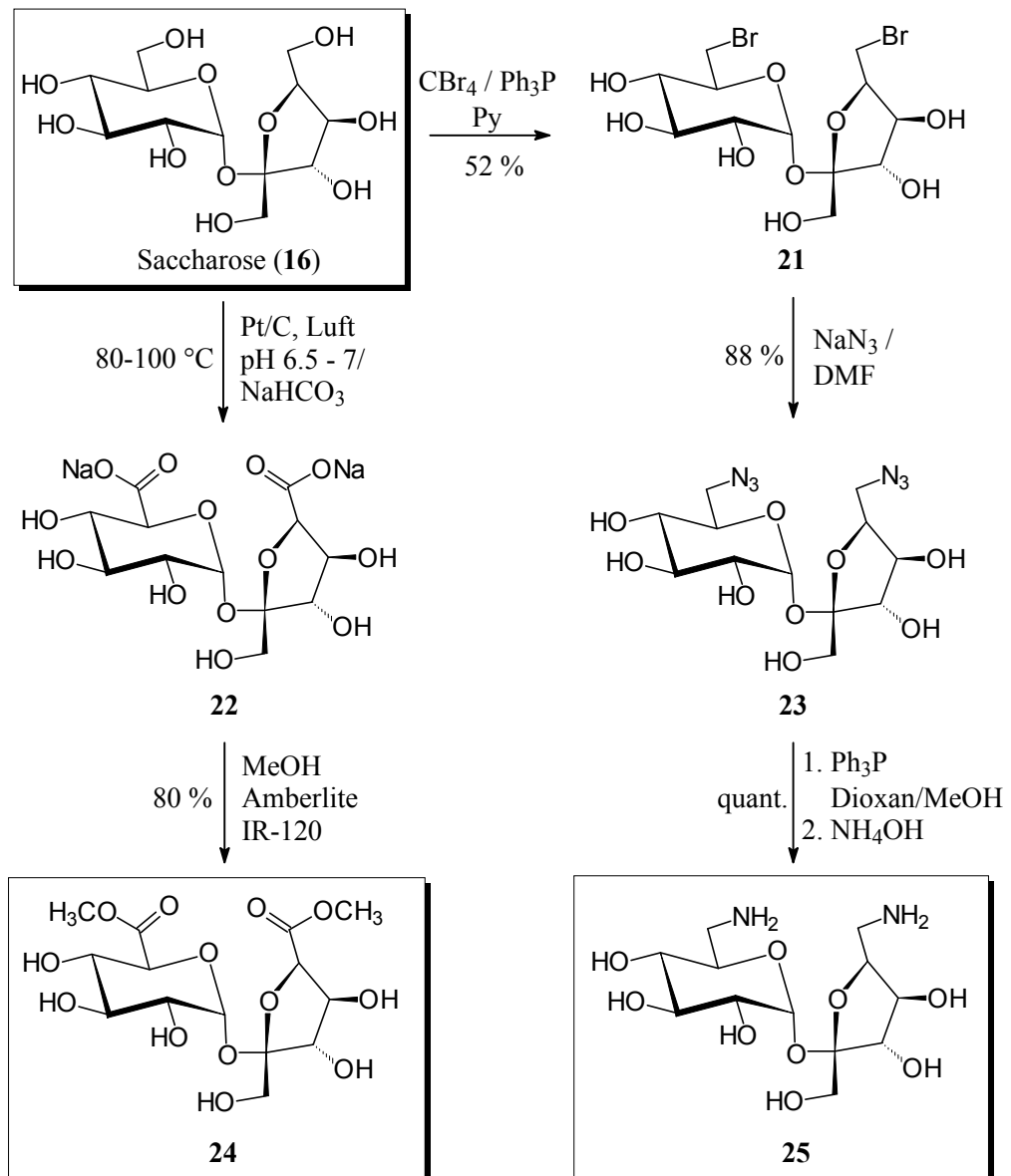


Die Überfunktionalisierung mit acht ähnlich reaktiven, chemisch schwer differenzierbaren Hydroxylgruppen, die extrem säurelabile glycosidische Bindung und das Fehlen von Carbonyl- und C-C-Doppelbindungen, mit denen einfach Folgechemie betrieben werden kann, limitieren die Einsatzfähigkeit der Saccharose (**16**) – abgesehen von wenigen Ausnahmen – als Rohstoff für Produkte mit industriellem Anwendungsprofil, insbesondere auch für Polyamid-Monomere.

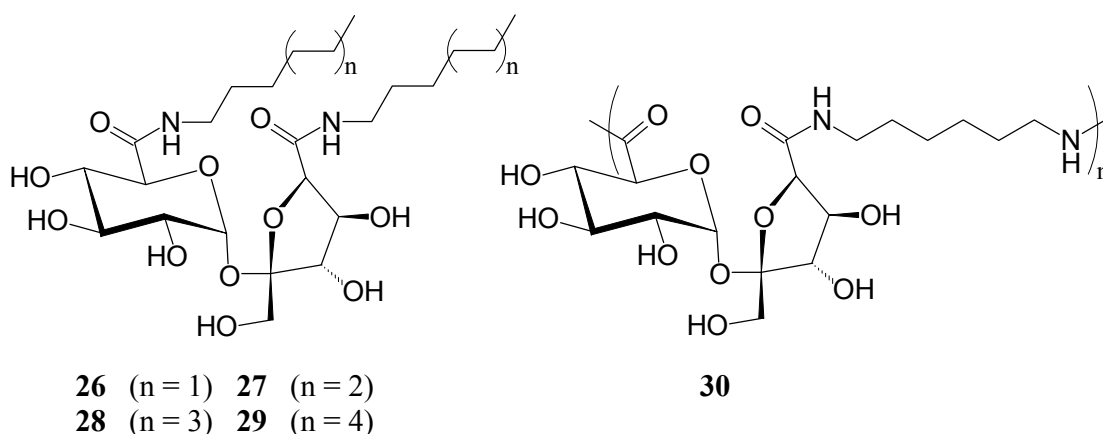
Im Fall des Saccharose-Polyesteramids **17** konnte der erhebliche Selektivitätsaufwand zur Modifikation an den 6- und 1'-Hydroxylgruppen durch einen einleitenden enzymatischen Schritt bewältigt werden, der allerdings eine extrem lange Reaktionsdauer von fünf Tagen in Anspruch nimmt und nur schlechte Ausbeuten an **17** zulässt (10 % bezogen auf Saccharose).

Fettsäureester des Gemisches **18-20** sind prinzipiell verwendbar als Detergenzien in Spül- und Reinigungsmitteln sowie für kosmetische Zwecke.^[74]

Längere Oxidationszeiten, größere Katalysatormengen und höhere Temperaturen führen bei dem gleichen Verfahren zur fast ausschließlichen Bildung der Saccharose-6,6'-dicarbonsäure, die dabei als Dinatriumsalz **22** isoliert wird.^[75] Auch diese Einstiegsreaktion wird bereits genutzt, um durch Acetylierung von **22** potenzielle Bleichmittel-Aktivatoren für die Waschmittelindustrie herzustellen.^[76]



Mit der Veresterung des Dinatriumsalzes **22** zum Dimethylester der Saccharose-6,6'-dicarbonsäure **24** wurde in der Arbeitsgruppe um Lichtenthaler erstmals ein reaktives Dicarbonsäure-Derivat der Saccharose (**16**)^[77] geschaffen, das sowohl oberflächenaktive Diamide **26-29** mit hervorragenden tensidometrischen Eigenschaften als auch ein Polyamid **30** mit Hexamethyldiamin ausbildet.^[78]



Bei der Umsetzung von Saccharose (**16**) mit dem Bromierungsreagenz Triphenylphosphin/Tetrabromkohlenstoff in Pyridin wird ebenfalls eine analoge Bevorzugung der 6- und 6'-Hydroxylgruppen deutlich, die unter Bildung der 6,6'-Dibromsaccharose **21** gegen Brom ausgetauscht werden.^[79] Mittels Azidolyse (\rightarrow **23**) und Staudinger-Reduktion^[80] kann in guter Gesamtausbeute das Saccharose-6,6'-diamin (**25**) synthetisiert werden, ein potenzielles Nylon-Monomer,^[77] das für diesen Zweck auch schon patentiert wurde.^[81]

Im Hinblick auf die angestrebte Verwendung von Saccharose als Baustein für Polyamide erfüllen beide vorgestellten Ansätze – katalytische Oxidation und Bromierung – Praktikabilitätskriterien, die an eine Einstiegsreaktion gestellt werden müssen. Die weitere Erschließung des Synthesepotenzials der so erhaltenen bifunktionellen Saccharosen scheint daher zwingend notwendig. Gleiches gilt für die Saccharose-monocarbonsäuren **18-20**, deren immense Möglichkeiten zur Höherveredelung bisher nur andeutungsweise ausgeschöpft wurden.

4.2 Isomaltulose – ein Abkömmling der Saccharose mit hohem synthetischen Potenzial

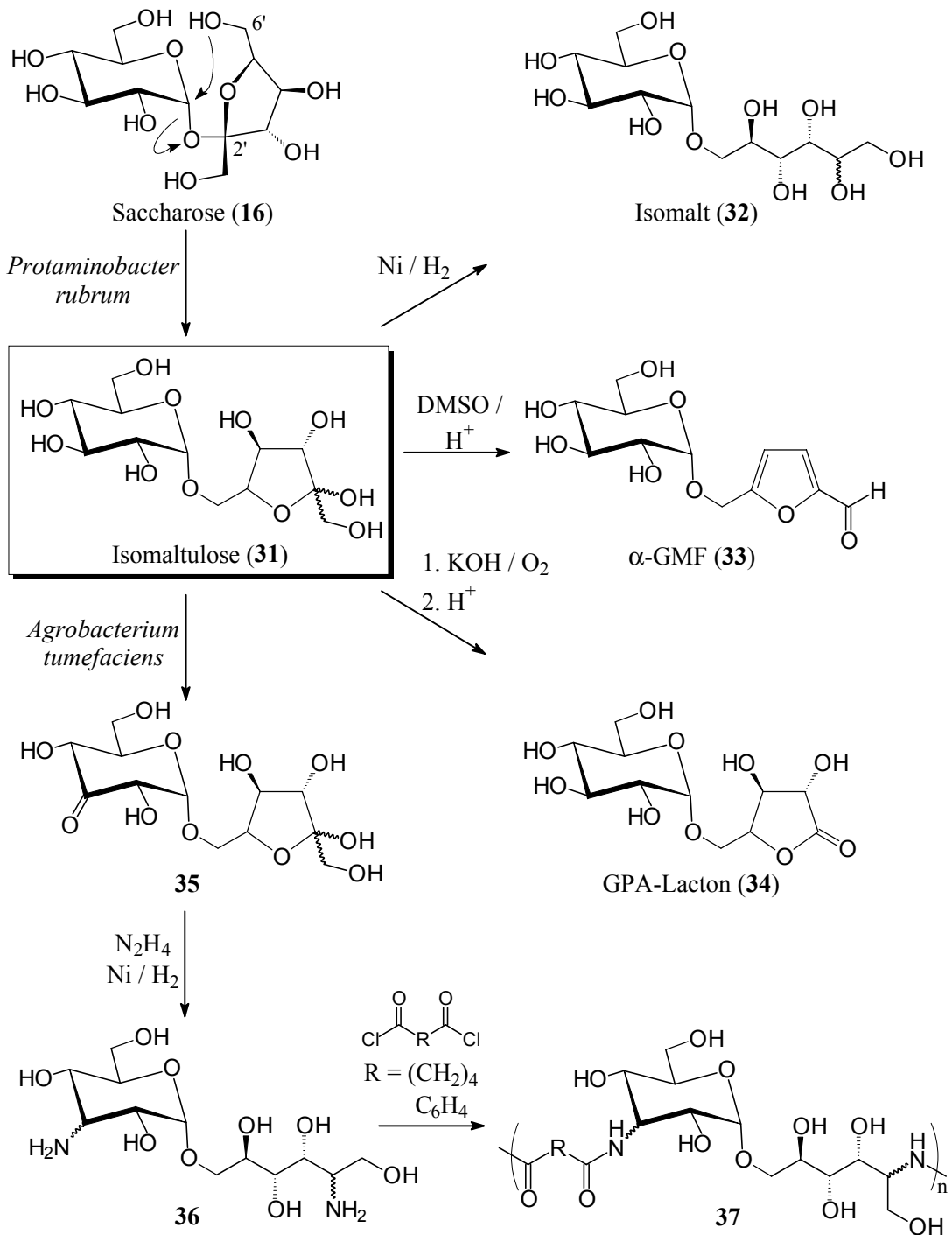
Prototyp einer technisch genutzten Modifizierung von Saccharose (**16**), die dabei allerdings in einen anderen Zucker transformiert wird, ist die durch eine Glucosyltransferase induzierte Änderung der Verknüpfung zwischen Glucose- und Fructose-Einheit zur Isomaltulose (**31**) – wandelt sie doch den nicht-reduzierenden Zucker Saccharose (**16**) in einen reduzierenden um.^[82] Die latente Carbonyl-Funktion in **31** eignet sich ideal, um Folgechemie zu betreiben. Zweifellos der Grund, warum die Jahresproduktion an Isomaltulose (**31**) rund 35 000 Tonnen erreicht^[83] und so nach Saccharose und Lactose das am besten zugängliche Disaccharid darstellt.^[18]

Immobilisierte Glucosyltransferasen aus *Serratia plymuthica*, *Erwinia rhapontici*^[84] und *Protaminobacter rubrum*^[85] bewirken die Glucosylverschiebung von O-2' auf die 6'-Hydroxylgruppe von **16**, jedoch nur die zuletzt genannte kommt bei der technischen Produktion zum Einsatz.^[86-88]

Das Hydrierungsprodukt von **31**, ein 1:1 Gemisch der beiden 2-epimeren 6-O-(α -D-glucopyranosyl)-D-sorbitol und 1-O-(α -D-glucopyranosyl)-D-mannitol – Handelsname: Isomalt (**32**) – gewinnt immer mehr Bedeutung als nicht kariogener Süßstoff.^[89] Eine Vielzahl an *Non-food*-Anwendungen belegen aber auch die Eignung von **31** als Bulk-Chemikalie für die chemische Industrie: reduktive Aminierung mit langkettigen Aminen führt zu oberflächenaktiven Isomalt-Derivaten,^[90] saure Dehydratisierung des Fructose-Teils liefert glatt 5-Glucosyloxymethyl-furfural (α -GMF, **33**),^[91,92] ein relevantes Zwischenprodukt zur Darstellung nicht-ionischer Tenside, polykondensierbarer Acrylsäure-Derivate^[91] und hydrophiler Stickstoff-Heterocyclen.^[93] Ein weiteres vielseitiges Zwischenprodukt, das um ein Kohlenstoff-Atom verkürzte Glucosyl-arabinonsäure-lacton (GPA-Lacton, **34**), erhält man durch Sauerstoffoxidation im Alkalischen und nachfolgende Neutralisation.^[94-97] Amidierung von **34** mit Fettaminen führt zu einer neuen Tensid-Klasse,^[94] die zudem außergewöhnliche flüssigkristalline Eigenschaften aufweist.^[98]

Durch einen zusätzlichen enzymatischen Schritt, Oxidation von **31** mit *Agrobacterium tumefaciens*, erhält man 3'-Keto-isomaltulose (**35**),^[99] die nach reduktiver Aminierung konfigurationsisomere Diamine **36** liefert, welche durch Polykondensation mit Adipinsäure- bzw. Terephthalsäuredichlorid lineare Polyamide des Typs **37** mit einem Molekulargewicht von 10 000 bis 20 000 g/mol bilden.^[100] Nachteilig bei diesem Verfahren sind jedoch die bescheidene, auf Saccharose bezogene 20proz.

Gesamtausbeute und die schwierige Reaktionsführung, wenn man eine Kettenverzweigung über die Hydroxylgruppen vermeiden will.



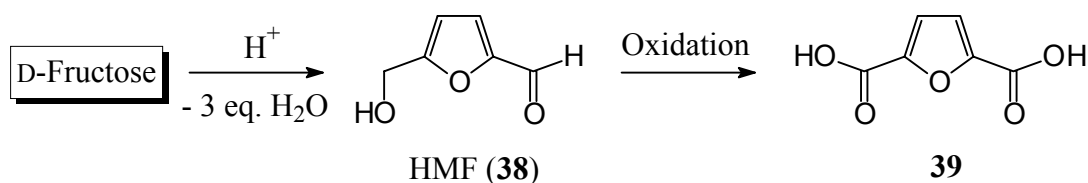
Zur Erweiterung der Produktschienen von im industriellen Maßstab produzierter Isomaltulose (31) wären Polyamide auf Basis des GPA-Lactons (34) erstrebenswert, da es bereits eine reaktive Carboxyl-Funktion besitzt.

5 Hydroxymethylfurfural: Schlüsselverbindung für eine erdölfreie Petrochemie?

Polymere, die Furan-Ringe enthalten, stellen aus mehreren Gründen eine interessante Substanzklasse dar. Zum einen verleiht ihnen der Heterocyclus ganz charakteristische chemische und physikalische Eigenschaften, zum anderen können die zugrundeliegenden Monomere aus Biomasse hergestellt werden. Eine Vielzahl von Studien belegt die Bedeutung von furanhaltigen Monomeren und ihrer Polymere.^[101] Polyamide wurden aber bisher nur unzureichend erfasst, andere Polykondensate wie Polyester^[102] und Polyurethane^[103] standen im Vordergrund.

D-Fructose, aus Saccharose oder dem Polyfructan Inulin leicht zu gewinnen, liefert den geeignetsten Rohstoff zur Darstellung von Hydroxymethylfurfural (HMF, **38**), durch Mineral-^[104] oder Lewissäure^[105] katalysierte Eliminierung von 3 Molen Wasser.^[106-108] Für diesen Prozess ist zwar bereits eine Pilot-Anlage in Betrieb, die technische Nutzung scheitert allerdings bisher noch an dem zu erwartenden hohen Produktpreis: Bei Rohstoffpreisen von 1000 DM/t für Inulin bzw. 2000 DM/t für D-Fructose gehen realistische Schätzungen von 5000 DM pro Tonne HMF (**38**) aus.^[109]

Dennoch kommt Hydroxymethylfurfural (**38**) eine wichtige Schlüsselrolle zu; wegen des Mangels an Chiralitätszentren ist **38** als eine der wenigen "Petrochemikalien"^[110] aus nachwachsenden Rohstoffen zugänglich und daher von erheblichem Interesse für industrielle Anwendungen. Zudem kann **38** leicht in relevante Derivate, so auch Polyamid-Monomere, übergeführt werden.

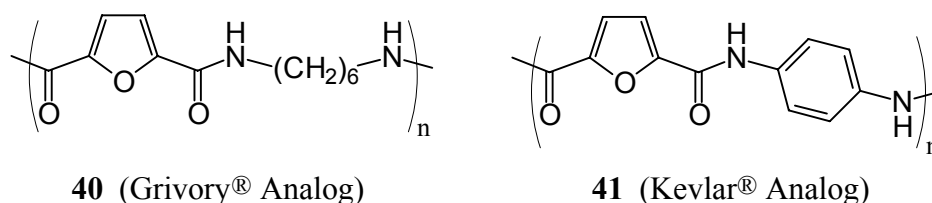


Entgegen der Strategie, die bei den bisher diskutierten Nylon-Monomeren auf Basis von Kohlenhydraten verfolgt wurde, wird die natürliche Molekülstruktur bewusst auf eine einfache furanoide Struktur reduziert, die nichts mehr mit dem ursprünglichen Zucker zu tun hat. Vielmehr "imitiert" sie einen chemischen Aufbau, der sonst nur aus petrochemischen Rohstoffen zugänglich ist. Dadurch können etablierte Polyamid-Monomere teilweise oder vollständig durch die neuartigen Bausteine ersetzt werden, ohne dass sich die Eigenschaften der daraus gewonnenen Polyamide eklatant verändern. So können Polyamide, für die schon Anwendungen und Märkte existieren, durch

Vergrößerung des Kohlenhydratanteils ökologisch und ökonomisch verträglicher hergestellt werden.

Als Ersatz für Terephthalsäure in den verschiedensten Produkten wird z.B. der Einsatz der Furan-2,5-dicarbonsäure (**39**) erwogen, was sich in einer Fülle von Arbeiten und Patenten zu ihrer Darstellung^[111-118] und Verwendung für Polykondensate widerspiegelt. Polykondensate von **39** mit aliphatischen Diaminen^[119-121] bilden klare Filme und können zu Fasern versponnen werden. Polyamid **40**, das aus Hexamethyldiamin und **39** besteht, zeigt analoge Eigenschaften zu einem unter dem Handelsnamen Grivory[®] bekannten Nylon (Terephthalsäure anstatt **39**). Mit aromatischen Diaminen erhält man hochmolekulare Aramide, die ebenfalls Filme und Fasern bilden und deren Lösungen zum Teil flüssigkristallines Verhalten zeigen.^[122-126] Selbst von bedeutenden Produkten wie Kevlar[®] kann durch Substitution der Terephthalsäure durch **39** ein analoges Aramid **41** hergestellt werden.

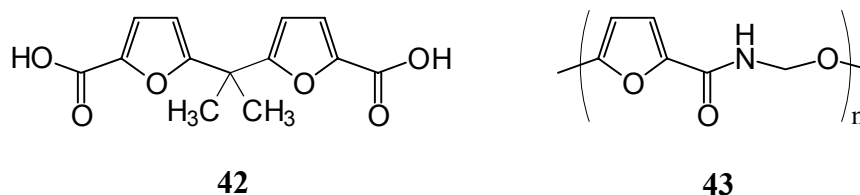
Obwohl die für praktische Anwendungen von **41** aussagekräftigen Parameter, die Zersetzung- und Glasübergangstemperatur, vergleichbar mit denen von Kevlar[®] und Nomex[®] sind (Tab. 2),^[109] verhindert bislang der geringere Preis der aus Naphtha zugänglichen Terephthalsäure (Oxidation von *p*-Xylyol^[127]), deren mögliche Substitution durch **39**.



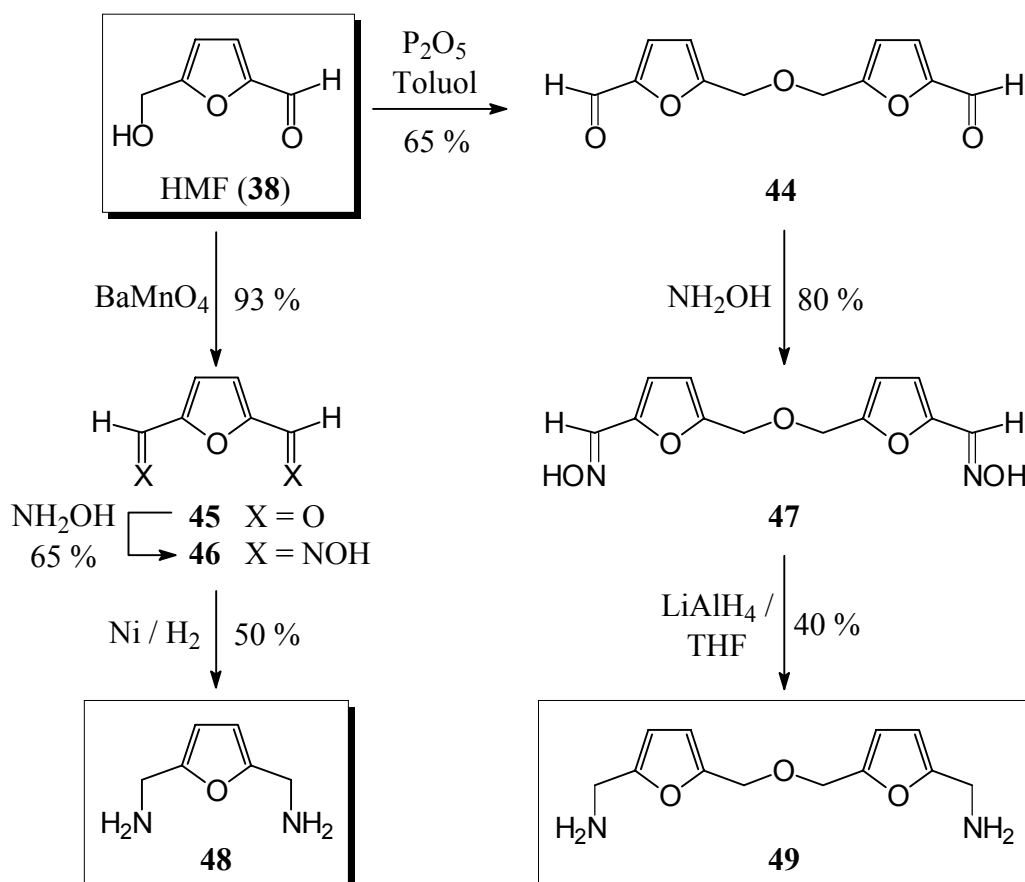
Tab. 2: Vergleich der Zersetzung- (T_d) und Glasübergangstemperatur (T_g) von **41** mit Kevlar[®] und Nomex[®]^[109]

Polyamid	Komponenten		T_d [°C]	T_g [°C]
41	39	<i>p</i> -Phenylendiamin	385-480	325
Kevlar [®]	Terephthalsäure	<i>p</i> -Phenylendiamin	550	340-360
Nomex [®]	Isophthalsäure	<i>m</i> -Phenylendiamin	370	280-290

Auch die zu **39** isomeren Furan-2,4-, -2,3- und -3,4-dicarbonsäuren wurden sowohl mit aliphatischen als auch mit aromatischen Diaminen zu Polyamiden umgesetzt.^[128] Die vergleichsweise aufwendige Darstellung der Monomere erweist sich dabei als nachteilig. Als weiteres furanhaltiges Monomer ist Dicarbonsäure **42** zu nennen, die, auch in Form ihres Dichlorids, mit Hexamethyldiamin polykondensiert wurde.^[129] Beispielhaft für ein gemischtes Polyesteramid, das sich von Furfural ableitet, ist das lineare Polymer **43** zu nennen, für das aber noch keine Anwendung bekannt ist.^[130]



Im Gegensatz zu diesen vielversprechenden Ansätzen präsentieren sich Synthese und Polykondensation furanoider Diamine deutlich unterentwickelt:



Während die chemische Nutzung der Dicarbonsäure **39** als Nylon-Monomer ausgiebig untersucht wurde, ist die ihres Diamino-Analogons, des 2,5-Diaminomethyl-furans (**48**), das als Ersatz für technisch bedeutsame Diamine wie Hexamethyldiamin oder *p*-Xylyldiam fungieren könnte, nahezu unbekannt. Den Grund hierfür liefert die weitaus aufwendigere mehrstufige Darstellung von **48** *via* Dialdehyd **45** und Dioxim **46**. Zudem kann **48** wegen seiner Instabilität nur in Form seines Dihydrobromids aufbewahrt werden.^[118] Lediglich ein so genanntes *all-furanic* Polyamid aus **48** und der Furan-2,5-dicarbonsäure (**39**) wurde bislang realisiert.^[122,123]

Auch die Darstellung des Diamins **49**, die über Kondensation zweier HMF-Moleküle (\rightarrow **44**), Dioximierung (\rightarrow **47**) und abschließende Hydrierung verläuft, ist hinsichtlich Methodik und Gesamtausbeute nicht ausgereift. Insofern ist ebenfalls nur ein Polyamid mit **39** bekannt.^[122]

Wie gezeigt wurde, sind Polyamid-Monomere mit furanoiden Strukturen hochinteressante Systeme. Trotzdem herrscht auf dem Gebiet furanhaltiger Monomere noch gewaltiger Forschungsbedarf, denn weite Bereiche dieses Chemiezweigs liegen brach.

6 Problemstellung

Polyamide sind eine bedeutsame Kunststoffklasse mit mannigfaltigen Anwendungen, ihre Monomere werden zur Zeit jedoch fast ausschließlich aus petrochemischen Rohstoffen gewonnen. Innovative Polyamid-Bausteine aus Kohlenhydraten, die spezielle Eigenschaftsprofile wie biologische Abbaubarkeit und Hydrophilie besitzen – Grundvoraussetzung für die Erschließung neuartiger Anwendungen – oder durch Substitution etablierter Monomere fossile Ressourcen schonen, sind nach dem aktuellen Stand der Technik nur durch aufwendige Darstellungsverfahren zugänglich. Gleiches gilt folglich für die resultierenden Polyamide.

Dabei ist gerade das Potenzial billiger Kohlenhydrate wie D-Glucose, D-Fructose, D-Galactose aber insbesondere Saccharose – mit einer Weltjahresproduktion von über 130 Millionen Tonnen die am besten verfügbare organische Verbindung überhaupt – bei weitem noch nicht ausgeschöpft. Zur Verbesserung der Situation dieser Kohlenhydrate als nachwachsende Rohstoffe für die chemische Industrie ist die Entwicklung neuer Produkte angezeigt.

Vor diesem Hintergrund sind die Zielsetzungen vorliegender Arbeit folgende:

- Entwicklung praktikabler Reaktionsfolgen zur Darstellung von Saccharose-6,6'-diaminen und systematische Ausarbeitung ihrer Polykondensationsreaktionen durch Diamidbildung.
- Erschließung einer tragfähigen Folgechemie für zwei technische Saccharose-Oxidationsprodukte zu neuen Dicarbonsäure-Monomeren und oberflächenaktiven Derivaten des Gemisches der drei isomeren Monocarbonsäuren.
- Eröffnen einfacher und präparativ befriedigender Zugänge zu Polyamid-Bausteinen aus D-Glucose, D-Galactose und Isomaltulose, sowie die Erarbeitung geeigneter Polykondensationstechniken für deren Umsetzung.
- Gezielte Erweiterung des auf Hydroxymethylfurfural basierenden Monomeren-Arsenals und der daraus generierbaren Polyamide.

II. ERGEBNISSE

1 Saccharose-6,6'-diamine: Bausteine für Polyamide und oberflächenaktive Diamide

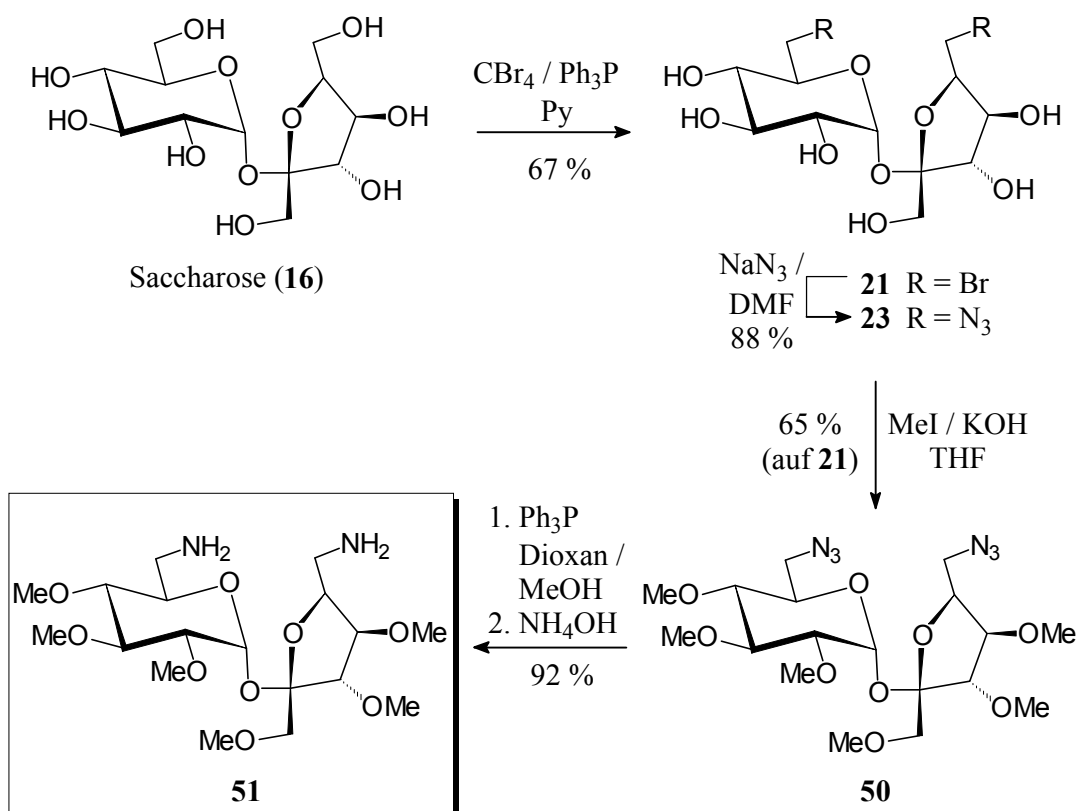
Basierend auf der in der Einleitung vorgestellten dreistufigen Reaktionsfolge zur Darstellung von 6,6'-Diaminosaccharose (**25**) wurden bereits von Mondel^[77] durch Acylierung mit langkettigen Fettsäurechloriden Diamide hergestellt. Als nachteilig hat sich dabei herausgestellt, dass von den Acylierungsreagenzien auch die ungeschützten Hydroxylgruppen, insbesondere die primäre 1'-OH-Gruppe, verestert werden. Durch einen zusätzlichen selektiven Verseifungsschritt müssen die Ester nachfolgend wieder entfernt werden. Eine Polykondensation des Saccharose-6,6'-diamins **25** mit Dicarbonsäuredichloriden zu einem linearen Polyamid ist daher unter den von Mondel ausgearbeiteten Reaktionsbedingungen nicht möglich, denn es würde durch Vernetzung über die freien Hydroxylgruppen ein uneinheitliches Polyamid resultieren.

Die Bereitstellung von hydroxylgeschützten Derivaten von **25** ist daher unumgänglich, will man bei der Polykondensation Polyamide mit einer linearen Struktur erhalten. Bei der Auswahl der Schutzgruppe muss jedoch sorgfältig vorgegangen werden, um die besonderen Eigenschaften der Kohlenhydrat-Monomere weitestgehend zu erhalten. Natürlich hat man durch geschützte Diamine auch eine Reihe von Vorteilen, z.B. ändert sich ihre Löslichkeit eklatant. Sind die freien Hydroxylgruppen oft der limitierende Faktor in einer Lösungspolykondensation, weil wachsende Ketten in polaren Lösungsmitteln unlöslich werden, ausfallen und folglich nicht weiter wachsen können, so stehen für geschützte Monomere eine Vielzahl von Polykondensationstechniken zur Verfügung, in denen Löslichkeitsprobleme nebensächlich sind.

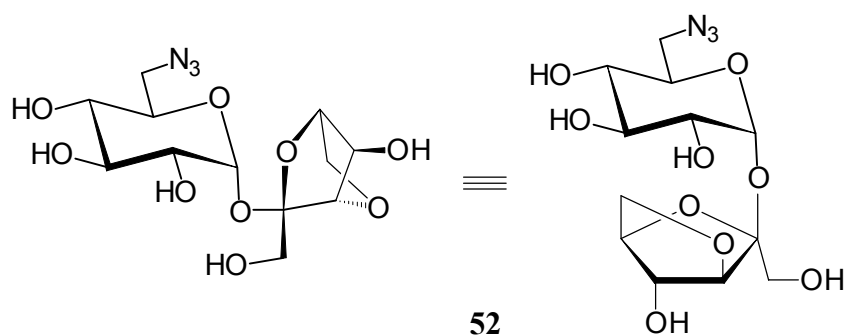
1.1 Permethylierte 6,6'-Diamino-saccharose

Die Methylether-Schutzgruppe bietet den Vorteil, dass die Hydrophilie des Zuckers zu einem großen Teil erhalten bleibt.^[50] Das Diamin und folglich auch daraus resultierende Polyamide sollten also – trotz Schutzgruppe – diese für Kohlenhydrate typische Eigenschaft konservieren. Weiterhin vorteilhaft bei der Verwendung von Methylethern erweist sich ihre hohe Stabilität, d.h. bei nachfolgenden Syntheseschritten und der Polykondensation kann die Wahl der Reaktionsbedingungen unabhängig von der Schutzgruppe erfolgen.

- (1) Als selektive Einstiegsreaktion wird Saccharose (**16**) analog der Methodik von Mondel^[77] mit Triphenylphosphin/Tetrabromkohlenstoff in das Dibromid **21** übergeführt. Besonders durch Optimierung der schwierigen chromatographischen Auftrennung des Reaktionsgemisches konnte die Ausbeute von bislang 52 % auf 67 % gesteigert werden. Die 91proz. Literaturausbeute^[80] konnte nicht annähernd erreicht werden, die Ergebnisse liegen aber im Bereich von 65-75 %, der von Stütz^[131] für die 6,6'-Dichlorsaccharose gefunden wurde.



- (2) Die anschließende Substitution durch Azidionen (**21**→**23**) in trockenem Dimethylformamid gelingt in 88proz. Ausbeute. Bei der Reaktion muss strikt wasserfrei und unter Zusatz von saurem Ionentauscher gearbeitet werden, um die Bildung der 6-Azido-3',6'-anhydro-saccharose (**52**) durch intramolekulare Substitution zu verhindern, die chromatographisch nicht von **23** zu trennen ist.



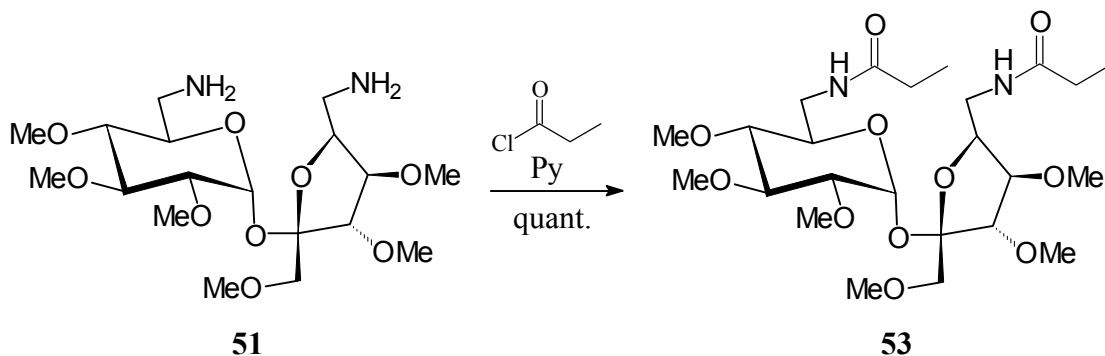
Im Hinblick auf die Darstellung geschützter 6,6'-Diamino-saccharose-Derivate ist es sinnvoll, auf der Stufe des Diazids **23** die Schutzgruppe einzuführen, bevor die Aminofunktionen generiert werden, da diese sonst ebenfalls blockiert werden würden und somit keine Amidbindungen mehr ausbilden könnten. Außerdem ist nach der Schutzgruppenoperation eventuell gebildete Anhydroverbindung **52** problemlos chromatographisch abtrennbar.

- (3) Für die Permethylierung ist es ausreichend, das Rohprodukt der Azidolyse ohne chromatographische Aufreinigung direkt mit Methyljodid und Kaliumhydroxid in trockenem Tetrahydrofuran zu verethern. Man kann so, in einer auf Dibromid **21** bezogenen 65proz. Ausbeute, das permethylierte Diazid **50** als gelbliches Öl isolieren.
- (4) Weil sie präparativ sehr einfach durchzuführen ist und schneller verläuft als katalytische Hydrierungen der Azid-Funktion, wird das permethylierte Diamin **51** vorzugsweise durch Staudinger-Reduktion^[132] hergestellt. Dazu wird in einer vorgelagerten Reaktion von **50** mit Triphenylphosphin ein Phosphazid gebildet, das unter Abspaltung von molekularem Stickstoff zur Phosphazo-Verbindung zerfällt. Diese wird durch nachfolgende Zugabe konzentrierter ammoniakalischer Lösung zum Amin hydrolysiert. Die Ausbeute an **51** ist mit 92 % hervorragend, kommt aber nicht an die quantitative Isolierung des Saccharose-6,6'-diamins (**25**)^[77] heran. Offensichtlich wird ein Teil des Produkts bei der Extraktion der phosphororganischen Reaktionsprodukte mit der organischen Phase abgetrennt.

Mit **51** steht somit ein permethylierter Diamin-Baustein zur Verfügung, der zur Polykondensation Verwendung finden kann. Aber auch für sich betrachtet ist Diamin **51** äußerst interessant: In der Literatur^[133,134] ist bereits ein patentiertes Darstellungsverfahren für **51** beschrieben, das als Bis-Platin-Komplex in Tier- und *in vitro* Versuchen Anti-Tumor-Wirksamkeit bei der Strahlentherapie bewiesen hat.^[135]

Das langstufige und mit schlechter Ausbeute verlaufende patentierte Verfahren konnte durch diese simple Reaktionssequenz ganz entscheidend vereinfacht und verbessert werden.

- (5) Um die prinzipielle Eignung von **51** für die Reaktion mit Carbonsäurechloriden und damit für eine nachfolgende Polykondensation zu überprüfen, wurde **51** exemplarisch mit Propionsäurechlorid zum Diamid **53** umgesetzt.



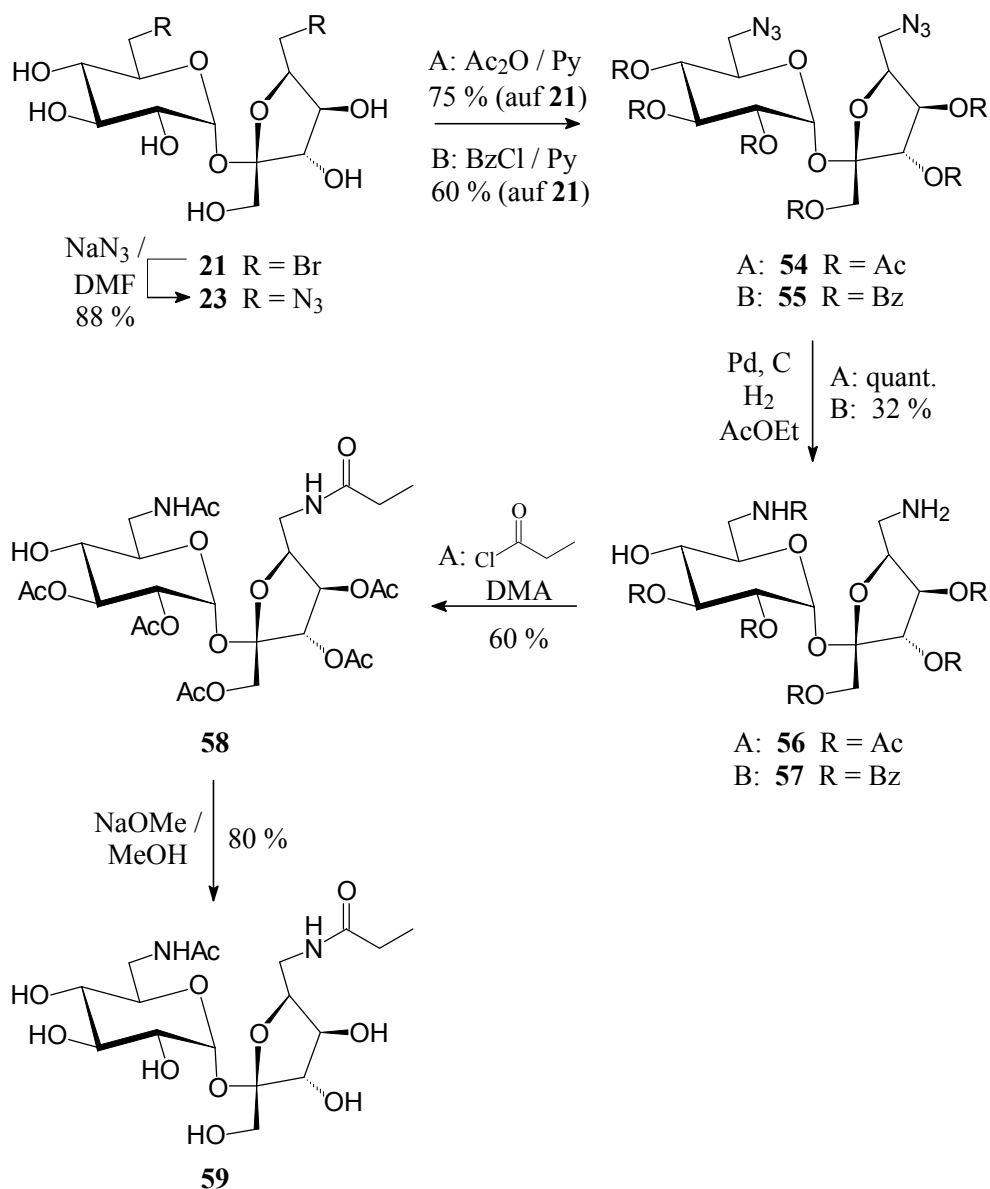
Die quantitativ verlaufende Reaktion eröffnet weiterhin den Weg zu einer großen Palette potenzieller Tenside, Emulgatoren und Flüssigkristalle, da sie sich zwanglos auf Fettsäurechloride übertragen lassen sollte.

1.2 Peracylierte Saccharose-6,6'-diamine

Die Vorteile, die Esterschutzgruppen für Saccharose-6,6'-diamine bieten, liegen auf der Hand: es existieren eine Vielzahl von Standardmethoden um sie einzuführen, während der Polykondensation sorgen sie für gute Löslichkeit des Monomeren und entstehenden Polyamids und sie können ohne größeren Aufwand wieder entfernt werden. Die auf diese Weise erhaltenen Nylons sind auch flexibler hinsichtlich ihres Anwendungs- und Eigenschaftsprofils. Entweder führt man sie direkt einer Anwendung zu, oder erst nach Entfernung der Esterschutzgruppen als hydrophile Nylons. Eine Option, die besonders im Hinblick auf strukturell und anwendungstechnisch maßgeschneiderte Polyamide immer mehr an Bedeutung gewinnt.

1.2.1 Acetyl- und Benzoyl-ester als geeignete Schutzgruppen?

Als Acylschutzgruppen wurden zunächst die Acetyl- und Benzoylgruppe ausgewählt. Insbesondere die Acetylgruppe ist besonders einfach einzuführen und wieder abzuspalten, was sie wohl zu einer der verbreitetsten Schutzgruppen in der präparativen organischen Chemie macht. Ein Benzoyl-ester ist sterisch anspruchsvoller, hydrophober aber ebenso einfach herzustellen und zu spalten. Die Veresterung erfolgt sinnvollerweise wieder auf der Stufe des Azids **23**, bevor die Aminfunktion generiert ist. Eine selektive Veresterung der OH-Gruppen in Gegenwart einer Aminofunktion ist nämlich nicht möglich, da sich diese nucleophiler verhält.



- Für die Veresterungsreaktionen genügt es, das Rohprodukt von **23** einzusetzen. So
- (6) liefert die Acetylierung mit Acetanhydrid in Pyridin peracetyliertes Diazid **54**, das nach chromatographischer Aufarbeitung in 75proz. Ausbeute (bezogen auf Dibromid **21**) als
 - (7) Sirup isoliert wird. Die Benzoylierung mit Benzoylchlorid in Pyridin verläuft in 60proz. Ausbeute (bezogen auf Dibromid **21**), das Diazid **55** fällt dabei als Hartschaum an.
 - (8) Bei der anschließenden katalytischen Hydrierung des peracetylierten Azids **54** über Pd/C in Ethylacetat wird eine interessante Beobachtung gemacht: Die Acetylgruppe an der *O*-4-Position wandert an die neu ausgebildete 6-NH₂-Gruppe (**54**→**56**), die durch diese *N*-Acetylierung für weitere Folgechemie an dieser Position unbrauchbar wird. Obwohl Benzoate im allgemeinen eine geringere Wanderungstendenz aufweisen als Acetate, ist
 - (9) derselbe Befund auch bei Hydrierung des perbenzoylierten Diazids **55** nachzuweisen (→**57**). Offensichtlich erfolgt die Acyl-Wanderung, für die man einen sechsgliedrigen cyclischen Übergangszustand **II** formulieren kann, hochbevorzugt im pyranoiden Glucose-Teil der Diazide **54** und **55**. Am Beispiel der Acetyl-Wanderung (**I**→**III**) während der Hydrierung von **54** ist der Mechanismus in Abbildung 3 skizziert.

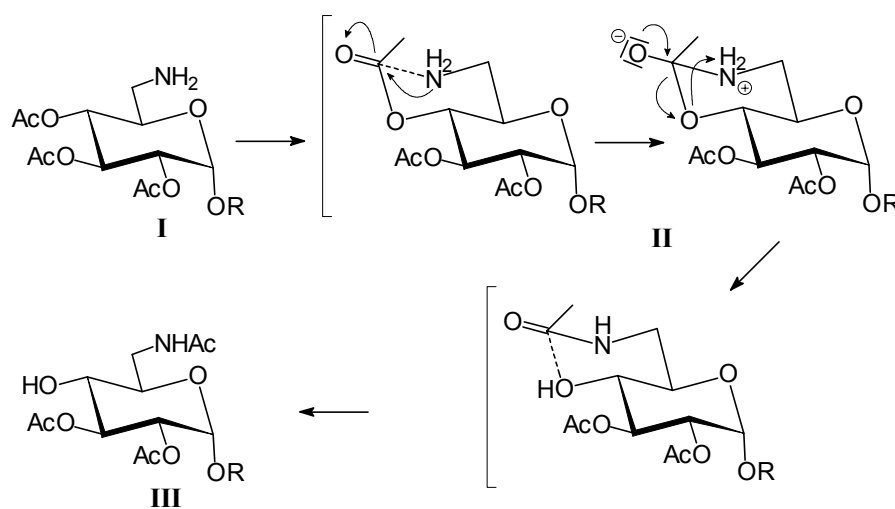


Abb. 3: Mechanismus der *O*-4→*N*-6-Acetyl-Wanderung im Glucose-Teil des Saccharose-diamins (R = Tri-*O*-acetyl-6-amino-6-desoxy-β-D-fructofuranosyl).

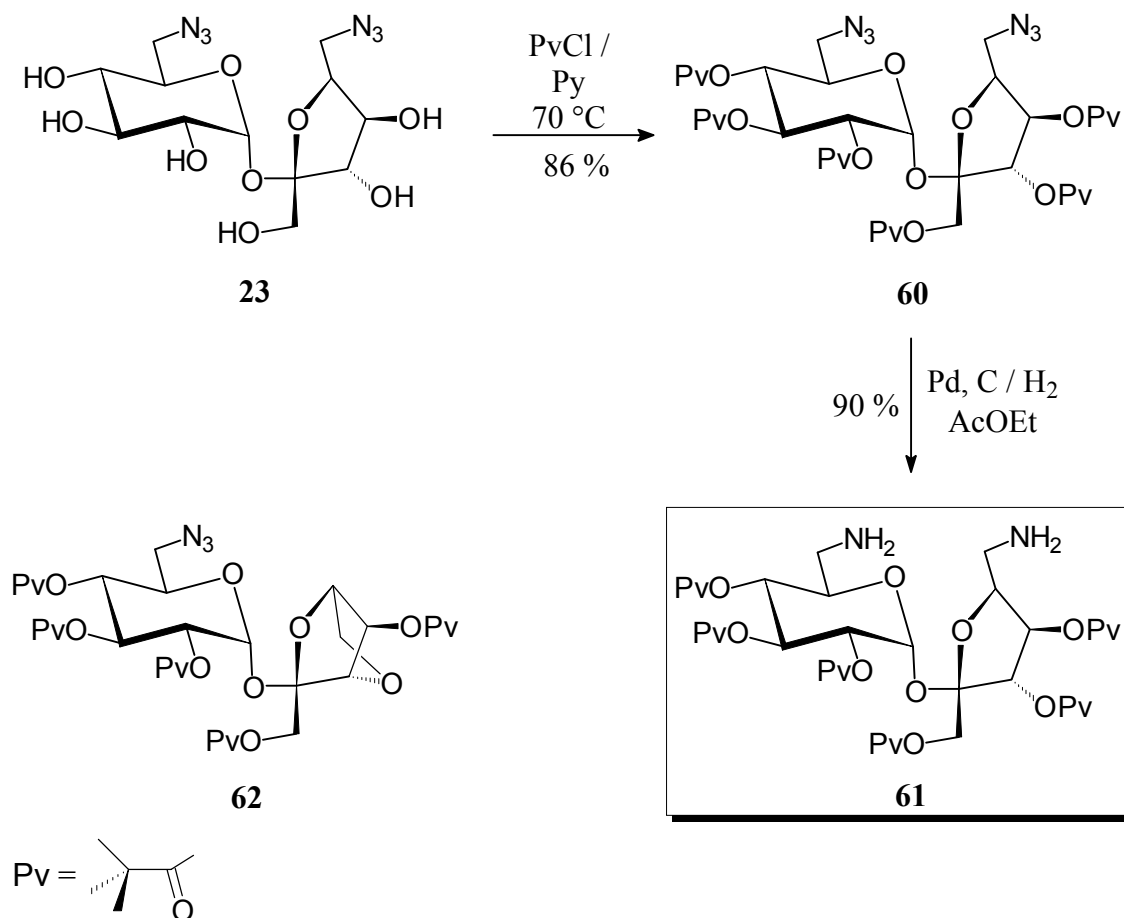
- Durch die *O*→*N*-Acetyl- bzw. *O*→*N*-Benzoyl-Wanderung ist eine Folgechemie an der 6-NH₂-Gruppe, wie bereits angeführt, nicht mehr möglich. Allerdings kann man sich die Wanderung präparativ zu Nutzen machen, um selektiv an der Aminofunktion im
- (10) Fructose-Teil der Saccharose weiter zu modifizieren. Durch Acylierung mit Fettsäurechloriden, wie beispielhaft mit Propionsäurechlorid in Dimethylacetamid

- (11) gezeigt (**56**→**58**), und anschließende Verseifung unter Zemplén-Bedingungen (→**59**), kann man den auf Saccharose basierenden "Tensid-Pool" um einen neuen interessanten Strukturtyp erweitern.

1.2.2 Alternative: perpivaloyliertes Saccharose-6,6'-diamin

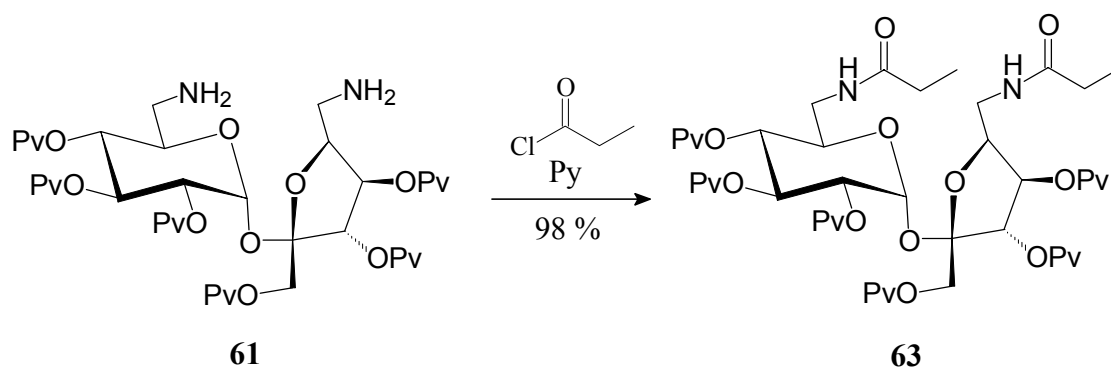
Um die unerwünschte *O*-4→*N*-6-Acyl-Wanderung zu umgehen, wurde auf die Pivaloyl-Schutzgruppe zurückgegriffen, von der bekannt ist, dass sie eine vergleichsweise geringe Wanderungstendenz zeigt.

- Dazu wird nach der bereits etablierten Reaktionssequenz Diazid **23** mit einem (12) Überschuss Pivaloylchlorid in Pyridin für drei Tage unter Rückflussbedingungen umgesetzt. Die recht drastischen Reaktionsbedingungen sind notwendig, da die Saccharose durch das sterisch anspruchsvolle Reagenz sonst nur unvollständig verestert werden würde.^[136]



Bei der anschließenden chromatographischen Aufreinigung des Reaktionsprodukts wird nicht nur das gewünschte geschützte Diazid **60** in hervorragender 86proz. Ausbeute als farbloser Hartschaum erhalten. Erstmals kann das Nebenprodukt der Azidolyse (**21**→**23**), die Anhydro-Saccharose **52**, als Perpivaloat **62** abgetrennt und in analytischen Mengen (4 %) isoliert werden.

- (13) Durch nachfolgende katalytische Hydrierung des perpivaloylierten Diazids **60** ist es schließlich möglich, die angestrebte Zielverbindung **61**, ein acyliertes Saccharose-6,6'-diamin, zu erhalten. Durch dünnschichtchromatographische Verfolgung des Hydrierverlaufes wird deutlich, dass die Hydrierung im Sinne einer *spot-to-spot* Reaktion verläuft. Während der Aufarbeitung muss lediglich beachtet werden, beim Eindampfen der Reaktionslösung keine externe Wärme zuzuführen. Bereits bei 40 °C Badtemperatur lässt sich nämlich dünnschichtchromatographisch eine weitere Substanz detektieren, die höchst wahrscheinlich durch Pivaloyl-Wanderung entstanden ist. Mit einer 90proz. Ausbeute verläuft die Hydrierung äußerst effektiv, das perpivaloylierte Saccharose-6,6'-diamin **61** fällt dabei als stabile Verbindung in Form eines Hartschaums an.
- (14) Acylierung von **61** mit Propionsäurechlorid in Pyridin liefert in nahezu quantitativer Ausbeute das Diamid **63**, d.h. auch hier, unter schwach basischen Bedingungen, ist keine Pivaloyl-Wanderung eingetreten.

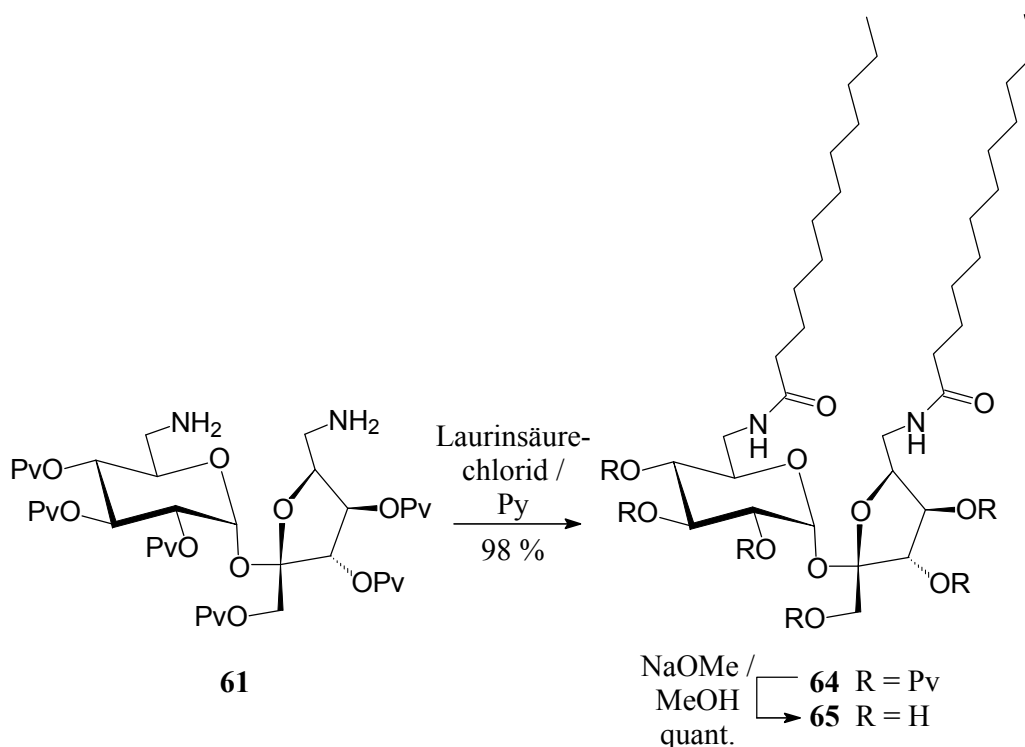


- (15) Zwecks Eignung des perpivaloylierten Diamins **61** als Polyamid-Monomer wurde in einem Modellversuch Diamin **61** mit Laurinsäurechlorid acyliert und in praktisch quantitativer Ausbeute Diamid **64** erhalten. Eine Pivaloyl-Wanderung kann, wie im Fall der Umsetzung mit Propionylchlorid, nicht beobachtet werden.

Ein entscheidender Vorteil bei der Verwendung von Acyl-geschützten Saccharose-6,6'-diaminen begründet sich auf der Möglichkeit, die Schutzgruppen nach der

Polykondensation zum Polyamid wieder entfernen zu können. Da es folglich von grundlegendem Interesse ist, ob sich die Pivaloat-Gruppen tatsächlich problemlos unter milden Bedingungen wieder abspalten lassen, wurde die Ent-*O*-acylierung an der Modellverbindung **64** getestet.

- (16) Erfreulicherweise gelingt die Entschützung von **64** unter Zemplén-Bedingungen mit katalytischen Mengen Natriummethoxid in trockenem Methanol vollständig. Bereits nach nur sechsständigem Rühren bei Raumtemperatur und anschließender Neutralisation mit saurem Ionentauscher kann man, ohne weitere Aufarbeitung, das Diamid **65** in quantitativer Ausbeute isolieren.



Durch die beiden langkettigen hydrophoben Fettsäurereste und die hydrophile Saccharose-Kopfgruppe ist das Diamid **65** für eine Anwendung als Tensid oder Flüssigkristall geradezu prädestiniert. Die Darstellung nach dieser neuen Methode ist denkbar einfach und sollte sich zwanglos auf weitere Fettsäurechloride erweitern lassen – eine weitere wichtige Erkenntnis der Modellreaktionen **61**→**64**→**65**.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass die Wahl der Acyl-Schutzgruppe für die 6,6'-Diazidosaccharose **23** einen entscheidenden Einfluss auf das isolierbare Produkt der nachfolgenden katalytischen Hydrierung zeigt. Unter exakt identischen Hydrierungsbedingungen ist nur der Pivaloyl-Rest inert gegenüber einer *O*-4→*N*-6-Acyl-Wanderung und daher für das angestrebte Synthesziel eines polykondensierbaren

peracylierten Saccharose-6,6'-diamins geeignet. Durch Verseifung der Modellverbindung **64** wurde gezeigt, dass sich die Pivaloate im resultierenden Polyamid leicht wieder abspalten lassen sollten. Mit der Darstellung des perpivaloylierten Diamins **61** steht nun ein vielseitig verwendbarer Baustein für Polyamide aber auch für Tenside und Flüssigkristalle auf Kohlenhydratbasis zur Verfügung.

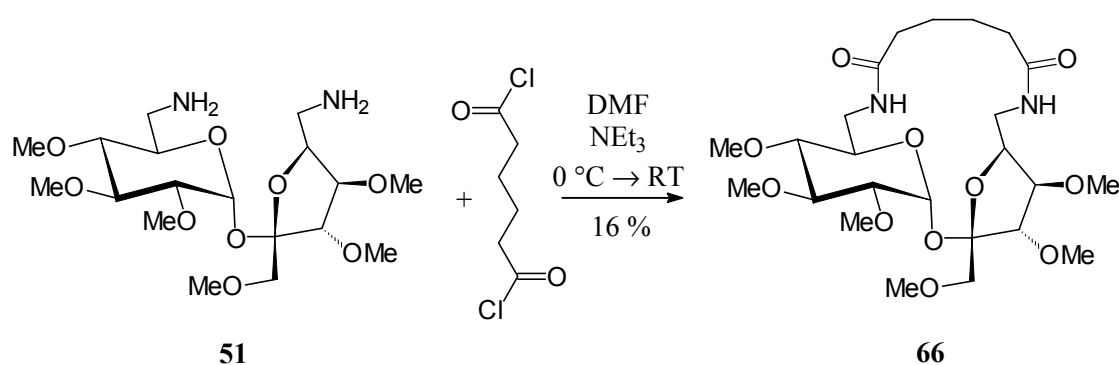
1.3 Polykondensation der differenziert geschützten Saccharose-6,6'-diamine: lineare Polyamide aus Saccharose

Aufgrund der immensen Bedeutung von Polyamiden stehen eine Vielzahl von Polykondensationstechniken für Nylon-Monomere zur Verfügung. Allerdings sind diese meist technischen Verfahren, die zudem für einfache, thermisch und chemisch relativ unempfindliche Monomer-Bausteine (Adipinsäure, Hexamethyldiamin, ϵ -Caprolactam, etc.) entwickelt wurden,^[137] nicht ohne weiteres auf Kohlenhydrat-derivierte Monomere übertragbar. Polykondensation in der Schmelze, ein übliches Verfahren, das Polyamide mit hohen Molekulargewichten liefert, wurde wegen dem zu erwartenden thermischen Abbau der Zucker-Monomere erst gar nicht weiter verfolgt. Sinnvoller erscheinen mildere Reaktionsbedingungen in Lösung. Dabei werden die beiden reaktiven Polyamid-Komponenten in einem polaren Lösungsmittel miteinander kondensiert. Das gebildete Polyamid fällt entweder direkt aus der Reaktionslösung an (Fällungspolykondensation), oder wird durch Zugabe eines unpolaren Lösungsmittels ausgefällt und isoliert. Ebenso schonend für Monomere verläuft die Phasentransferpolykondensation. Hierzu wird eine Lösung der Dicarbonsäure-Komponente, die dabei als Dicarbonsäuredichlorid vorliegt, in einem unpolaren, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Ether unter sehr starkem Rühren mit einer wässrigen Lösung der Diamino-Komponente vermischt. Die Polykondensation erfolgt an der Phasengrenze der resultierenden Emulsion, wobei das Polyamid als dünner Grenzfilm entsteht, der durch die Rührerbewegungen in kleinere Partikel zerteilt wird und abfiltriert werden kann. Zur Neutralisation von freigesetzter Salzsäure muss ein Säurefänger zugegeben werden.^[138]

Sowohl Lösungs- als auch Phasentransferpolykondensation wurden für die folgenden Polykondensationsversuche der nun präparativ gut zugänglichen permethylierten bzw. perpivaloylierten Saccharose-6,6'-diamine **51** und **61** untersucht, um die Anwendungsgebiete und Grenzen dieser Methoden zu testen.

1.3.1 Polykondensationsversuche des permethylierten Saccharose-6,6'-diamins

Es wurde zunächst angestrebt, das per-*O*-methylierte Saccharose-diamin **51** in einer Lösungspolykondensation mit Adipinsäuredichlorid in Dimethylformamid umzusetzen, das als polares aprotisches Lösungsmittel ideale Lösungsbedingungen für Polyamide (17) bietet. Dazu wird eine 1.0 M Lösung von **51** in DMF unter Eiskühlung mit der äquivalenten Menge Adipinsäuredichlorid, gelöst in DMF ($c = 1.0 \text{ mol/L}$), unter intensivem Rühren vermischt. Zur Neutralisation der bei der Reaktion frei werdenden Salzsäure wird Triethylamin zugegeben. Nach sechstündigem Rühren bei Raumtemperatur bricht man die Reaktion durch Zugabe eines Überschusses Aceton ab, um durch die Änderung der Lösungsmittelpolarität das Polyamid auszufällen. Der abfiltrierte Niederschlag besteht aber ausschließlich aus Triethylamin-hydrochlorid. Offensichtlich ist bei dem Polykondensationsversuch kein Polyamid entstanden, das langkettig genug wäre, um durch Aceton ausgefällt zu werden. Bestätigt wird diese Vermutung durch die chromatographische Auftrennung des Produktgemisches im Filtrat. Die isolierte Hauptverbindung wird eindeutig als Cyclus **66** identifiziert. Im Massenspektrum wird der $[M + H]^+$ -Peak bei $m/z = 535$ detektiert, die Signale im ^1H - und ^{13}C -NMR können eindeutig der Struktur von **66** zugeordnet werden. Charakteristisch ist im ^1H -NMR die ungewöhnlich große diastereotope Aufspaltung der 6- CH_2 Protonen im Glucose-Teil des Moleküls. Durch die Fixierung über die Adipinsäure-Brücke ist die freie Drehbarkeit dieser Methylengruppe so weit eingeschränkt, dass die Signale des 6- H_a Protons (3.30 ppm) und des 6- H_b Protons (3.82 ppm) um ca. 0.5 ppm auseinanderliegen.



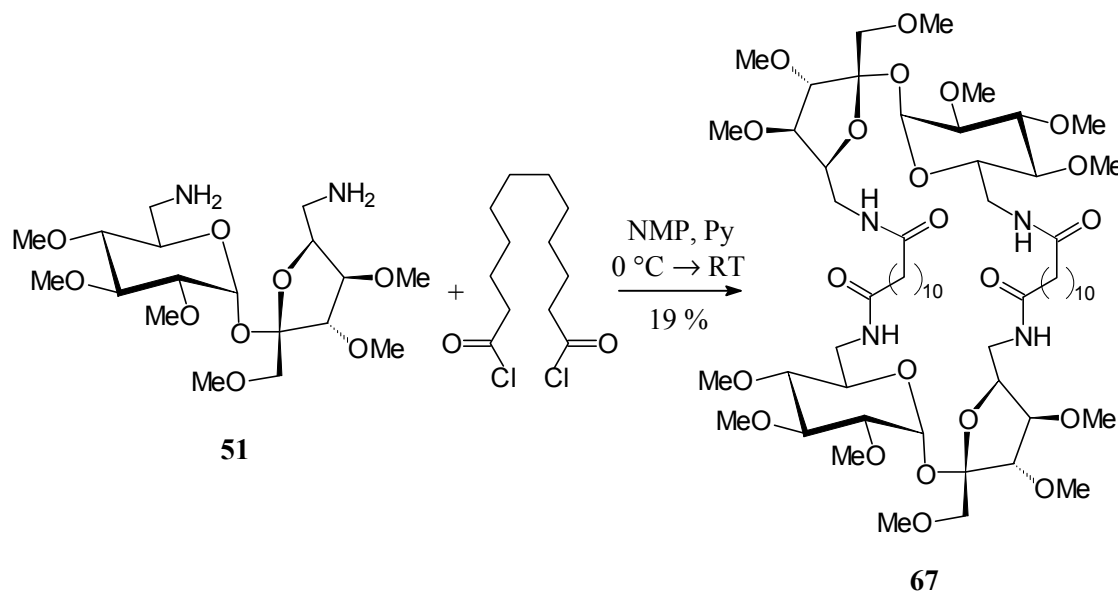
Die Isolierung von **66** ist überraschend: Zwar tritt bei bifunktionellen Monomerbausteinen als häufige Nebenreaktion die Bildung cyclischer Verbindungen durch intramolekulare Kondensation auf, nach dem Zieglerschen Verdünnungsprinzip allerdings nur dann, wenn die Lösung stark verdünnt ist. Bei relativ hoher

Monomerenkonzentration, also auch im vorliegenden Fall, wäre Kettenwachstum durch intermolekulare Verknüpfung zu erwarten gewesen. Wahrscheinlicher ist daher, dass die Adipinsäure als C-6-Einheit zu kurz ist, um nach der ersten Amidbildung mit einem weiteren Saccharose-Monomer zu einer Polyamidkette zu reagieren. Die intramolekulare Verbrückung ist wahrscheinlicher, zumal in der Lösungskonformation des Saccharose-6,6'-diamins **51** die beiden Aminofunktionen räumlich relativ nah zusammenliegen.

Da die intramolekulare Verbrückung in diesem Fall kein Konzentrationseffekt zu sein scheint, wurde in einem weiteren Ansatz die Kohlenstoffkettenlänge des (18) Dicarbonsäurebausteins vergrößert. Dodecandisäuredichlorid sollte mit einer C-12-Einheit die strukturelle Voraussetzung bieten, unerwünschte intramolekulare Bisacylierungen zu umgehen und lineare Polyamidketten liefern. Die Polykondensation wurde wiederum in Lösung durchgeführt, wobei in diesem Ansatz eine 3:1 Mischung aus *N*-Methylpyrrolidon (NMP) und Pyridin, das gleichzeitig als Säurefänger und nucleophiler Katalysator fungiert, verwendet wurde. Dieses System hat sich zur Polykondensation von Kohlenhydrat-derivierten Monomeren bereits als vorteilhaft erwiesen.^[26]

Nach Zutropfen von Dodecandisäuredichlorid zu einer eisgekühlten Lösung des Diamins **51** in dem NMP/Pyridin Gemisch rührt man über Nacht, wobei man nach kurzer Zeit das Eisbad entfernt. Zur Isolierung des Polymeren wird Eiswasser zugeben, wobei aber wider Erwarten kein Polymer als Feststoff ausfällt. Statt dessen erhält man einen sirupösen Rückstand, der sich dünnschichtchromatographisch als Produktgemisch erweist. Säulenchromatographische Trennung dieses Gemisches an Kieselgel liefert mit Hauptprodukt **67** erneut eine cyclische Verbindung.

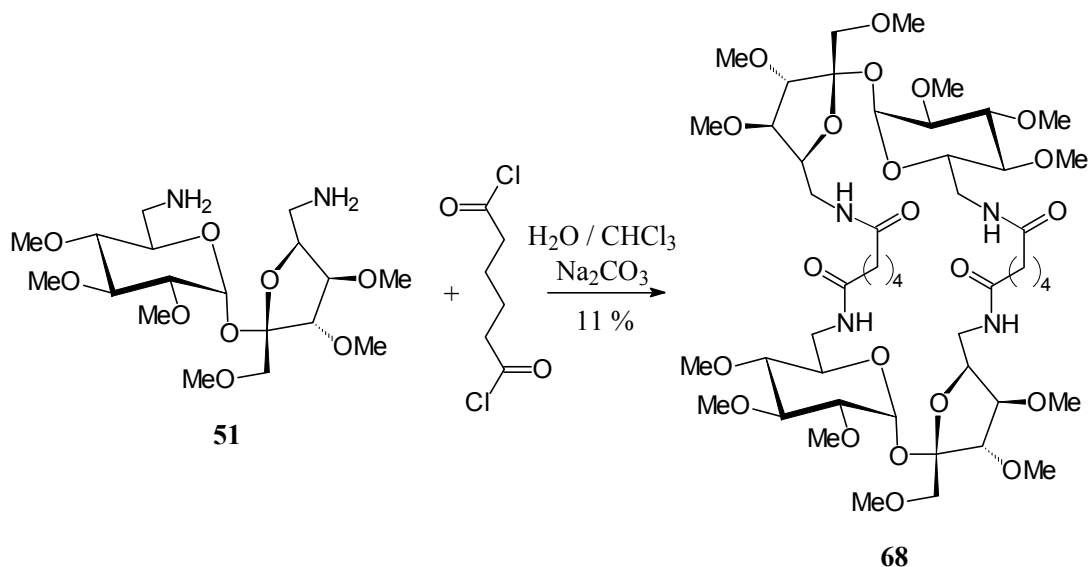
Allerdings besteht der Cyclus **67** aus zwei Diamino-saccharose-Einheiten, die über zwei Dodecandisäure-Brücken miteinander verknüpft sind. Die Verlängerung der Dicarbonsäure-Einheit ermöglicht zwar die intermolekulare Verknüpfung von Saccharose-Monomeren, resultiert aber schließlich dennoch in einem cyclischen Produkt. Die cyclische Struktur von **67** kann durch Massen-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren eindeutig bewiesen werden. Die charakteristische diastereotope Aufspaltung des 6-CH₂ Signals, die im ¹H-NMR von **66** beobachtet wurde, tritt bei **67** erwartungsgemäß nicht auf. Cyclus **67** ist durch die längere Verbrückungseinheit und den insgesamt größeren Ring deutlich flexibler als **66**, so dass die freie Drehbarkeit der Methylengruppe im Glucose-Teil gewährleistet ist und die diastereotope Aufspaltung sehr gering ausfällt.



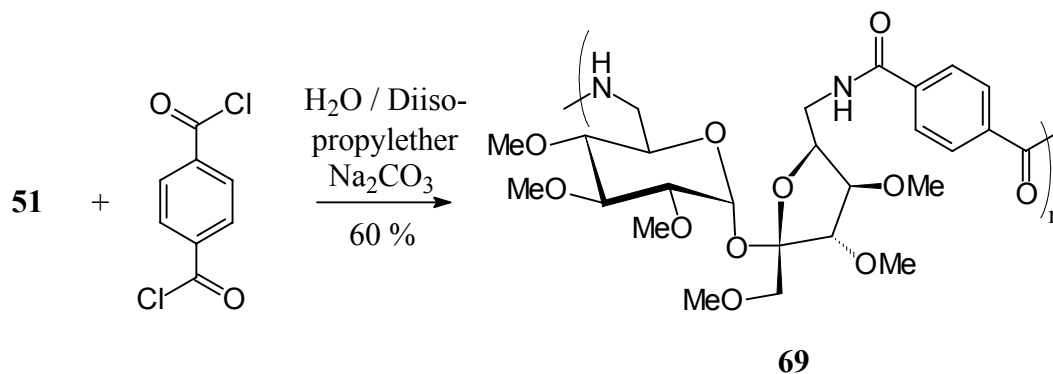
Aus den Kernresonanzspektren erhält man allerdings keine Information über die Regioselektivität der Verknüpfung über die Disäure. Bei Betrachtung der in **67** realisierten 6→6'/6'→6-Verknüpfung zweier Saccharosediamine muss bedacht werden, dass eine 6→6/6'→6'-Verknüpfung genau so wahrscheinlich ist und **67** somit als Regioisomerengemisch vorliegt.

Da die anvisierte Polyamidbildung durch die durchgeführten Lösungspolykondensationen nicht realisiert werden konnte, wurde in weiterführenden Experimenten versucht, das Diamin **51** durch Phasentransferpolykondensation in ein Nylon zu überführen.

- (19) Hierzu wird eine wässrige Lösung von **51**, der als Säurefänger Natriumcarbonat beigelegt ist, unter sehr starkem Rühren mit einer Lösung von Adipinsäurechlorid in Chloroform versetzt. Nach vierstündiger Reaktionszeit lässt sich dünnschichtchromatographisch kein Edukt mehr nachweisen. Allerdings ist auch keine Polyamidbildung zu beobachten, die normalerweise am Ausfallen des unlöslichen Polyamides zu erkennen ist. Durch Aufarbeitung des chromatographisch uneinheitlichen Filtrats kann allerdings als Hauptprodukt erneut eine cyclische Spezies **68** isoliert werden, in der zwei Saccharosediamine durch zwei Adipinsäurebrücken miteinander verbunden sind. Massen- und Kernresonanzspektren bestätigen die Struktur von **68**, dessen ¹H- und ¹³C-NMR Signalsätze mit denen des homologen Makrocyclus **67** nahezu übereinstimmen.



Letztendlich ist es dennoch möglich, durch Phasentransferpolykondensation ein Polyamid aus **51** herzustellen. Der entscheidende Durchbruch gelang hier durch (20) Verwendung einer aromatischen Dicarbonsäure-Komponente und zwar Terephthalsäuredichlorid: Das Polyamid **69** lässt sich in einer für diese Technik hervorragenden 60proz. Ausbeute als farbloses Pulver isolieren. Zur Reaktion wird dabei ein Wasser/Diisopropylether-System verwendet, das von Thiem^[26] erfolgreich zur Polykondensation von Kohlenhydrat-derivierten Monomeren mit Terephthalsäure- und Isophthalsäuredichlorid Verwendung gefunden hat. Die Effektivität dieser Methode zeigt sich bereits unmittelbar nach dem Mischen beider Phasen am sofortigen Abscheiden des Polyamides **69**, das zur Aufarbeitung lediglich abfiltriert und gewaschen werden muss. Weiterhin liefert die dünnschicht-chromatographische Reaktionskontrolle keinen Anhaltspunkt zur Existenz eines cyclischen Nebenproduktes der Art **66-68**, was die Eignung der angewendeten Reaktionsführung zusätzlich unterstreicht.



Bilanzierend bleibt festzuhalten, dass Diamin **51** mit aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden – auch durch Variation der Polykondensationstechnik – nicht in Polyamide überführbar ist. Es resultieren allerdings äußerst interessante Macrocyclen, die z.B. als Komplexbildner oder Carrier für Wirkstoffe Verwendung finden könnten. Durch Phasentransferpolykondensation von **51** mit Terephthalsäuredichlorid ist dagegen in sehr guter Ausbeute ein Polyamid **69** darstellbar, in dem Saccharose in die Polymerkette eingebaut ist.

1.3.2 Zur Polykondensation des per-*O*-pivaloylierten Saccharose-6,6'-diamins mit Dicarbonsäuredichloriden

Polyamide des perpivaloylierten Diamins **61** werden vorzugsweise durch Lösungspolykondensation hergestellt, wofür ein praktischer Grund entscheidend ist – **61** ist unlöslich in Wasser und kann daher nicht in einer Phasentransferreaktion eingesetzt werden.

Die Polyreaktion von **61** mit aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden in einem Gemisch (21) aus *N*-Methylpyrrolidon (NMP) und Pyridin verläuft problemlos. Adipinsäuredichlorid wird unter starkem Rühren in eine eisgekühlte Lösung von **61** getropft und über Nacht weitergerührt. Das Polyamid **70** wird mit Eiswasser ausgefällt und durch nochmaliges Lösen in NMP und erneutes Ausfällen gereinigt; die Ausbeute liegt bei 67 % an **70** als farbloses Pulver.

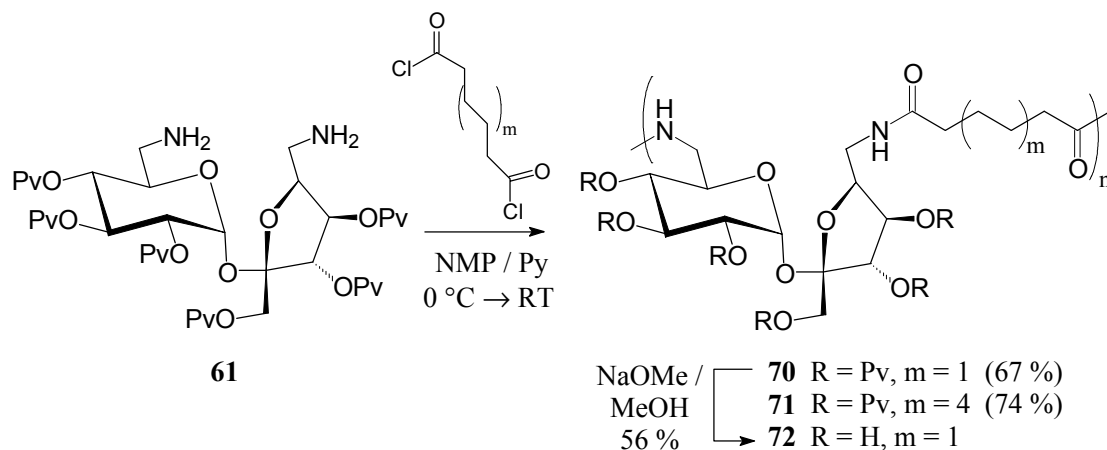
(22) Unter exakt den gleichen Bedingungen erhält man bei der Polyreaktion von **61** mit Dodecandisäuredichlorid das perpivaloylierte Nylon **71**, wobei sich die Ausbeute auf 74 % steigern lässt.

In keinem der beiden Ansätze kann durch dünnschichtchromatographische Untersuchung der Reaktionslösung die Bildung eines cyclischen Nebenprodukts detektiert werden. Offensichtlich ist die verwendete Methode ideal zur Polykondensation des Monomers **61** geeignet, zumal die erzielten Ausbeuten ungewöhnlich hoch sind.

Als nächstes galt es zu überprüfen, ob sich die, in der Modellreaktion (**64**→**65**) bereits realisierte, quantitative Abspaltung der Pivaloate unter Zemplén-Bedingungen zwanglos auf die perpivaloylierten Polyamide übertragen lässt.

(23) Tatsächlich gelingt es unter Anwendung der dabei erarbeiteten Reaktionsbedingungen auf Polyamid **70** die Schutzgruppen vollständig zu entfernen, wobei das hydroxylierte

Nylon **72** generiert wird. Dabei ist es notwendig, die Reaktionsdauer von sechs Stunden auf drei Tage zu verlängern. Vermutlich wird bei der Neutralisation von NaOMe-Resten mit saurem Ionenaustauscher auch ein Teil der Polyamidketten mit terminalen Saccharose-Einheiten über die freie Aminogruppe an das Ionenaustauscherharz gebunden, was die vergleichsweise geringe 56proz. Ausbeute bei der Entschützung erklären könnte.



Die erfolgreiche Darstellung der perpivaloylierten Polyamide **70** und **71** und des hydroxylierten Nylons **72** unterstreicht das Potenzial des Polyamid-Bausteins **61** für den im Rahmen dieser Arbeit, ausgehend von Saccharose, ein effektiver Zugang geschaffen wurde.

1.4 Charakterisierung der neuartigen Saccharose-Polyamide

Zur eindeutigen Charakterisierung der neuartigen Saccharose-Polyamide **69-72** wurden Kernresonanz- und Infrarotspektren aufgenommen und die Schmelzpunkte bestimmt.

Besonderes Augenmerk galt dabei der Molekulargewichtsbestimmung durch NMR-spektroskopische Endgruppenanalyse. Allgemein können in Polymerketten Signale der endständigen Einheiten, die sich in ihrer magnetischen Abschirmung von denen in der Kette unterscheiden, schon bei einer Kettenlänge von ungefähr 20 Monomereinheiten nicht mehr nachgewiesen werden.^[139] Tatsächlich ist die Endgruppenkonzentration in allen Fällen **69-72** so gering, dass im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum jeweils nur die Repetiereinheit zu erkennen ist, was beispielhaft am ¹³C-NMR-Spektrum von **72** gezeigt wird (Abb. 4).

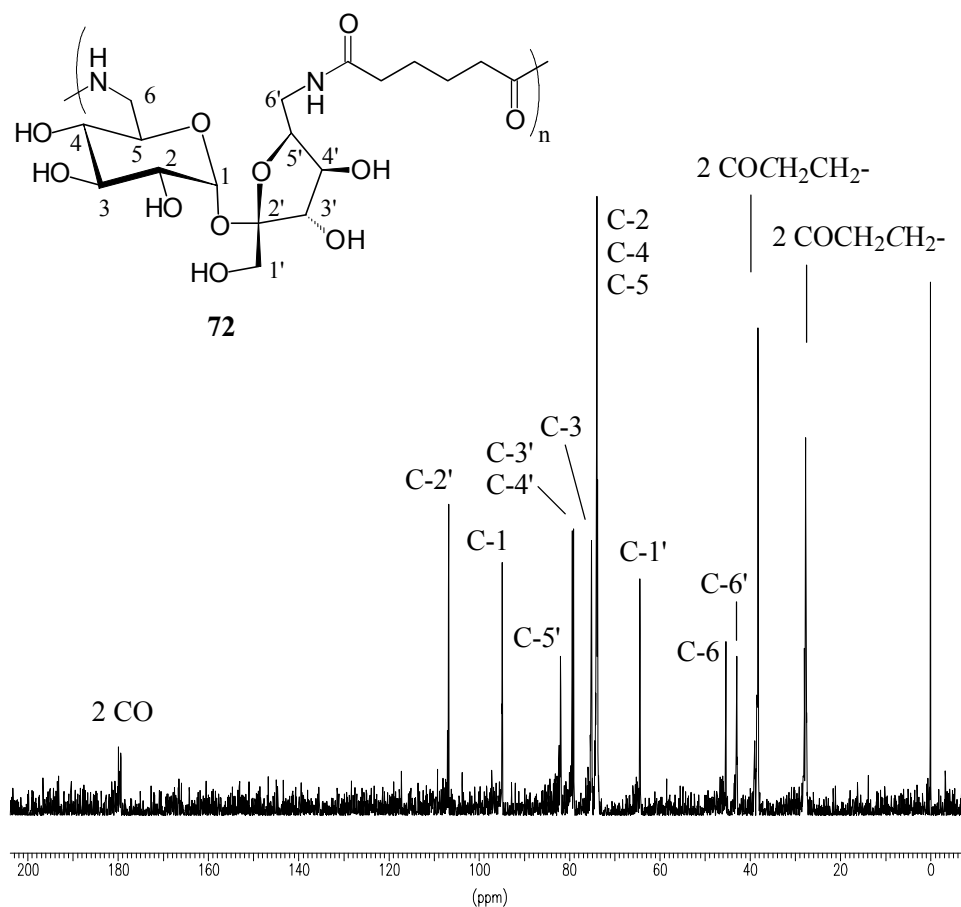


Abb. 4: ^{13}C -NMR-Spektrum (75.5 MHz) des linearen Polyamids **72** in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$.

Basierend auf der Erkenntnis, dass die Endgruppen nicht detektiert werden konnten und keine weiteren praktikablen Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung zur Verfügung standen, wurden die Polymerisationsgrade von **69-72** auf $n > 10$ abgeschätzt. Bei einem Polyamid vom AABB-Typ entspricht dies genau 20 Monomereinheiten. Die Relevanz dieser Annahme wird zum einen durch den Vergleich mit NMR-spektroskopischen Endgruppenanalysen deutlich, in denen ein Endgruppensignal bei 18 Monomereinheiten gerade noch im ^1H -NMR zu erkennen ist (vgl. Kap. 5.2.1). Zum anderen wird sie durch eine titrimetrische Endgruppenbestimmung bestätigt, bei der sich zeigt, dass bei Polyamiden aus über 20 Monomereinheiten tatsächlich die NMR-spektroskopische Nachweisgrenze der Endgruppen unterschritten wird (vgl. Kap. 7.3). Die aus dem minimalen Polymerisationsgrad $n > 10$ berechneten Mindestwerte der mittleren Molekulargewichte sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die erzielten Polymerisationsgrade bzw. Molekulargewichte, die ja nur die untere Grenze darstellen,

erreichen dabei Werte, die für eine eventuelle Anwendung der Polyamide bereits interessant erscheinen.

Erwartungsgemäß liegt der Schmelzpunkt des Saccharose-diamin/Terephthalsäure-Polyamids **69** höher (137-145 °C), als der der analogen Polyamide **70** (127 °C) und **71** (120 °C) mit aliphatischen Disäuren. Der leicht höhere Schmelzpunkt von **70** gegenüber **71** geht ebenfalls konform mit der Tatsache, dass der Schmelzpunkt eines Polyamids steigt, wenn der Abstand zwischen den Amidbindungen verkürzt wird.^[2] Durch Entfernen der Schutzgruppen in **70** steigt der Schmelzpunkt von **72** auf 195 °C an, da durch die freien Hydroxylgruppen die Wechselwirkungen zwischen Polymerketten über Wasserstoffbrücken intensiviert werden.

Neben den Kernresonanzspektren wurde zur Strukturaufklärung zusätzlich Infrarot-Spektroskopie genutzt. Typisch für Amide ist das Auftreten einer charakteristischen Doppelbande, die durch die C=O Valenzschwingung (Amid I) und die N-H Deformationsschwingung (Amid II) verursacht wird.^[140] Die IR-Spektren von **69** und **72** zeigen diese typische Doppelbande zufälligerweise bei den selben Wellenzahlen 1653 cm⁻¹ und 1559 cm⁻¹. Bei den Polyamiden **70** und **71** wurde auf die Messung eines IR-Spektrums verzichtet, da die Carbonylschwingung der Pivaloat-Gruppen die Amiddoppelbande überlagern würde.

Tab. 3: Polymerisationsgrad, Molekulargewicht und Schmelzpunkt der Polyamide **69-72**

	<i>n</i>	<i>M_n</i> [*]	Smp. [°C]	<i>v</i> (Amid I) [cm ⁻¹]	<i>v</i> (Amid II) [cm ⁻¹]
69	> 10	> 5306	137-145	1653	1559
70	> 10	> 9552	127	---	---
71	> 10	> 10414	120	---	---
72	> 10	> 4495	195	1653	1559

Da die diskutierten Saccharose-6,6'-diamine **51** und **61** nicht symmetrisch gebaut sind, können bei der Polykondensation drei regioisomere Verknüpfungen zweier

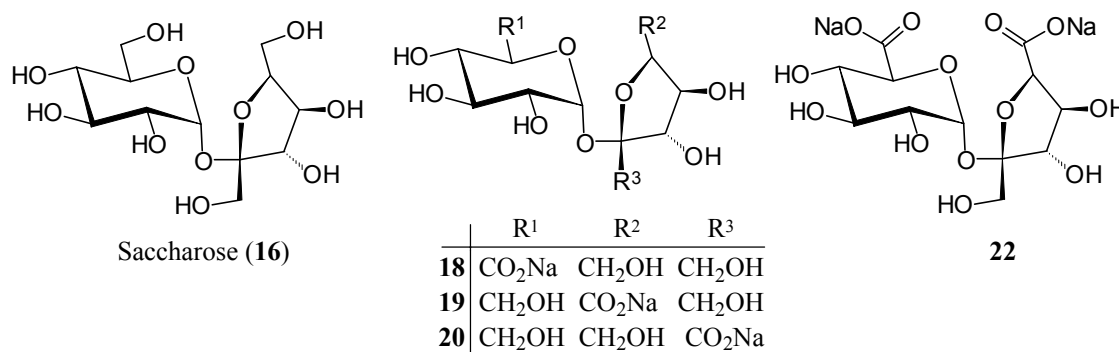
* Die molare Masse in g/mol ist zahlenmäßig gleich der dimensionslosen relativen Molmasse, für die laut IUPAC im Bereich der Polymerchemie die alte Bezeichnung *Molekulargewicht* weiterhin verwendet werden darf.

Saccharoseeinheiten über eine Dicarbonsäure entstehen: 6→6-, 6'→6- und 6'→6'-Verknüpfungen sind möglich, folglich bilden sich nicht-stereoreguläre (*ataktische*) Polyamide mit einer statistischen Orientierung der Diamin-Einheiten. Diese Tatsache muss man sich vergegenwärtigen, wenn man die Strukturformeln der Polyamide **69-72** betrachtet, in denen zur Vereinfachung nur die 6'→6-Verknüpfung abgebildet wurde. Das Gleiche gilt für sämtliche Polyamide vom AABB-Typ, die im Folgenden besprochen werden, und wird daher nicht mehr gesondert erwähnt.

Mit der Darstellung der Polyamide **69-72** wurden nicht nur völlig neue Polymerstrukturtypen aufgezeigt, die einen Saccharose-Baustein in die Polyamidkette integrieren. Vielmehr wurden die Einsatzmöglichkeiten von Saccharose als nachwachsendem Rohstoff für *Non-food*-Anwendungen nachhaltig erweitert, da die resultierenden Polyamide Polymerisationsgrade besitzen, die sie für eine kommerzielle Nutzung empfehlen.

2 Oxidation von Saccharose: eine effiziente Einstiegsreaktion für Saccharose-carbonsäure und -dicarbonsäure Folgeprodukte

Wie in der Einleitung bereits herausgearbeitet, existieren eine Vielzahl von Oxidationsverfahren, um die drei primären Hydroxylgruppen der Saccharose in Carboxyl-Gruppen überzuführen. Letztendlich ist aber nur die platinkatalysierte Sauerstoffoxidation praktikabel im Sinne einer reproduzierbaren Selektivität für die drei isomeren Monosäuren **18-20** oder die Saccharose-6,6'-dicarbonsäure (**22**), die auf diese Weise im technischen Maßstab hergestellt werden können. Gelingt es, ausgehend von dieser effizienten Einstiegsreaktion, die oxidierten Saccharosen in reaktivere Carbonsäurederivate zu überführen, so ist ein weites Spektrum neuartiger Folgeprodukte auf Saccharose-Basis denkbar. Die Ausarbeitung einer praktikablen Folgechemie für die Saccharose-carboxylate **18-20** und **22** ist daher eine interessante Aufgabenstellung.

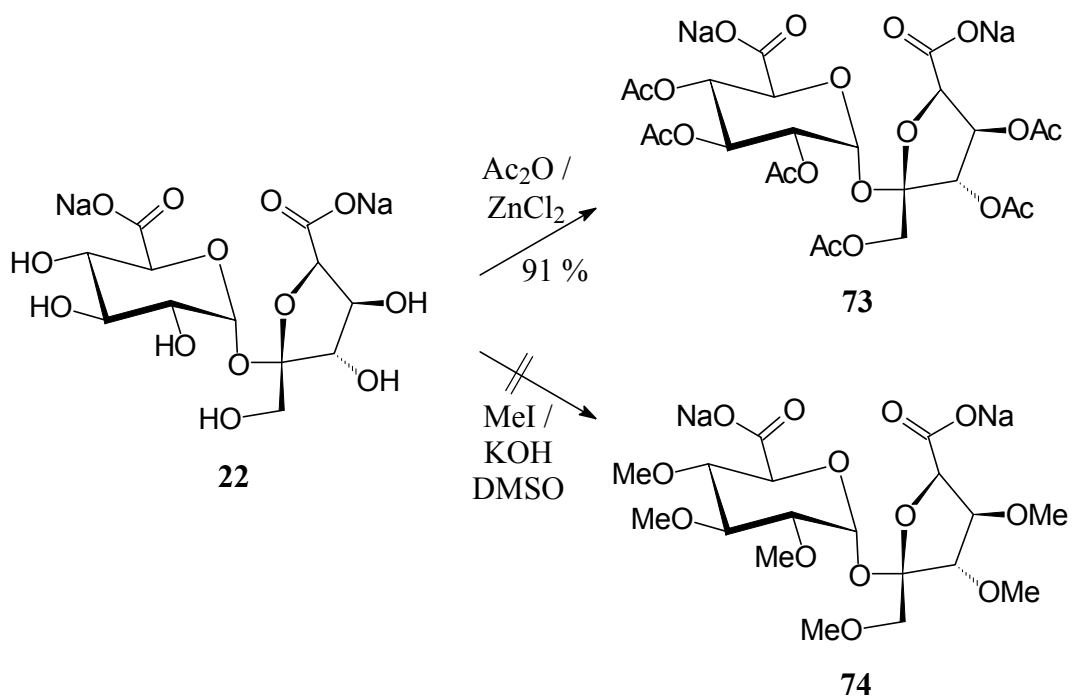


2.1 Zur Darstellung neuer Monomere der Saccharose-6,6'-dicarbonsäure

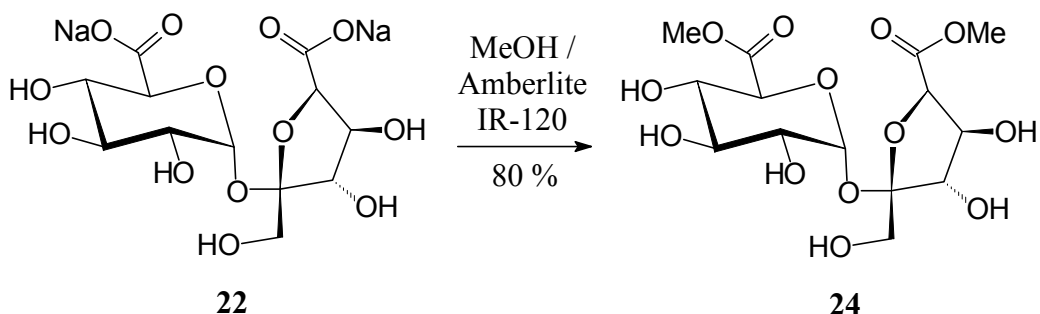
Eigene Ergebnisse haben gezeigt, dass Saccharose-6,6'-dicarbonsäure (**22**), in Form ihres Dimethylesters **24**, Polyamide mit Hexa- und Octamethyldiamin sowie *m*-Xylyldiamin ausbildet.^[78] Die dabei erzielten Polymerisationsgrade könnten durch Verwendung alternativer und reaktiverer Monomer-Bausteine von **22** noch verbessert werden. Unvermeidlich in diesem Zusammenhang erscheint das Ausweichen auf z.B. acetylierte oder methylierte Derivate von **22** – freie OH-Gruppen machen das wachsende Polykondensat unter Umständen relativ früh schwerlöslich, die weitere Kondensation wird verhindert.

Primär wurde die Acetylierung des Di-Natrium-salzes **22** angestrebt, um das resultierende Hexa-*O*-acetat **73** als Edukt für weitere Modifikationen der Säurefunktionalitäten einsetzen zu können. Denkbar wäre z.B. die Umsetzung mit Oxalylchlorid, eine milde Methode, die es erlaubt, in Gegenwart von Acetatschutzgruppen ein Carbonsäurechlorid zu generieren. Überraschenderweise gelingt die Acetylierung unter Standardbedingungen mit Acetanhydrid in Pyridin jedoch (24) nicht. Dünnschichtchromatographisch ist keine Veränderung des Reaktionsgemisches nachweisbar. Erst relativ drastische Bedingungen – Acetylierung in siedendem Acetanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid – ermöglichen es, das Peracetat **73** zu erhalten, wobei allerdings auf strikten Ausschluss von Feuchtigkeit geachtet werden muss, d.h. das hygroskopische Zinkchlorid ist vor der Reaktion auszuglühen und das Acetanhydrid mehrfach mit Molekularsieb zu trocknen. Aber auch dadurch ist die in einem der Experimente erhaltene Ausbeute von 91 % nur selten reproduzierbar, zu oft wird das Carboxylat **22** durch Nebenreaktionen, die die Reaktionslösung schwarz verfärben, zersetzt, weshalb die direkte Acetylierung von **22** nicht weiter verfolgt wurde.

Auch die Methylierung des Dinatriumsalzes **22** unter Standardbedingungen gelingt ebenso überraschend nicht. Bei der Umsetzung von **22** mit überschüssigem Methyljodid in Dimethylsulfoxid in Gegenwart von frisch gepulvertem Kaliumhydroxid ist im DC kein Umsatz zu **74** erkennbar.

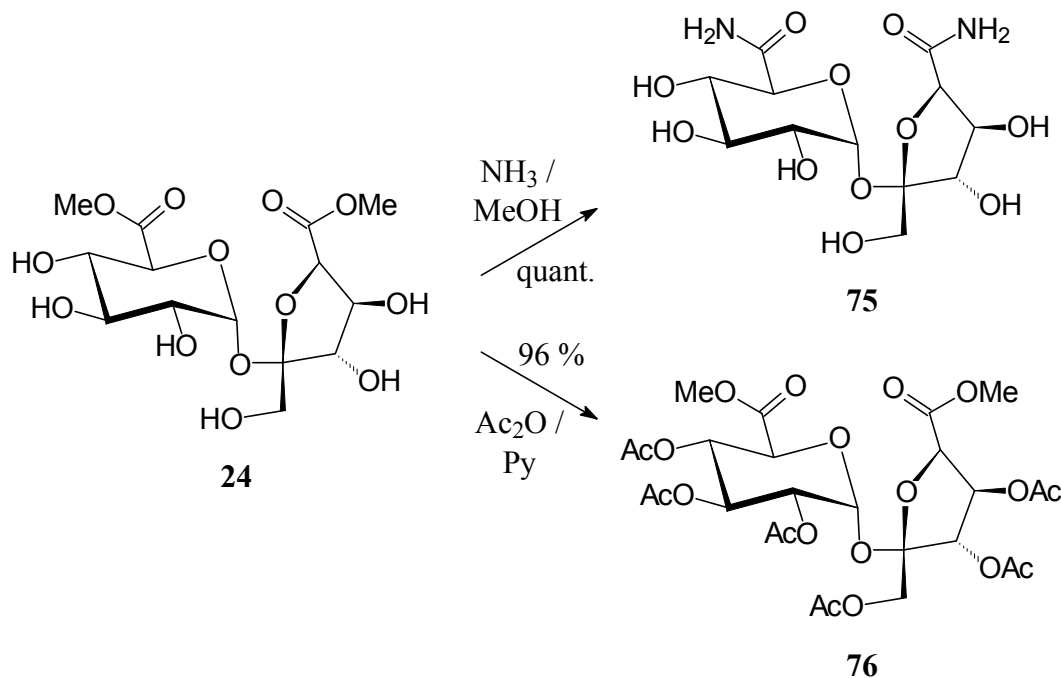


(25) Da sich das Di-Natrium-salz der Saccharose-6,6'-dicarbonsäure **22** für die Acetylierung und Methylierung als unattraktiv erwies – offenbar beeinflussen die Carboxylatgruppen die entsprechenden Umsetzungen negativ – wurde zunächst verestert, was in Gegenwart von saurem Ionentauscher in trockenem Methanol in 80proz. Ausbeute gelingt. Dieser Dimethylester **24** ist eindeutig die anvisierte Schlüsselverbindung der Wahl – er kann zwanglos und in exzellenten Ausbeuten in relevante Derivate übergeführt werden; seine Verwendung als Polyamid-Monomer und zur Darstellung der Saccharose-dicarbonsäure-amide **26-29** wurde bereits angesprochen.



(26) Die Amidierung von **24** mit Ammoniak in trockenem Methanol verläuft glatt, Diamid **75** fällt quantitativ als farbloses Pulver an. Findet man ein geeignetes Reduktionsmittel, das es erlaubt, die Amidfunktionen von **75** in Gegenwart der freien Hydroxylgruppen zu

reduzieren, so kann man die Darstellung von 6,6'-Diaminosaccharose (**25**), die bisher über einen einleitenden Saccharose-Halogenierungsschritt verläuft, durch den Einstieg über die Saccharose-Oxidation weiter verbessern.



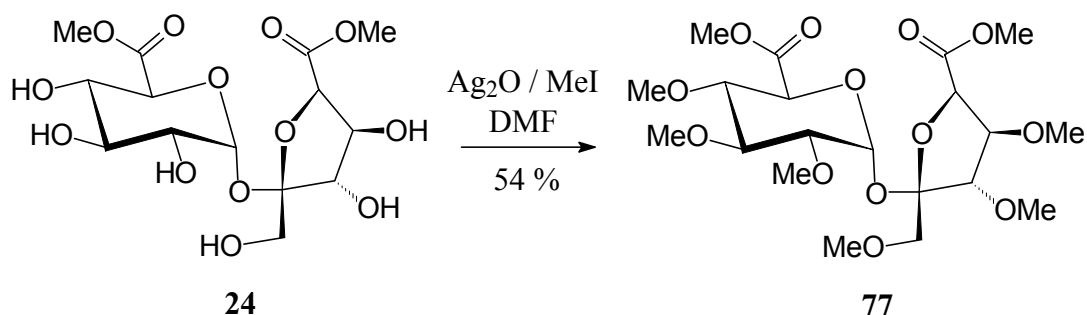
- (27) Der Dimethylester **24** wird durch Acetanhydrid in Pyridin glatt zum Peracetat **76** acetyliert (96 %). Eine gezielte, weitere Modifikation der Methylester-Gruppen in **76** erscheint allerdings aufgrund der sehr ähnlichen Reaktivität der *O*-Acyl-Reste nicht möglich zu sein.

Aus diesem Grund wurde die *O*-Methylierung von **24** angegangen, da Methylether aufgrund ihrer hohen Stabilität sehr flexibel auf eine Vielzahl von Reaktionsbedingungen reagieren.

Allerdings kommt unter den basischen Bedingungen der Methylierung des Saccharose-dicarbonsäure-dimethylesters **24** ein grundsätzliches Problem von Methylglycosiden oder Polysacchariden mit Hexuronsäure-methylester-Struktureinheiten zum Tragen. Im Hexuronsäure-methylester ist die Acidität des benachbarten Protons (5-H) erhöht, während durch die Methylierung an *O*-4 die OH-Gruppe in eine bessere Abgangsgruppe übergeführt wird. Konsequenz dieser Konstellation unter basischen Bedingungen ist eine β -Eliminierung unter Ausbildung eines 4,5-ungesättigten Hexuronsäure-methylesters.^[141] Methyliert man **24**, das formal aus einem pyranoiden Glucuronsäure- und einem furanoiden Fructuronsäure-methylester aufgebaut ist, mit Methyljodid in

Dimethylsulfoxid unter Verwendung von Kaliumhydroxid oder Natriumhydrid als Base, so erhält man nach der Aufarbeitung ein chromatographisch einheitliches Produkt. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung enttarnt es aber als nicht separierbares Produktgemisch, eine Folge der möglichen Eliminierungsreaktionen im pyranoiden und furanoiden Ring.

- (28) Erst der Übergang zur Kuhn-Methylierung,^[142] die die mildere Base Silberoxid in Dimethylformamid verwendet, ermöglicht es, die Eliminierungen vollständig zu unterdrücken^[143] und somit den gewünschten per-*O*-methylierten Dimethylester **77** darzustellen. Allerdings sind lange Reaktionszeiten nötig (3 Tage), um einen möglichst vollständigen Umsatz zu **77** sicherzustellen, der nach chromatographischer Aufarbeitung als gelbliches Öl isoliert wird.

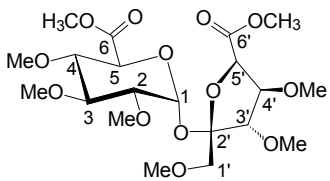
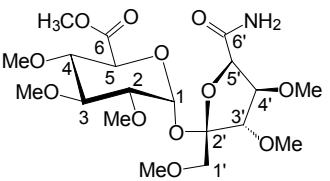
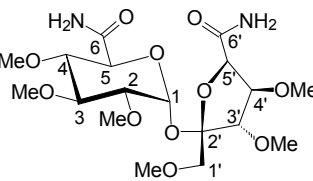


- (29) Verseifung des permethylierten Dimethylesters in verdünnter Natronlauge und nachfolgende Neutralisation mit saurem Ionentauscher liefern kristalline Disäure **78** in
- (30) quantitativer Ausbeute. Erstaunlich glatt verläuft auch die Umsetzung mit Thionylchlorid, immerhin sind die Reaktionsbedingungen zur Bildung des permethylierten Dicarbonsäuredichlorids **79** recht drastisch – zwei Stunden wird zum Rückfluss erhitzt. Dennoch ist auch hier die Ausbeute quantitativ.

Wie vielseitig die oxidative Einstiegsreaktion zur Saccharose-6,6'-dicarbonsäure (**22**) wirklich ist, wird durch folgendes Synthesekonzept belegt: Amidiert man den permethylierten Dimethylester **77** mit Ammoniak zu dem entsprechenden Diamid **80**, so wäre durch anschließende Reduktion das permethylierte Saccharose-6,6'-diamin **51**, ein Diamino-Monomer der Saccharose, in einfacher Weise darstellbar.

Interessant in diesem Zusammenhang erscheint die Beobachtung, dass sich die Methylester-Gruppen im Glucose- und Fructose-Teil unterschiedlich reaktiv gegenüber (31) einem nucleophilen Angriff von Ammoniak verhalten. Wird die Reaktion nämlich bereits nach zwei Stunden abgebrochen, erhält man erstaunlicherweise nur ein definiertes Produkt. Offensichtlich ist eine Temperatur von 0 °C ausreichend, um regioselektiv den 6'-Methylester im furanoiden Ring durch Ammoniak zu substituieren (\rightarrow 81). Die 6'-Position ist bei dieser Temperatur reaktiver als die 6-Position, wodurch sie bereits vollständig substituiert ist, bevor der Glucuronsäure-methylester überhaupt attackiert wird. Ein wichtiger Befund, eröffnet er doch erstmals einen Einblick in den Reaktivitätsunterschied der 6- und 6'-Methoxycarbonyl-Gruppen von 77 und Saccharose-6,6'-dicarbonsäure-Derivaten überhaupt. Eine präparative Ausnutzung dieser Erkenntnis für regioselektive Tieftemperatur Umsetzungen führt zu unsymmetrisch substituierten Derivaten der Saccharose-6,6'-dicarbonsäure und besitzt daher hohes synthetisches Potenzial.

Tab. 4: $^1\text{H-NMR}$ -Signallagen (δ -Werte) von 77, 80 und 81 (300 MHz, CDCl_3)

			
	77	81	80
1-H	5.66	5.64	5.54
2-H	3.19	3.19	3.19
3-H	3.38-3.46	3.41-3.60	3.42-3.61
4-H	3.30	3.34	3.26
5-H	4.43	4.37	4.27
6-OCH₃	3.81	3.80	---
1'-H₂	3.41 (H _a), 3.56 (H _b)	3.41-3.60	3.55
3'-H	4.28	3.96	3.96
4'-H	4.04	4.06	4.04
5'-H	4.28	4.25	4.24
6'-OCH₃	3.74	---	---

Durch Vergleich der Signallagen in den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **77**, **80** und **81** kann die 6'-Monoamid-Struktur von **81** eindeutig bewiesen werden: Die Signale im Glucose-Teil von **81** stimmen weitestgehend mit den entsprechenden Signalen im Dimethylester **77** überein, die Lage der Fructose-Signale korreliert mit den entsprechenden chemischen Verschiebungen im Diamid **80**. In Tabelle 4 ist eine Auswahl charakteristischer Signale vergleichend zusammengefasst.

Mit der Bereitstellung der Verbindungen **77-80** sind potenzielle Polyamid-Monomere auf Basis der Saccharose-6,6'-dicarbonsäure (**22**) realisiert worden. Insbesondere Dichlorid **80** sollte durch seine hohe Reaktivität in Kombination mit guten Löslichkeitseigenschaften besonders zur Polykondensation geeignet sein und neue, hochmolekulare Kohlenhydrat-derivierte Polyamide zugänglich machen. Durch ein neues Synthesekonzept ist es weiterhin gelungen, Diamino-Baustein **51** aus oxidiertem Saccharose zugänglich zu machen und damit die Vielseitigkeit der oxidativen Einstiegsreaktion aufzuzeigen.

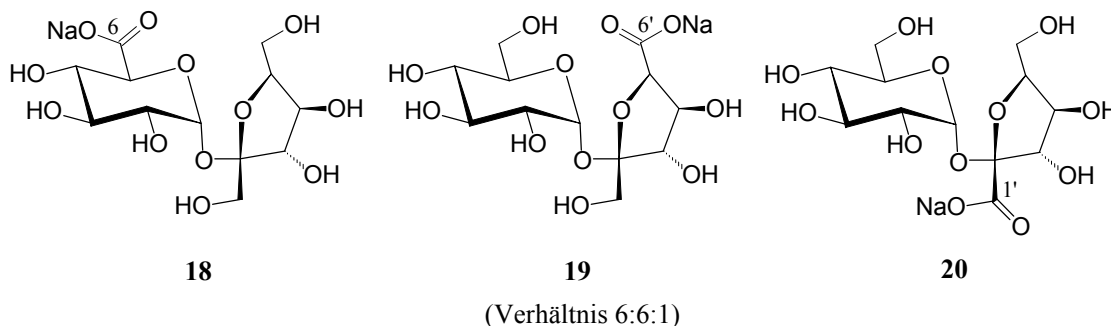
2.2 Die drei isomeren Saccharosecarbonsäuren und ihre Folgechemie

Mit der von der Südzucker entwickelten katalytischen Oxidation von Saccharose ist erstmals die Darstellung eines Gemisches der isomeren Saccharose-6-, -6'- und -1'-monocarbonsäuren im technischen Maßstab möglich, die dabei als Natriumsalze **18-20** anfallen. Eine Separierung der Isomeren ist durch gängige chromatographische Methoden (HPLC, Ionenaustauschersäulen) allenfalls im analytischen Maßstab möglich. Definierte Folgeprodukte der Monocarbonsäuren **18-20** sind daher nur zu erwarten, wenn eine einfache Methode gefunden wird, die Isomeren derart zu derivatisieren, dass sie sich trennen lassen.

2.2.1 Veresterung der drei isomeren Saccharosecarbonsäuren

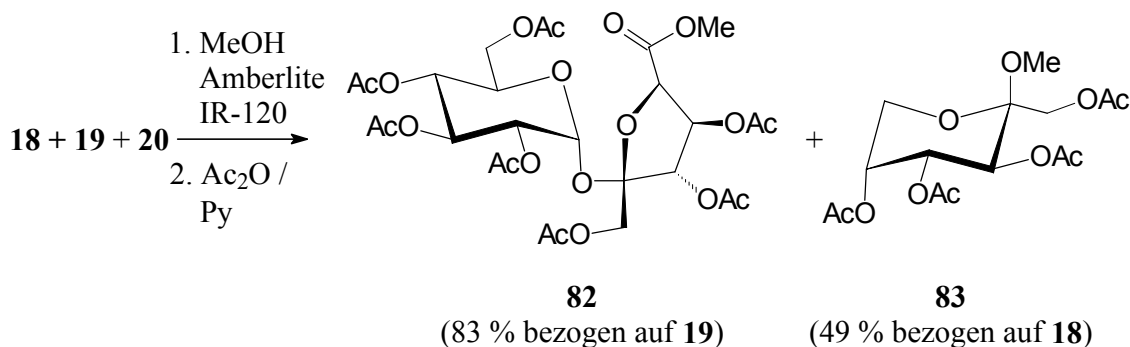
Für die nachfolgenden Synthesen wurde eine technische Charge des Gemisches der Monocarbonsäure-natriumsalze **18-20** ohne weitere Aufarbeitung direkt eingesetzt. Das Gemisch ist frei von organischen Verunreinigungen (NMR-spektroskopische Analyse), enthält aber herstellungsbedingt einen geringen Anteil (ca. 6 Gew.%) an anorganischen Salzen. Integration der anomeren Protonensignale im ^1H -NMR zeigt, dass die Charge

die Saccharose-6-, -6'- und -1'-carbonsäuresalze **18-20** im ungefähren Verhältnis 6:6:1 enthält.

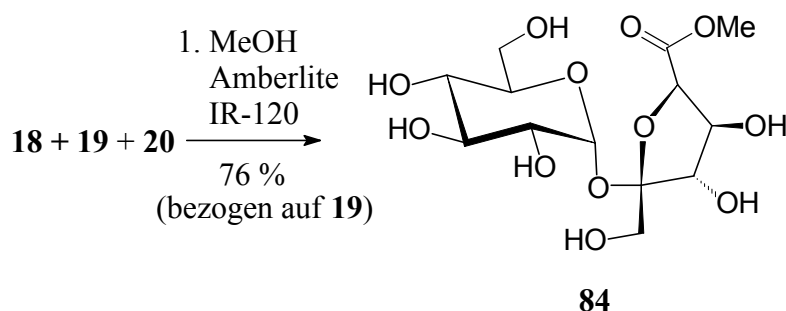


In Analogie zur Veresterung des Di-Natrium-salzes der Saccharose-6,6'-dicarbonsäure **22** sollte das Gemisch mit Methanol verestert werden, um die drei isomeren Saccharose-carbonsäuren als Methylester chromatographisch auftrennen zu können.

- (32) Zur Veresterung wird eine Suspension der Salze **18-20** in trockenem Methanol so lange mit saurem Ionentauscher versetzt, bis eine klare Lösung resultiert. Die dünnschichtchromatographische Verfolgung des Reaktionsverlaufes über 24 Stunden offenbart dabei die unerwartete Bildung eines komplexen Produktgemisches. Um dies verstehen zu können, wurde das Gemisch zur besseren Trennbarkeit unter Standardbedingungen peracetyliert. Bei der nachfolgenden säulenchromatographischen Auftrennung des acetylierten Reaktionsgemisches an Kieselgel können zwei Hauptprodukte, peracetylierter Saccharose-6'-carbonsäure-methylester **82** (83 % bezogen auf **19**) und peracetyliertes Methyl- β -D-fructopyranosid **83** (49 % bezogen auf **18**), isoliert werden. Alle anderen Fraktionen enthalten Gemische, deren NMR-Spektren keinen Hinweis auf die erwarteten charakteristischen Methylester-Signale geben. Offenbar ist nur das Saccharose-6'-carboxylat **19** unter den sauren Veresterungsbedingungen hinreichend stabil und kann daher zu **82** umgesetzt werden. Durch Hydrolyse der glycosidischen Bindung werden die Isomere **18** und **20** in Glucose- und Fructose-Einheiten aufgespalten, die dann verschiedene Nebenreaktionen eingehen können, wodurch das komplexe Produktspektrum zu erklären ist. So wird z.B. Fructose – die nur durch Spaltung des Saccharose-6-carboxylats **18** entstanden sein kann – durch Methanol glycosidiert, was durch die Isolierung von **83** belegt wird.



- (33) Unterwirft man das Rohprodukt der Veresterungsreaktion direkt einer säulenchromatographischen Trennung an Kieselgel, so ist es möglich, den Saccharose-6'-carbonsäure-methylester (**84**) in der akzeptablen Ausbeute von 76 % zu erhalten.



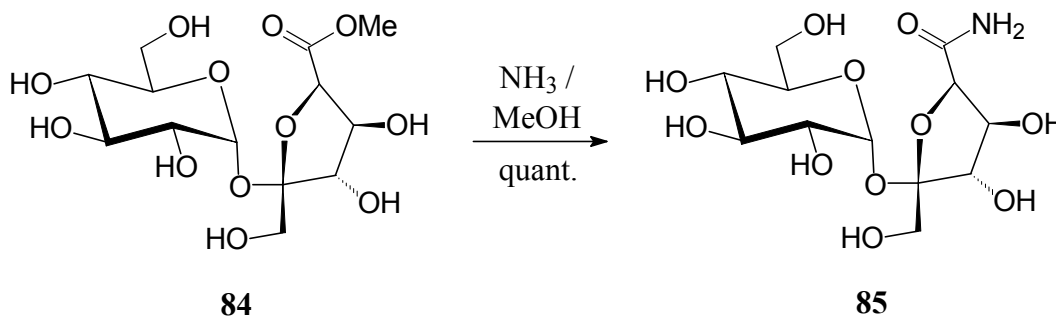
Wie im Fall des Saccharose-6,6'-dicarbonsäure-dimethylesters (**24**) gelingt es auch hier, in nur einer Stufe ein technisches Saccharose-Oxidationsprodukt in einen vielseitig verwendbaren Baustein **84** umzuwandeln, auf den das für **24** bereits ausgearbeitete Methodenarsenal zwanglos übertragbar sein sollte. Erstmals kann so ohne erheblichen Aufwand an der 6'-Position der Saccharose gezielt weiter modifiziert werden.

2.2.2 Amide der Saccharose-6'-carbonsäure: strukturell einzigartige Amphiphile

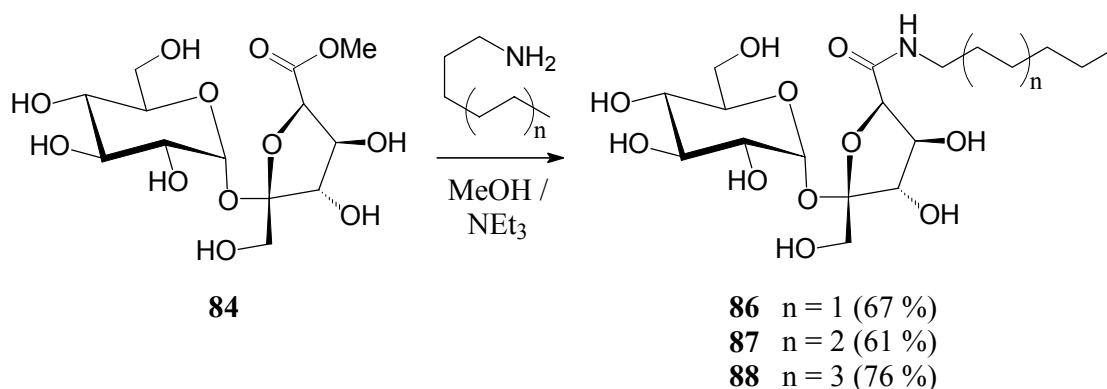
In Analogie zur Herstellung der Saccharose-6,6'-dicarbonsäurediamide **26-29** sollte die Amidierung des Saccharose-methylesters **84** mit langkettigen Alkylaminen zu oberflächenaktiven Amiden führen.

In einem orientierenden Versuch wurde **84** zunächst mit Ammoniak umgesetzt, um die Reaktivität der Methylester-Funktion auszutesten.

- (34) Die Amidierung des Methylesters **84** mit Ammoniak liefert in quantitativer Ausbeute das Saccharoseamid **85**. In der glatt verlaufenden Reaktion wird trockenes Ammoniakgas durch eine eisgekühlte Lösung des Methylesters in Methanol geleitet. Zur Aufarbeitung muss lediglich das Lösungsmittel entfernt werden, wobei analysenreines **85** als farbloses Pulver anfällt.



- (35) Verwendet man zur Amidierung von **84** anstatt Ammoniak langkettiges Hexyl-, Octyl- oder Decylamin in Methanol, so gelingt problemlos die Generierung der Amide **86-88**.
 (36)
 (37) Zur Erhöhung der Nucleophilie der *n*-Alkylamine, die im Überschuss vorliegen, werden katalytische Mengen Triethylamin benötigt. Die Aufarbeitung gestaltet sich äußerst einfach; durch Aufreinigung an Kieselgel entfernt man Reste an überschüssigem Amin und erhält die Amide **86-88** in 61-76prozentiger Ausbeute.



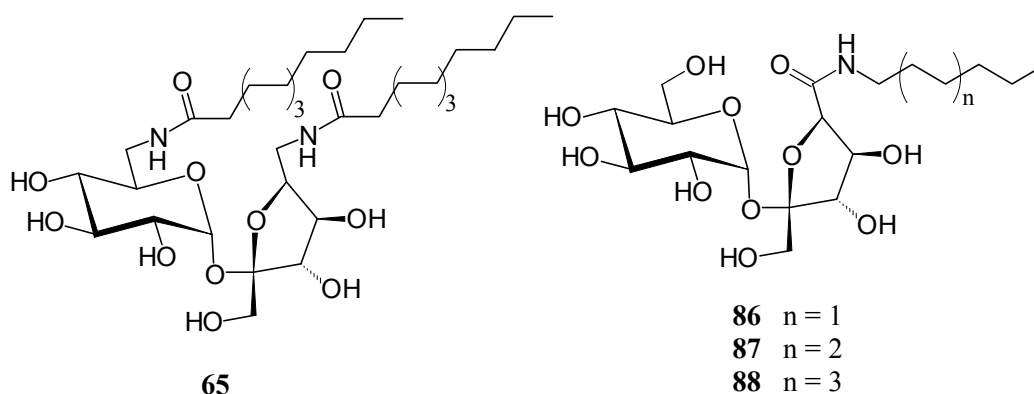
Mit der Bereitstellung der Amide **86-88** ist ein neuer Tensid-Typ etabliert, der zum einen interessante Eigenschaften verspricht, zum anderen durch die einfach gehaltenen Reaktionsschritte leicht aus Saccharose darstellbar ist.

Prinzipiell sollte sich **84** auch zur Umesterung mit Fettalkoholen eignen, wodurch amphiphile Saccharosemonoester herstellbar wären. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt aber auf amidverbrückten Kohlenhydraten, weshalb dieser Approach nicht weiter verfolgt wurde.

3 Tensidometrische Eigenschaften langkettiger Saccharoseamide

Grenzflächenaktive Substanzen auf Kohlenhydrat-Basis gewinnen immer mehr an Bedeutung, da sie hervorragende tensidometrische Eigenschaften mit hoher Umweltverträglichkeit vereinigen. Die Alkylpolyglucoside (APG's, **91**) können angesichts einer jährlichen Produktionsmenge von etwa 50 000 Tonnen als das bedeutendste Zuckertensid bezeichnet werden.^[144]

Die langkettigen, lipophilen Alkylketten sowie die hydrophile Saccharose-Kopfgruppe der bereitgestellten 6,6'-Didodecylamido-saccharose (**65**) und der Saccharose-6'-carbonsäureamide **86-88** sollten die strukturelle Voraussetzung für eine Anwendung als Netzmittel, Emulgator oder Tensid geben (Struktur-Funktions-Prinzip).^[145]



Ein Richtwert für die Quantifizierung anwendungstechnischer Eigenschaften von Tensiden ist der so genannte HLB-Wert (**hydrophilic-lipophilic-balance**). Durch Aufgliederung zwischen hydrophilem und lipophilem Molekulargewichtsanteil (M_h und M_l) lässt er eine grobe Abschätzung in Form einer willkürlichen Bewertungsskala mit den Werten 0-20 zu (Tab. 5).^[146]

Im Vergleich der für **65** und **86-88** berechneten HLB-Werte (Tab. 6) mit der Bewertungsskala werden ihre vielfältigen potenziellen Anwendungsbereiche erkennbar. Dabei muss aber beachtet werden, dass der HLB-Wert nur eine Richtgröße ist und die spezifischen Eigenschaften eines Tensids von mehreren Einflüssen abhängen.

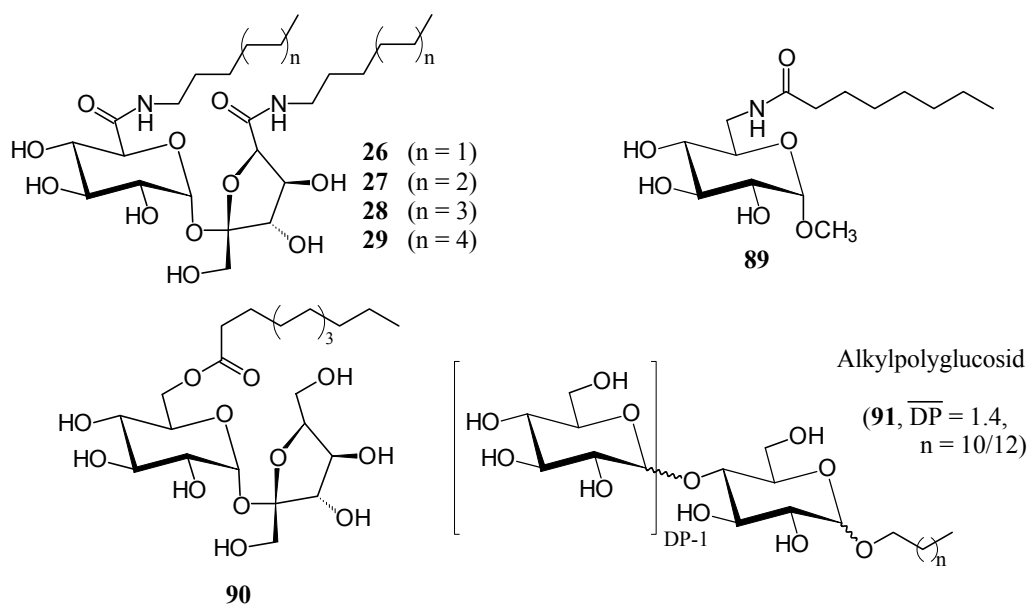
Tab. 5: HLB-Werte von Tensiden und ihre anwendungstechnischen Eigenschaften^[146]

HLB-Wert des Tensids	Verwendungszweck	
1.5 - 3	Antischaummittel	$HLB = 20 \left(1 - \frac{M_1}{M} \right)$
3 - 8	Wasser/Öl-Emulgator	
7 - 9	Netzmittel	
8 - 18	Öl/Wasser-Emulgator	$M_1 =$ molare Masse des lipophilen Molekülanteils
13 - 15	Waschaktive Stoffe	$M =$ molare Masse
12 - 18	Lösungsvermittler für wässrige Systeme	

(38) Die Bestimmung der tensidometrischen Parameter der Amide **65** und **86-88** in Wasser wurde nach der Wilhelmy-Plattenmethode durchgeführt. Auf diese Weise konnten für alle untersuchten Verbindungen die kritische Mizellbildungskonzentration *c.m.c.* und der minimale Wert der Grenzflächenspannung σ_{\min} erhalten werden (Tab. 6), der sehr aussagekräftig für die Eignung einer Verbindung als Tensid ist. Größenordnungsmäßig sollten effiziente Tenside einen σ_{\min} -Wert um die 30 mN/m aufweisen.

Tab. 6: Tensidometrische Parameter der Saccharoseamide **65** und **86-88** in Wasser (25 °C) und vergleichbare Daten ausgewählter Tenside

Verbindung	C-Kettenlänge	HLB-Wert	<i>c.m.c.</i> [mg/L]	σ_{\min} [mN/m]
65	12	11.27	18.74	34.70
86	6	16.1	7.81	57.73
87	8	15.2	0.80	53.05
88	10	14.3	85.59	45.84
89	8	13.8	11	32.2 ^[148]
90	12	14.1	239	37.4 ^[149]
91	12/14	---	25	30.4 ^[150]
H ₂ O	---	---	---	71.29



Für Diamid **65** wird mit einem σ_{\min} -Wert von 34.70 mN/m die effektivste Herabsetzung der Grenzflächenspannung gemessen, sie liegt im Bereich der chemisch vergleichbaren 6-Amido-glucose **89** (Tab. 6). Interessant erscheint eine Gegenüberstellung von **65** und **29**; bei gleicher Summenformel sind formal lediglich die Positionen der Amidfunktionen vertauscht. Den σ_{\min} -Wert des Saccharosedicarbonsäure-diamids **29** (Tab. 7) unterschreitet **65** deutlich. Den Ausschlag für diesen Befund liefert anscheinend die etwas günstigere Hydrophilie-Lipophilie-Balance von Diamid **65** (11.2) gegenüber **29** (10.4). Allerdings sind die σ -Angaben in Tabelle 7 keine Minimalwerte, da bei den entsprechenden Messungen keine kritische Mizellbildungskonzentration ermittelt werden konnte.

Tab. 7: Zum Vergleich mit den strukturell verwandten Saccharose-6,6'-dicarbonsäure-diamiden **26-29**^[78]

Verbindung	C-Kettenlänge	HLB-Wert	<i>c.m.c.</i> [%]	σ [mN/m]
26	6	13.6	0.16	30.70
27	8	12.3	0.98	26.48
28	10	11.3	0.06	23.34
29	12	10.4	0.084	43.76

Weiterhin zählen Dodecyldiamid **65** und die Dicarbonsäureamide **26-29** strukturell zu einer relativ jungen Klasse von Amphiphilen, den so genannten *Gemini*-Tensiden.^[147a] Diese kennzeichnen zwei hydrophile Kopfgruppen (Glucose- und Fructose-Einheit), die über einen Spacer (glycosidische Bindung) miteinander verbunden sind. An beiden Kopfgruppen befindet sich jeweils eine lipophile Alkyl-Kette. Aufgrund ihres spezifischen und ungewöhnlichen Eigenschaftsprofils wurden diese Tenside bereits aus Glucose hergestellt.^[147b-d] Hier konnten demgegenüber erstmals entsprechende Strukturen ausgehend von Saccharose aufgebaut werden.

Die *n*-Alkylkettenlänge der dargestellten Saccharoseamide **86-88** wurde zu kurz gewählt. Zwar lässt der HLB-Wert auf eine prinzipielle Eignung als Tensid schließen, die gemessenen σ_{\min} -Werte von 57.73 bis 45.84 mN/m sind dafür allerdings zu hoch. Ein klarer Trend zeichnet sich jedoch ab: mit zunehmender Länge der Alkylkette wird die Oberflächenspannung effektiver abgesenkt (Tab. 6).

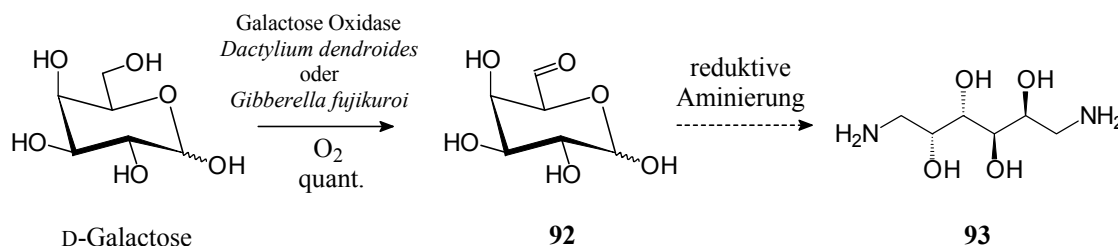
Durch die in dieser Arbeit entwickelte Methodik ist es aber nun möglich, bei Verwendung längerkettiger Alkylamine in einen technisch relevanteren Bereich vorzudringen. So sollte der σ_{\min} -Wert des strukturell verwandten, ebenfalls nur einfach funktionalisierten Saccharose-dodecylesters **90** leicht zu erreichen sein, auch die Grenzflächenaktivität der Alkylpolyglucoside **91** könnte durchaus erzielt werden. Erstrebenswert sind dabei Alkylkettenlängen, die einen mit den zweifach funktionalisierten Saccharose-6,6'-dicarbonsäure-diamiden **26-29** vergleichbaren HLB-Wert liefern. Diese Saccharose-Derivate erniedrigen die Grenzflächenspannung nämlich auf bis zu 23 mN/m (Tab. 7).

Im Gegensatz zur Darstellung des Saccharose-mono-dodecylats **90**, das im technischen Maßstab nur als Mischung mit höheren Substitutionsgraden zu realisieren ist, kann mit der neuen Methode selektiv monofunktionalisiert werden, was das Anwendungsniveau der so erhaltenen definierten Produkte zusätzlich erhöht.

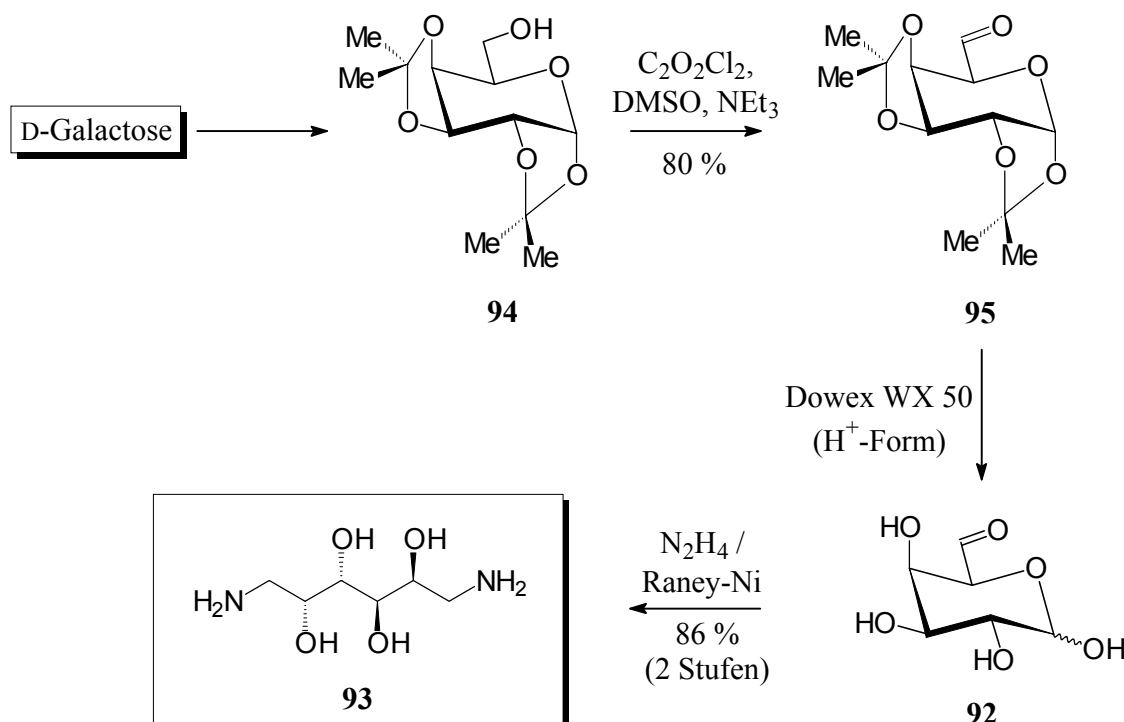
4 Hydroxyliertes Nylon 6.6 aus D-Galactose?

Neben der guten Verfügbarkeit und dem niedrigen Preis bietet sich D-Galactose vor allem durch ihre im Vergleich zur D-Glucose anders verlaufenden Einstiegsreaktionen an. Dies bietet beispiellose Möglichkeiten, D-Galactose in Polyamid-Monomere umzuwandeln.

Das Enzym Galactose-Oxidase, aus dem Bakterium *Dactylium dendroides*^[151] oder dem Pilz *Gibberella fujikuroi*^[152] isolierbar, oxidiert in Gegenwart von Sauerstoff die primäre Hydroxylgruppe von D-Galactose zur Hexodialdose **92**. Eine entsprechende Oxidase ist für Glucose nicht bekannt.^[153] Durch reduktive Aminierung der Hexodialdose **92** sollte das 1,6-Diamino-1,6-dideoxy-D-galactitol (**93**) – ein Tetrahydroxy-Derivat des Nylon 6.6-Bausteins Hexamethylendiamin – glatt zugänglich sein. Zwar existiert bereits eine sechsstufige Reaktionssequenz, um das Di-Hydrochlorid von **93** darzustellen, die Gesamtausbeute von weniger als einem Prozent ist jedoch völlig unakzeptabel.^[154]



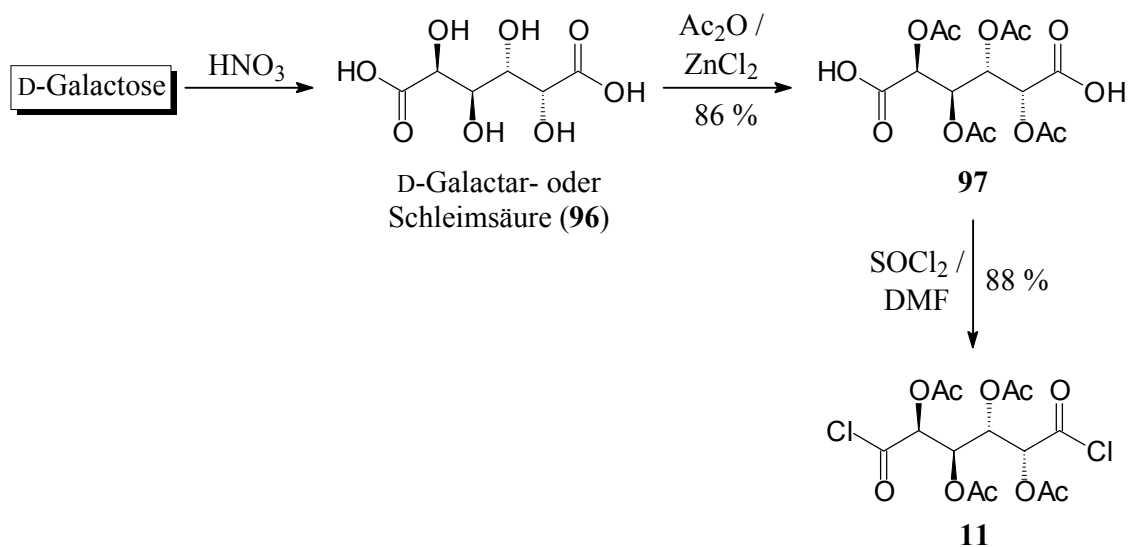
- Weil die Galactose-Oxidase nicht zur Verfügung stand bzw. keine Erfahrung mit enzymatischen Reaktionen vorhanden war, wurde die Hexodialdose **92** über einen präparativen Umweg dargestellt. Kommerzielle Diacetongalactose **94** wird durch Swern-Oxidation mit Oxalylchlorid und DMSO an der ungeschützten primären OH-Gruppe zum sirupösen Aldehyd **95** oxidiert.^[155] Die nachfolgende Entfernung der
- (39) Isopropyliden-Schutzgruppen gelingt durch vierstündiges Rühren einer wässrigen Lösung von **95** in Gegenwart von saurem Ionentauscher, die Hexodialdose **92** fällt als Sirup an, der ohne weiter Aufarbeitung der reduktiven Aminierung zugeführt werden
- (40) kann. Dabei erweist sich das System Hydrazinhydrat/Raney-Nickel als wirkungsvoll, denn mit einer Ausbeute von 86 % über zwei Stufen kann damit die angestrebte Darstellung des kristallinen Diamins **93** realisiert werden.



Durch Kombination der enzymatischen Galactose-Oxidation mit der reduktiven Aminierung der dabei erhaltenen Hexodialdose **92** ist so das Diamin **93** in nur zwei Stufen und nahezu quantitativer Ausbeute darstellbar. Da beide Reaktionsschritte Praktikabilitätskriterien für eine Übertragung in den technischen Maßstab genügen, ist diese Methodik hervorragend geeignet, D-Galactose in ein hydroxyliertes Hexamethyldiamin-Analogon zu überführen, und somit die Bedeutung von Galactose als nachwachsendem Rohstoff zu verbessern.

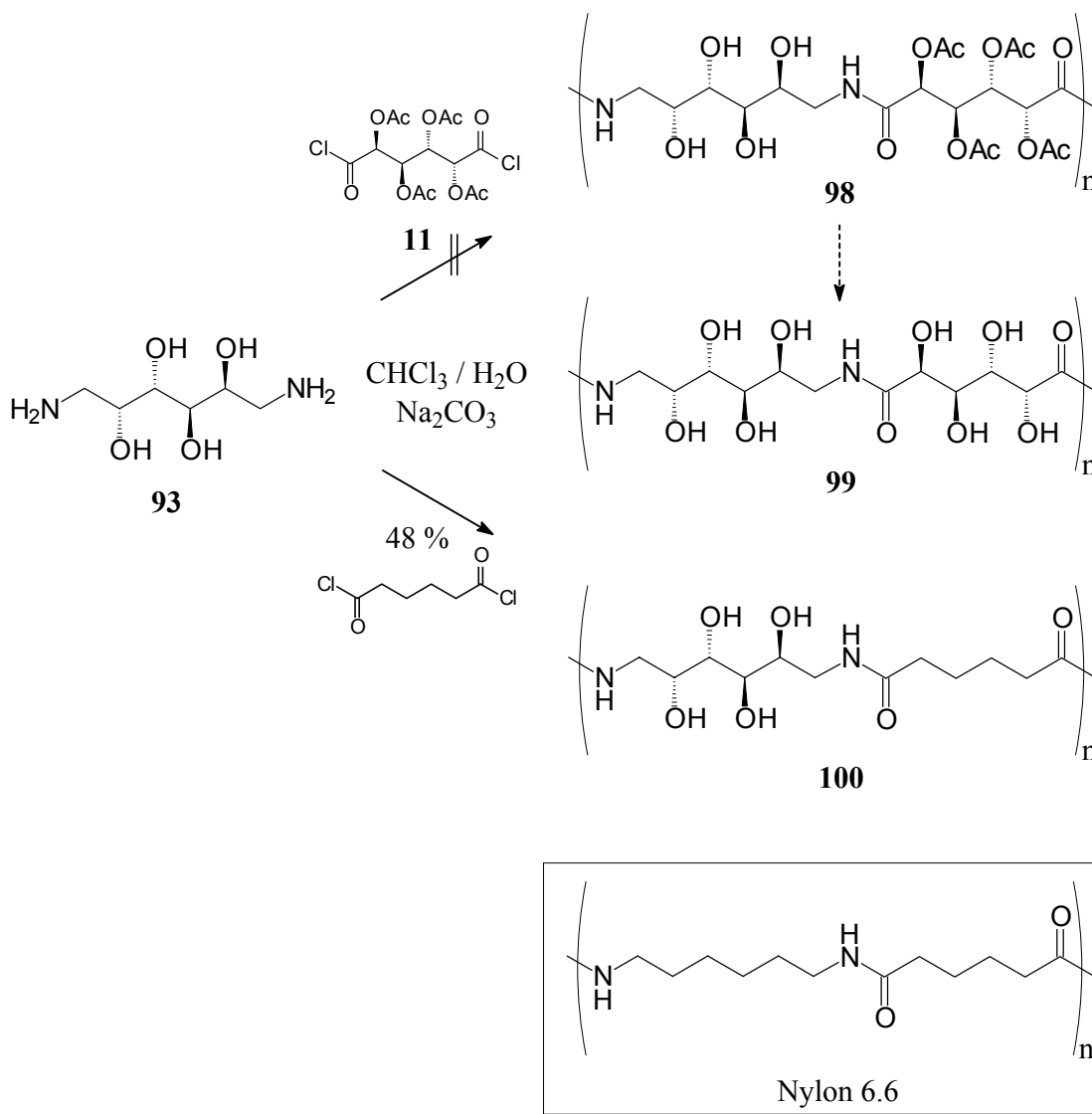
Auch die Oxidation der D-Galactose zur entsprechenden Aldarsäure **96** unterscheidet sich von der Glucose-Oxidation; bedingt durch die Galactose-Konfiguration erhält man bei der Salpetersäureoxidation die D-Galactar- oder Schleimsäure (**96**) nicht als Lacton oder Dilacton, sondern in offenkettiger Form, wodurch leicht Schutzgruppen einzuführen sind.

- (41) Acetylierung von Schleimsäure in siedendem Acetanhydrid (\rightarrow **97**) und anschließende
- (42) Umsetzung zum Säurechlorid **11** liefern einen Monomer-Baustein,^[156] der durch Polykondensation mit dem Galactose-diamin **93** und nach Abspaltung der Acetatschutzgruppen ein vollständig hydroxyliertes Nylon 6.6 liefern sollte (\rightarrow **98** \rightarrow **99**).



Die Wahl einer geeigneten Polykondensationstechnik für die Polyreaktion von **11** mit **93** wird dadurch eingeschränkt, dass Diamin **93** nur in Wasser löslich ist. Eine etablierte Methode zur Polykondensation von **11** in Dimethylacetamid^[37] wurde daher nicht weiter verfolgt. Erfolgversprechend war vielmehr eine Phasentransferpolykondensation nach Thiem,^[38] durch die **11** bereits in Polyamide eingebaut werden konnte.

Durch Verrühren einer Lösung von **11** in Chloroform mit einer wässrigen Lösung des Diamino-galactitols **93** kann allerdings kein Polyamid **98** isoliert werden. Auch durch Variation der Monomerkonzentration und der Reaktionsdauer wird nach dem Ausfällen mit Aceton lediglich nicht umgesetztes Edukt **11** zurückgewonnen. Anscheinend ist **11** nicht reaktiv genug für eine Umsetzung mit **93**. Als Ausweg aus dieser Situation bietet sich die Verwendung von Adipoylchlorid als Säurekomponente an. Bei der Phasentransferpolykondensation von **93** mit Adipoylchlorid fällt das Polyamid **100** direkt aus der Reaktionsmischung aus. Es wird nach Aufarbeitung in ungefähr 50proz. Ausbeute als farbloses Pulver erhalten, das bei 268 °C schmilzt; es ist unlöslich in sämtlichen polaren Lösungsmitteln wie z.B. Dimethylsulfoxid, *N*-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Dimethylacetamid und Wasser und kann daher auch NMR-spektroskopisch nicht untersucht werden. Die Bildung von **100** kann aber durch Infrarotspektroskopie zweifelsfrei bewiesen werden: die Carbonyl-Bande (Amid I) erscheint im IR-Spektrum bei 1646 cm⁻¹, die Valenzschwingung der N-H Bindung (Amid II) liegt bei 1560 cm⁻¹.



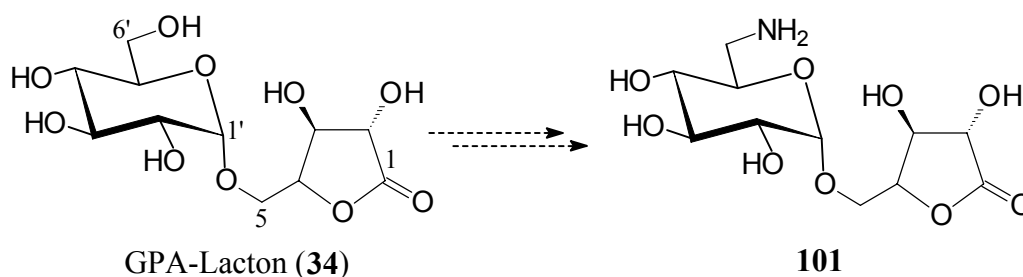
Mit der simplen zweistufigen Reaktionssequenz ist es ausgehend von der industriell zugänglichen D-Galactose erstmals möglich, Hexamethyldiamin ein hydroxyliertes Pendant **93** gegenüberzustellen. Die Eignung von **93**, Hexamethyldiamin für neue oder spezielle Anwendungsprofile in Polyamiden zu ersetzen, wird durch die Darstellung des teilweise hydroxylierten Nylon 6.6 **100** in überzeugender Weise bestätigt.

5 Von Isomaltulose zu einem stereoregulären Polyamid

Die enzymatische Transglucosidierung von Saccharose zur Isomaltulose (**16**→**31**) und anschließende oxidative Kettenverkürzung zum Glucopyranosyl-arabinonsäure-lacton (GPA-Lacton, **34**) ist, wie einleitend beschrieben, eine effiziente Einstiegssequenz zur Modifizierung von Saccharose. So kann z.B. das Lacton **34** glatt mit Aminen zu Amiden umgesetzt werden, was bereits zur Darstellung potenzieller Tenside ausgenutzt wurde.^[94] Daher sollte die Substitution der primären Glucosyl-6'-OH in **34** durch eine Aminofunktion ein Monomer **101** liefern, das sowohl eine Amino- als auch eine reaktive Carbonsäurefunktion in sich vereint und somit bei einer Polyreaktion mit sich selbst Polyamide vom Perlon-Typ bildet.

5.1 Darstellung des Monomer-Bausteins

Zur Einführung einer Aminofunktion in das GPA-Lacton (**34**) kann die selbe Methodik angewandt werden, die schon erfolgreich zur selektiven Aminierung der Saccharose genutzt wurde: *via* Halogenierung in 6'-Position, Azidolyse und anschließender katalytischer Hydrierung sollte das gewünschte 6'-Amino-GPA-Lacton **101** zwanglos darstellbar sein.



Zunächst wurde ausgehend von Isomaltulose (**31**) in zwei Stufen und 60proz. Ausbeute das GPA-Lacton (**34**) nach Lichtenthaler^[94] hergestellt.

5.1.1 Zugang zum 6'-Azido-GPA-Lacton via Halogenierung

Prinzipiell sollte die Bromierung des GPA-Lactons (**34**) effektiver ablaufen als bei (44) Saccharose, da in **34** lediglich eine primäre Hydroxylgruppe vorliegt. Tatsächlich liefert die Bromierung mit Triphenylphosphin/Tetrabromkohlenstoff in Pyridin das 6'-Brom-

5.1.2 Direkter Zugang zum 6'-Azido-GPA-Lacton?

Um den zweistufigen Zugang zum 6'-Azido-GPA-Lacton **104** zu optimieren, wurde versucht, eine direkte Umwandlung im Sinne einer Eintopf-Reaktion zu realisieren.

Es ist bekannt, dass das System aus Triphenylphosphin und Tetrabromkohlenstoff nicht nur in Pyridin, sondern auch in Dimethylformamid ein wirksames Bromierungsreagenz ist. Als Base wird dabei ein Moläquivalent Imidazol zugegeben.^[157] Auf diese Weise kann nach erfolgter Bromierung direkt die Azidolyse erfolgen, für die Dimethylformamid als polares aprotisches Lösungsmittel ideal ist. Es zeigt sich allerdings, dass das GPA-Lacton (**34**) unter diesen Bedingungen nicht zum Bromid **102** reagiert. Dünnschichtchromatographische Verfolgung des Reaktionsverlaufes liefert keinerlei Hinweis auf eine Umsetzung, das Edukt liegt unverändert vor. Auch verlängerte Reaktionszeiten und erneute Zugabe an Bromierungsreagenz und Imidazol beeinflussen den Vorgang nicht positiv.

Methyl- α -D-glucosid kann mit *N*-Bromsuccinimid und Triphenylphosphin in trockenem Dimethylformamid *in situ* in die entsprechende 6-Brom-Verbindung übergeführt werden, die durch anschließende Zugabe von Natriumazid zum 6-Azido-methylglucosid substituiert wird.^[158] Auch Übertragung dieser Reaktionsbedingungen auf **34** führt zu keinem befriedigendem Ergebnis: bereits die Bildung des 6'-Brom-GPA-Lactons **102** kann dünnschichtchromatographisch nicht nachgewiesen werden. Auch längeres Erwärmen und Zugabe von überschüssigem Bromierungsreagenz führen nicht zum gewünschten Erfolg.

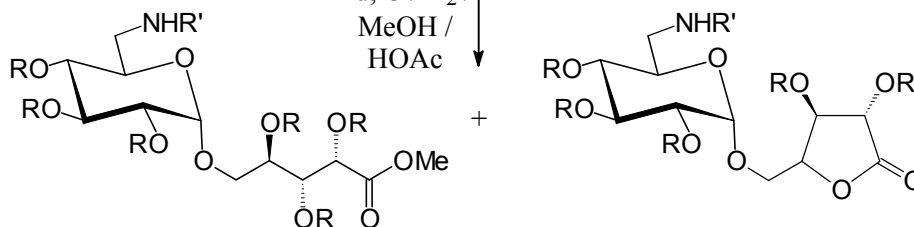
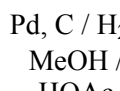
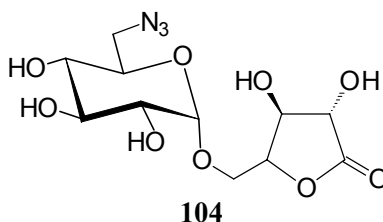
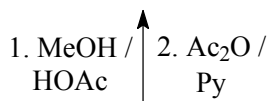
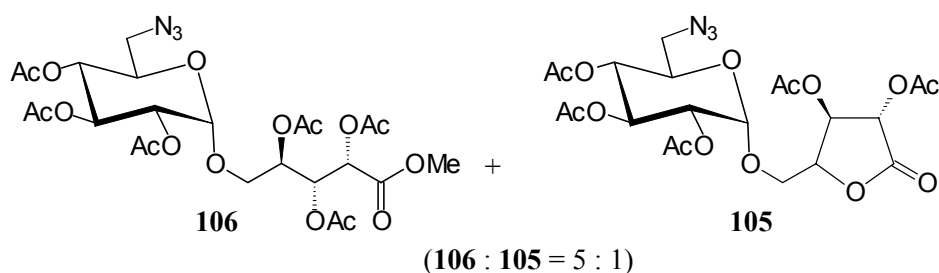
Offensichtlich ist eine Eintopf-Reaktion des GPA-Lactons (**34**) zum Azid **102**, zumindest unter den untersuchten Reaktionsbedingungen, nicht zu verwirklichen, da in beiden Fällen der einleitende Bromierungsschritt versagt.

5.1.3 Hydrierung des 6'-Azido-GPA-Lactons

Um die Aminofunktion zu generieren, sollte eine Lösung des 6'-Azido-GPA-Lacton **104** mit Palladium auf Aktivkohle hydriert werden. Als unerwünschte Nebenreaktion kann dabei die spontane Polykondensation des gebildeten Monomers **101** auftreten. Um dies zu unterdrücken, wurde unter Zugabe von äquimolaren Mengen Essigsäure hydriert, wodurch das entstehende Amin in sein unreaktives Ammoniumsalz übergeführt wird.

Um zu überprüfen, ob sich die glycosidische Bindung des Azids **104** unter den sauren

(48) Hydrierungsbedingungen überhaupt stabil verhält, wurde in einem orientierenden Versuch eine methanolische Lösung von **104** hergestellt und mit Essigsäure angesäuert. Dabei zeigt sich ein interessanter Befund: Bereits nach wenigen Minuten sind im DC zwei Substanzflecken zu erkennen, die **104** und einer unbekanntem, langsamer laufenden Verbindung zuzuordnen sind. Da eine Referenzprobe des Azids **104** in mit Essigsäure angesäuertem Wasser unverändert bleibt, kann es sich nicht um Hydrolyse der glycosidischen Bindung handeln. Nach etwa fünf Stunden ändert sich die Intensität der Substanzflecken im DC nicht mehr. Mit dem Ziel, die unbekannte Verbindung zu isolieren und zu charakterisieren, wird die methanolische Lösung eingedampft und der Rückstand mit Acetanhydrid in Pyridin peracetyliert. Im Anschluss an die chromatographische Aufreinigung ergaben sich im NMR-Spektrum zwei Signalsätze im ungefähren Intensitätsverhältnis 5:1, die Methyl-5-*O*-(2,3,4-tri-*O*-acetyl-6-azido-6-desoxy- α -D-glucopyranosyl)-2,3,4-tri-*O*-acetyl-D-arabinonat (**106**) und Pentaacetyl-6'-azido-GPA-Lacton **105** zugeordnet werden können.



Offensichtlich wird der Carbonyl-Kohlenstoff von **104** durch das Lösungsmittel Methanol unter Bildung eines Arabinonsäure-methylesters nucleophil angegriffen, der durch die Peracetylierung als **106** fixiert wird.

- (49) Bestätigt wird die Ringöffnung des Lactons weiterhin durch die Hydrierung des Azids **104** in Methanol/Essigsäure mit Palladium auf Aktivkohle. Zur Strukturaufklärung des Hydrierungsprodukts filtrierte man den Katalysator ab, engte das Lösungsmittel ein und peracetylierte unter Standardbedingungen. Das Rohprodukt der Acetylierung zeigt zwei Substanzflecken im ungefähren Verhältnis 5:1. Bei der nachfolgenden chromatographischen Trennung konnte allerdings nur der intensive, schneller laufende Fleck isoliert werden, der als peracetylierter 6'-Acetamido-methylester **109** identifiziert wird. Der schwächere Substanzfleck, der nicht isoliert werden konnte, stammt höchst wahrscheinlich vom peracetylierten 6'-Amino-GPA-Lacton **110**.

Bilanziert man die Ergebnisse aus Vor- und Hydrierungsversuch kommt man zu folgendem Fazit: Bei der Hydrierung des GPA-Azids **104** in Methanol/Essigsäure wird nicht ausschließlich das 6'-Amino-GPA-Lacton **108**, sondern auch das Methyl-6'-aminoglucopyranosyl-arabinonat **107** in einer 1:5 Mischung gebildet. Für eine Polyreaktion ist das aber unerheblich, da in beiden Monomeren **107** und **108** eine Ester-Gruppe vorliegt, die die für eine Amidierung erforderliche Reaktivität besitzen sollte.

5.2 Herstellung eines stereoregulären Polyamids auf Isomaltulose Basis

Die bisher im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Polyamide, z.B. auf Basis von Saccharose-6,6'-diaminen, sind aus zwei Monomereinheiten aufgebaut und gehören damit zum AABB- oder Nylon-Typ. Weist die Monomereinheit sowohl eine Amino- als auch eine Carbonsäurefunktion auf ("Aminosäure"), so spricht man bei dem resultierenden Polyamid vom AB- oder Perlon-Typ. Das aus **34** gewonnene Methylester/Lacton-Monomerengemisch **107/108** gehört zu dieser Klasse. Bei der Polyreaktion können die einzelnen Monomer-Bausteine nur dann miteinander reagieren, wenn sie in einer ganz bestimmten Orientierung, der so genannten *Kopf-Schwanz*-Anordnung, zueinander stehen. Das Ergebnis ist immer ein regio- und stereoreguläres (*isotaktisches*) Polyamid, unabhängig von der Konfiguration und Symmetrie des Monomeren.^[159]

Für die Polyreaktion ergibt sich aus der Tatsache, dass ein Gemisch aus **107** und **108** eingesetzt wird, eine weitere Besonderheit. Es handelt sich um eine Kombination aus Polykondensation des Methylesters **107** und einer ringöffnenden Polymerisation des Lactons **108**. In den Hydrierversuchen wurde die Dominanz des Methylesters **107** im Monomergemisch nachgewiesen, wodurch im Folgenden nur noch von Polykondensation gesprochen wird.

Zur Darstellung des stereoregulären Polyamids wurde eine Lösungspolykondensation in Methanol angewendet. Diese Methode hat sich bereits zur Kondensation von Methylestern und Lactonen der D-Glucarsäure mit aliphatischen Diaminen als äußerst zweckmäßig erwiesen.^[31-35]

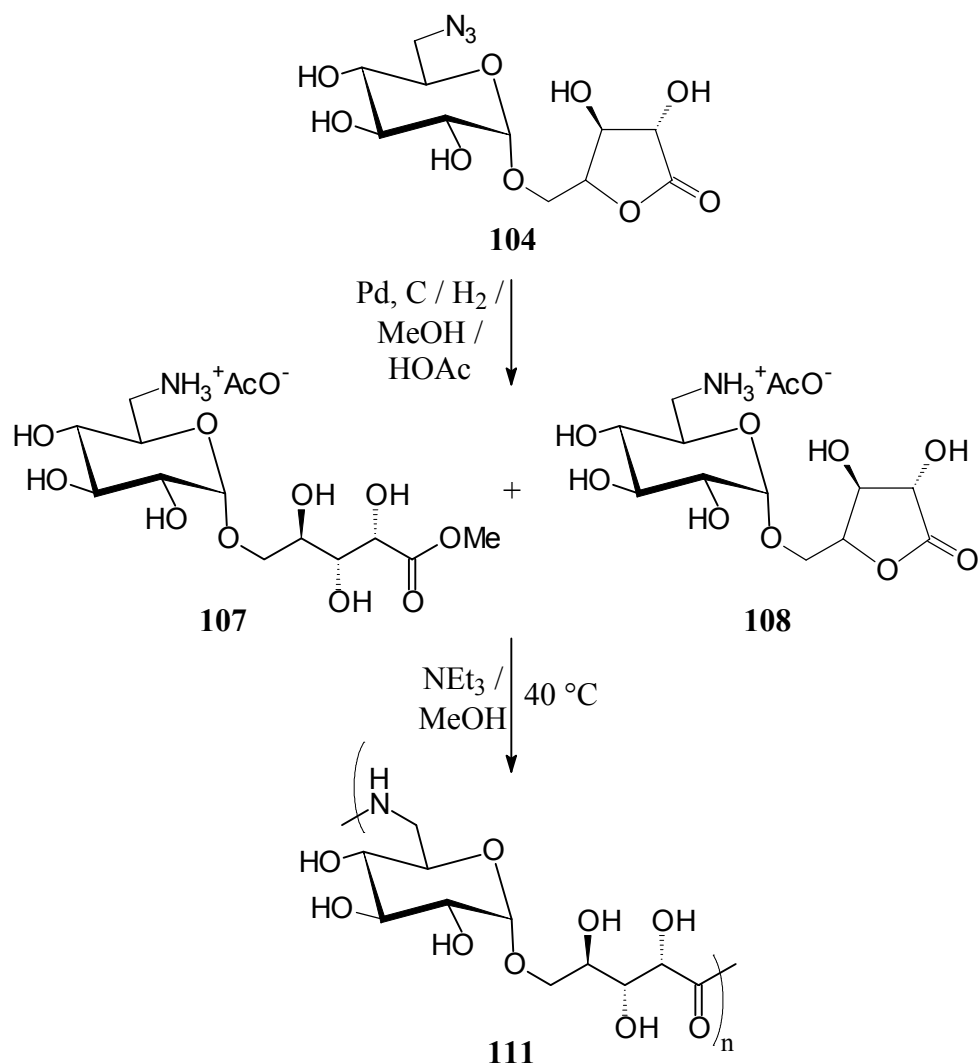
- (50) Dazu wird zunächst das Monomergemisch **107/108** durch Hydrieren des Azids **104** in essigsäurehaltigem Methanol mit Palladium auf Aktivkohle hergestellt. Nach vollständiger Hydrierung wird der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel eingedampft. Der Rückstand wird ohne Isolierung des Hydrierprodukts erneut in Methanol gelöst, wobei verschiedene Monomer-Konzentrationen eingestellt werden, um deren Einfluss auf das Molekulargewicht des resultierenden Polyamids **111** zu studieren. Die Lösungspolykondensation wird durch Freisetzen der als Ammoniumsalz vorliegenden Aminofunktion mit Triethylamin initiiert und durch Rühren bei 40 °C weitergeführt. Das Polyamid wird durch Ausfällen mit überschüssigem Aceton als farbloses Pulver isoliert.

Die Ergebnisse der Polykondensationsversuche sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tab. 8: Ergebnisse der Polykondensation des Monomergemisches **107/108** in Methanol bei 40 °C

	$c(\mathbf{107/108})$ [mol/L]	n^*	M_n	Ausbeute [%]
(50a)	0.1	7	2165	57
(50b)	0.2	14	3402	79
(50c)	0.3	18	5567	81

* Zur Bestimmung des Polymerisationsgrads n siehe Kapitel 5.2.1.



Deutlich zeichnet sich der Einfluss der Monomerenkonzentration auf die Kettenlänge ab. Offensichtlich können die Ketten in einer konzentrierteren Lösung besser wachsen, da die Wahrscheinlichkeit, ein weiteres Monomer zu treffen und mit diesem zu reagieren, steigt. Allerdings muss vermieden werden, die Lösung zu stark zu konzentrieren, da die Polyamide sonst unlöslich werden, ausfallen und somit nicht weiter wachsen können.

Die Verbesserung der auf Azid **104** bezogenen Ausbeute mit steigender Monomerenkonzentration deutet ebenfalls darauf hin, dass die Monomere in konzentrierter Lösung besser miteinander reagieren können.

Das beste Ergebnis wurde bei einer Monomerkonzentration von 0.3 mol/L mit einem für diese Polykondensationstechnik ausgezeichnetem Polymerisationsgrad von $n = 18$ und einer 81proz. Ausbeute erzielt.

5.2.1 Charakterisierung des stereoregulären Polyamids aus Isomaltulose

Die Bestimmung des Zahlenmittels des Molekulargewichts M_n von **111** erfolgte über eine NMR-spektroskopische Endgruppenanalyse. Als Voraussetzung für diese Methode muss die Zahl und die Art der Endgruppen in einer Kette bekannt sein.^[160] Durch die angewandte Polykondensationstechnik und das verwendete Monomergemisch ist eine lineare Struktur der Polyamidketten in **111**, die als terminale Gruppe immer eine 6'-Amino-glucose-Einheit aufweisen, eindeutig vorgegeben.

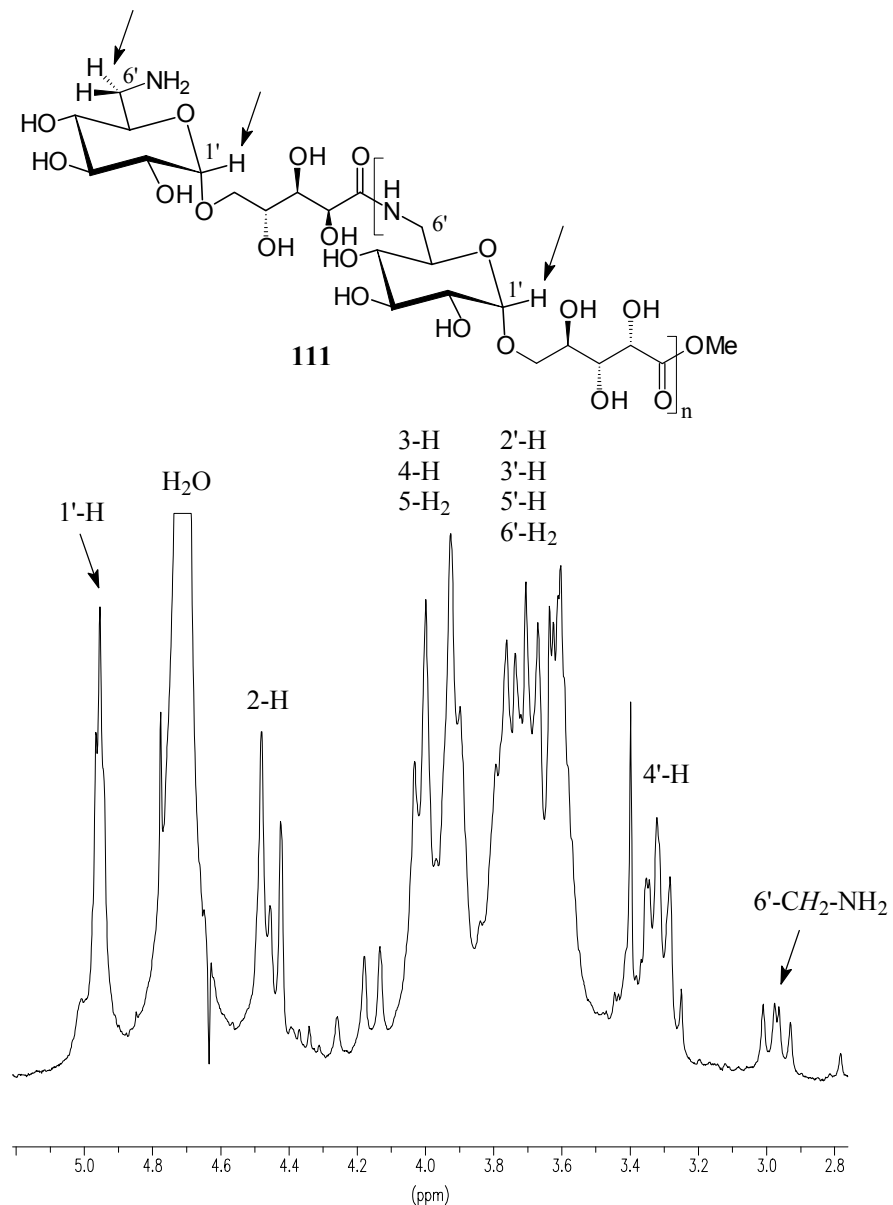


Abb. 5: Protonenspektrum (300 MHz) des Polyamids **111** in D₂O. Die charakteristischen Signale zur Bestimmung von n und M_n sind durch Pfeile gekennzeichnet.

Durch Verhältnisbildung der $^1\text{H-NMR}$ Signalintensitäten der terminalen $6'\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ Gruppe und der anomeren Protonen ($1'\text{-H}$) wurde der Polymerisationsgrad n bestimmt. Dieser und das Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n werden nach folgenden Formeln errechnet:

$$n = \frac{2 \cdot I(1'\text{-H})}{I(6'\text{-CH}_2\text{-NH}_2)} \quad I = \text{Signalintensität im } ^1\text{H-NMR}$$

$$M_n = n \cdot \text{molare Masse der Repetiereinheit (309.27 g/mol)}$$

Bei der spektroskopischen Bestimmung von M_n werden im Gegensatz zu M_n -Werten, die durch andere Methoden, z.B. Gelpermeationschromatographie (GPC), ermittelt werden, auch die Anteile mit sehr geringem Molekulargewicht erfasst, wodurch das Molekulargewicht im Vergleich niedriger ausfällt^[161] – um so eindrucksvoller erscheinen daher der erzielte Polymerisationsgrad $n = 18$ und das Molekulargewicht M_n von etwa 5600.

Das IR-Spektrum von **111** weist die charakteristische Amid-Doppelbande bei 1653 cm^{-1} und 1558 cm^{-1} auf. Sowohl die symmetrische als auch die unsymmetrische N-H Valenzschwingung der freien Amino-Endgruppen werden von der sehr breiten und intensiven O-H Valenzschwingung vollständig überlagert und können daher nicht erkannt werden.

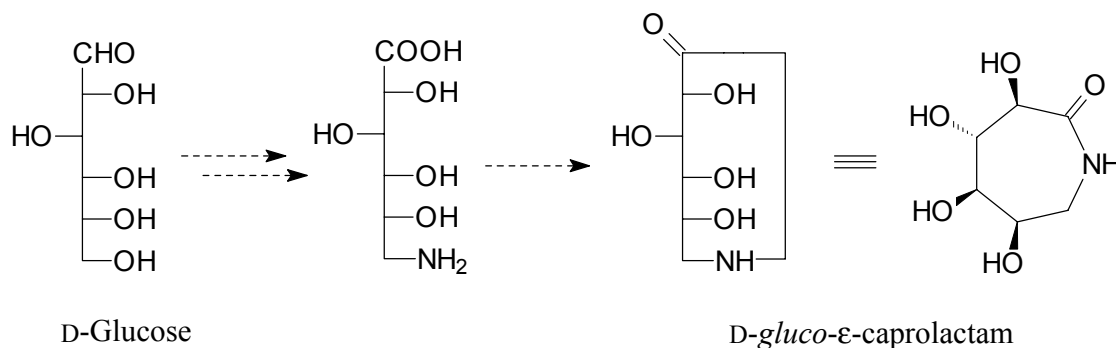
Mit der Darstellung des Monomerenmischungs **107/108** konnten, ausgehend von dem großtechnisch zugänglichen Disaccharid Isomaltulose (**28**), erstmals Aminosäure-Derivate realisiert werden. Durch Optimierung einer Polykondensationstechnik für das neuartige Monomerenmischungs konnte Polyamid **111** hergestellt werden. Der hohe Polymerisationsgrad $n = 18$ ($M_n \approx 5600$) in Kombination mit der durch die freien Hydroxylgruppen bedingten Hydrophilie prädestinieren das Perlon-Analogon **111** für eine Vielzahl potenzieller Anwendungen. Der Hauptvorteil von **111** liegt aber in seiner Stereoregularität (*Isotaktizität*), die sonst nur in natürlichen Polymeren, wie Polypeptiden oder Polysacchariden, zu finden ist. Denkbar sind für **111** daher vor allem Anwendungen, in denen es von Interesse ist und Vorteile bringt, wenn natürliche Strukturen durch synthetische ersetzt werden, etwa im medizinischen Bereich oder als chirales Auxiliar.

6 Tetrahydroxy- ϵ -caprolactam aus D-Glucose

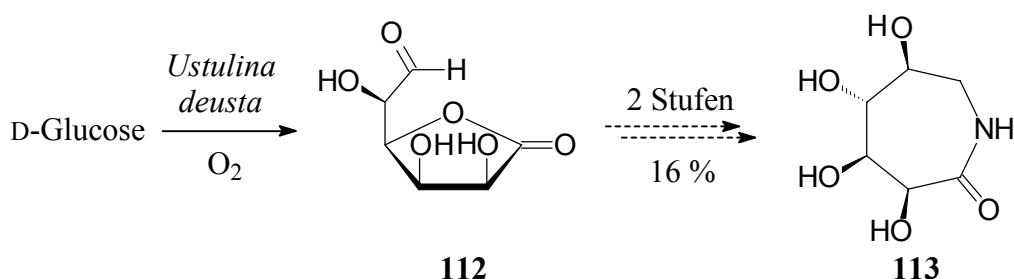
Angeregt durch die große Bedeutung von ϵ -Caprolactam und dem daraus gewonnenen Perlon wurde ein effizienter Zugang zu einem Tetrahydroxy-Derivat des Caprolactams angestrebt. Ein derartiges Monomer wäre von entscheidendem Interesse: Durch Polymerisation könnte ein vollständig hydroxyliertes Nylon 6 hergestellt werden. Aus diesem Grund wurde versucht, solch ein Monomer zu realisieren, wobei im Hinblick auf eine eventuelle industrielle Nutzung gesteigerter Wert auf praktikable und schutzgruppenfreie Reaktionsschritte gelegt wurde.

6.1 Überlegungen zur Darstellung

Einfache Hexosen, allen voran die billige D-Glucose, sollten als leicht derivatisierbare C-6 Bausteine ideale Ausgangsverbindungen für die anvisierte Überführung in ein hydroxyliertes ϵ -Caprolactam sein. Wie eingangs erwähnt, sind in der Literatur bereits Lactame mehrerer 6-Amino-aldonsäuren beschrieben worden. Sie sind aber nur über vielstufige Reaktionssequenzen und in schlechten Ausbeuten darstellbar. Folglich genügen sie nicht den Kriterien, die potenzielle Polyamid-Monomere erfüllen sollten.



Praktikabler im Hinblick auf eine effiziente Darstellung solcher Zucker-Lactame scheint daher zu sein, von D-Glucuronsäure- γ -lacton (**112**) auszugehen, das durch enzymatische^[162] oder katalytische^[73] Oxidation von D-Glucose im industriellen Maßstab zugänglich ist. Die Aldehydgruppe in **112** kann durch Standardverfahren leicht in ein Amin umgewandelt werden. So gelang es Weidmann^[163] **112** in nur zwei Stufen, d.h. Oximierung und katalytische Reduktion, in das L-gulono-Lactam **113** überzuführen, allerdings in nur 16proz. Gesamtausbeute.



Eine Optimierung dieses Verfahrens wurde als sehr aussichtsreich erachtet und daher weiter untersucht.

6.2 Darstellung des 6-Amino-6-desoxy-L-gulonsäure-lactams

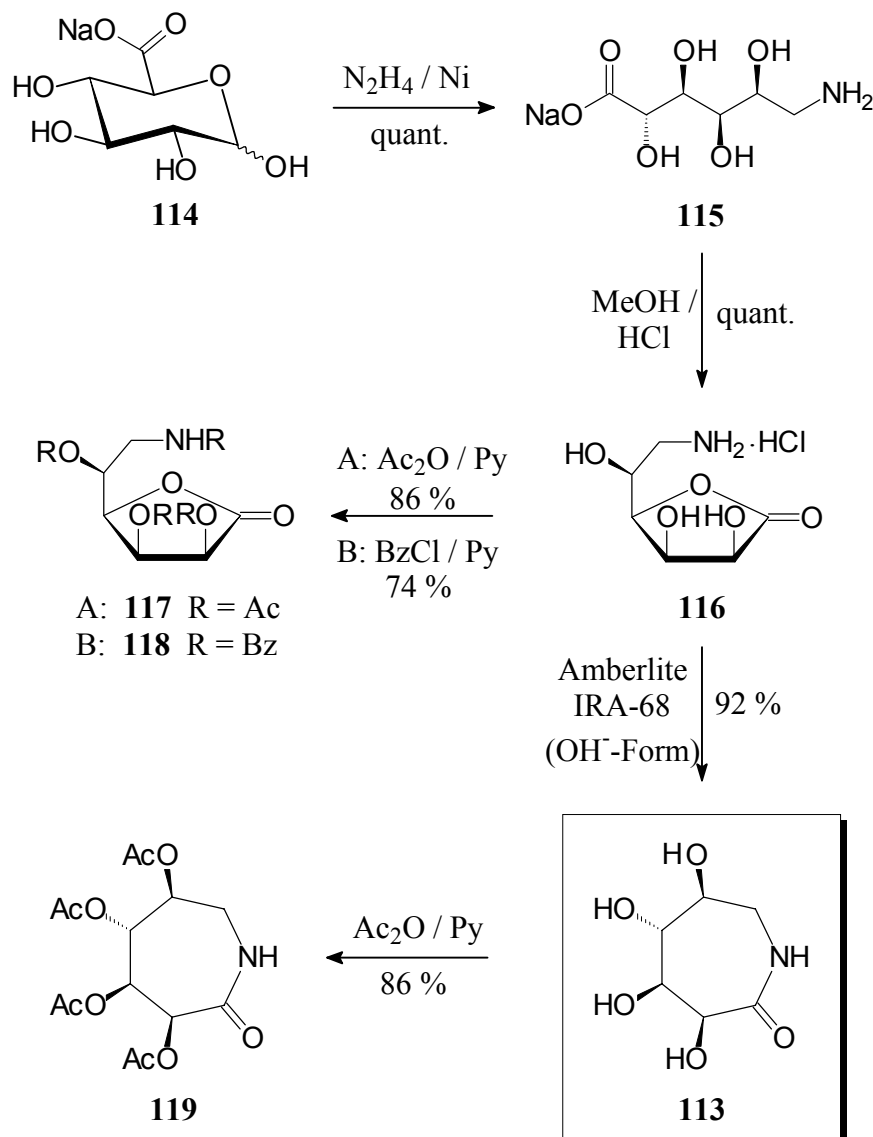
- (51) Kommerzielle D-Glucuronsäure in Form ihres Natriumsalzes **114** wird im System Hydrazinhydrat/Raney-Nickel reduktiv aminiert. Auf externe Wasserstoffzufuhr kann bei dieser Variante verzichtet werden. Hydrazinhydrat zerfällt am Nickel-Kontakt nach $3\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow 2\text{NH}_3 + 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ zu Ammoniak, Stickstoff und Wasserstoff,^[164] der so *in situ* generiert wird. Auf diese Weise erhält man quantitativ das Amin **115** als gelblichen Hartschaum. Es ist zu beachten, dass durch die Reduktion der Carbonylgruppe die *D-gluco* Konfiguration von **114** in eine *L-gulo* bei **115** vertauscht wird.

Glucuronsäure- γ -lacton (**112**) kann nicht als Edukt verwendet werden. Das Lacton würde unter den basischen Bedingungen der reduktiven Aminierung durch Hydrazinhydrat bzw. freigesetzten Ammoniak zum Hydrazid bzw. Amid geöffnet werden. Schutz vor dieser Nebenreaktion bietet das unreaktivere Carboxylat **115**, das sich solch einem Angriff gegenüber unreaktiv verhält.

- (52) Ebenfalls quantitativ verläuft die Lactonisierung von **115** zum hygroskopischen Hydrochlorid **116** in methanolischer Salzsäure unter Rückflussbedingungen. Dabei wird intermediär ein Methylester gebildet, der allerdings nicht zum Lactam weiterreagieren kann, da die Aminofunktion als Ammoniumsalz geschützt ist. Statt dessen lagert er sich
- (53) in das thermodynamisch stabilere Lacton **116** um, was durch Acetylierung und
- (54) Benzoylierung des Rohprodukts von **116** bewiesen ist. Peracetat **117** und Perbenzoat **118** werden kristallin in 86proz. bzw. 74proz. Ausbeute erhalten.

Die geschützten Lactone **117** und **118** dienen nicht nur der Strukturaufklärung, sie können nach Deblockierung als neuartige Synthesebausteine für Aminozucker Verwendung finden.

- (55) Arbeitet man das Rohprodukt der Lactonisierung (\rightarrow **116**) aber direkt durch Elution einer wässrigen Lösung über eine Ionenaustauschersäule mit schwach basischem Ionentauscher (Amberlite IR-68, OH⁻-Form) auf, so isoliert man in 92proz. Ausbeute das kristalline Lactam **113**. Durch Freisetzen der bisher als Hydrochlorid vorliegenden 6-Amino-Funktion erfolgt spontan die intramolekulare Cyclisierung zur angestrebten
- (56) Zielverbindung **113**. Zur Bestätigung der vorliegenden Struktur wurde **113** unter Standardbedingungen zum Tetraacetyl-caprolactam **119** acetyliert.



Mit dieser simplen und präparativ einfachen Reaktionsfolge, die durchaus im 50 g Maßstab durchgeführt werden kann, gelingt es in nur zwei Stufen von D-Glucuronsäure (**114**) zum ϵ -L-Gulonolactam (**113**) zu gelangen. Mit einer eklatanten Verbesserung der

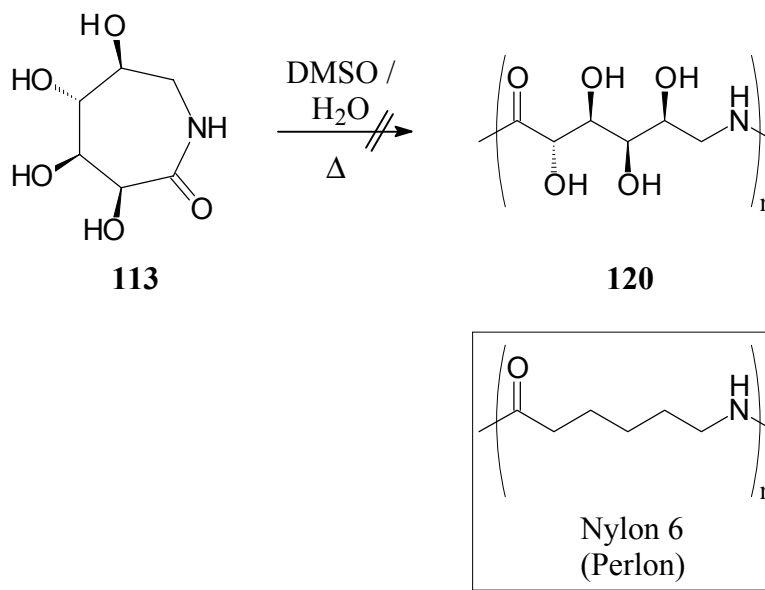
Gesamtausbeute gegenüber dem literaturbekannten Verfahren^[163] (16→92 %) stellt die neu entwickelte Methode den besten Zugang zu einem Tetrahydroxy-Derivat von ϵ -Caprolactam dar.

6.3 Zur Polymerisation des hydroxylierten Lactams

Die Polymerisation von Lactamen erfolgt üblicherweise durch anionische Polymerisation,^[165] die durch Natrium oder Alkali- bzw. Erdalkali-hydroxide ausgelöst wird. Dabei wird *in situ* ein Lactam-Anion gebildet, das die Kettenreaktion initiiert. Aufgrund der freien Hydroxylgruppen in **113**, die acider sind als das Amid-Proton, wurde diese Methode für Lactam **113** nicht weiter verfolgt, zu viele Nebenreaktionen wären denkbar. Für die weniger verbreitete kationische Polymerisation von Lactamen bestehen ebenfalls Einschränkungen; gängige Initiatoren führen nur zu geringen Umsätzen und Polymerisationsgraden.^[166]

Dagegen ist die sogenannte hydrolytische Polymerisation technisch außerordentlich bedeutsam. Sie wird chargenweise mit einer 80-90proz. wässrigen Lactamlösung in einem Autoklaven durchgeführt. Ein Zusatz von Essigsäure sorgt dafür, dass geringe Mengen Lactam zu der entsprechenden Aminosäure hydrolysieren, deren Säure- und Aminofunktion dann die Polymerisation des Lactams auslösen.^[167]

Theoretisch sollte ϵ -L-Gulonolactam **113** ein günstiges Edukt für die Polymerisation nach dem hydrolytischen Mechanismus sein, denn es hydrolysiert im Vergleich zu anderen Homologen besonders schnell in Wasser.^[168] Daher wurden Lösungen von **113** in DMSO (20 Gew.%) mit etwas Wasser versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, damit teilweise Hydrolyse zur 6-Amino-L-gulonsäure (entsprechende Säure zum Salz **115**) eintritt. Bei dem anschließenden Erhitzen der Lösungen unter Schutzgasatmosphäre auf Temperaturen von 170, 180, 190 und 200 °C sollte die durch das Hydrolysat initiierte Polymerisation zum hydroxylierten Nylon 6 **120** stattfinden. Es konnte allerdings in allen Fällen nur ein thermischer Abbau des Monomeren zu einer teerartigen Masse beobachtet werden.



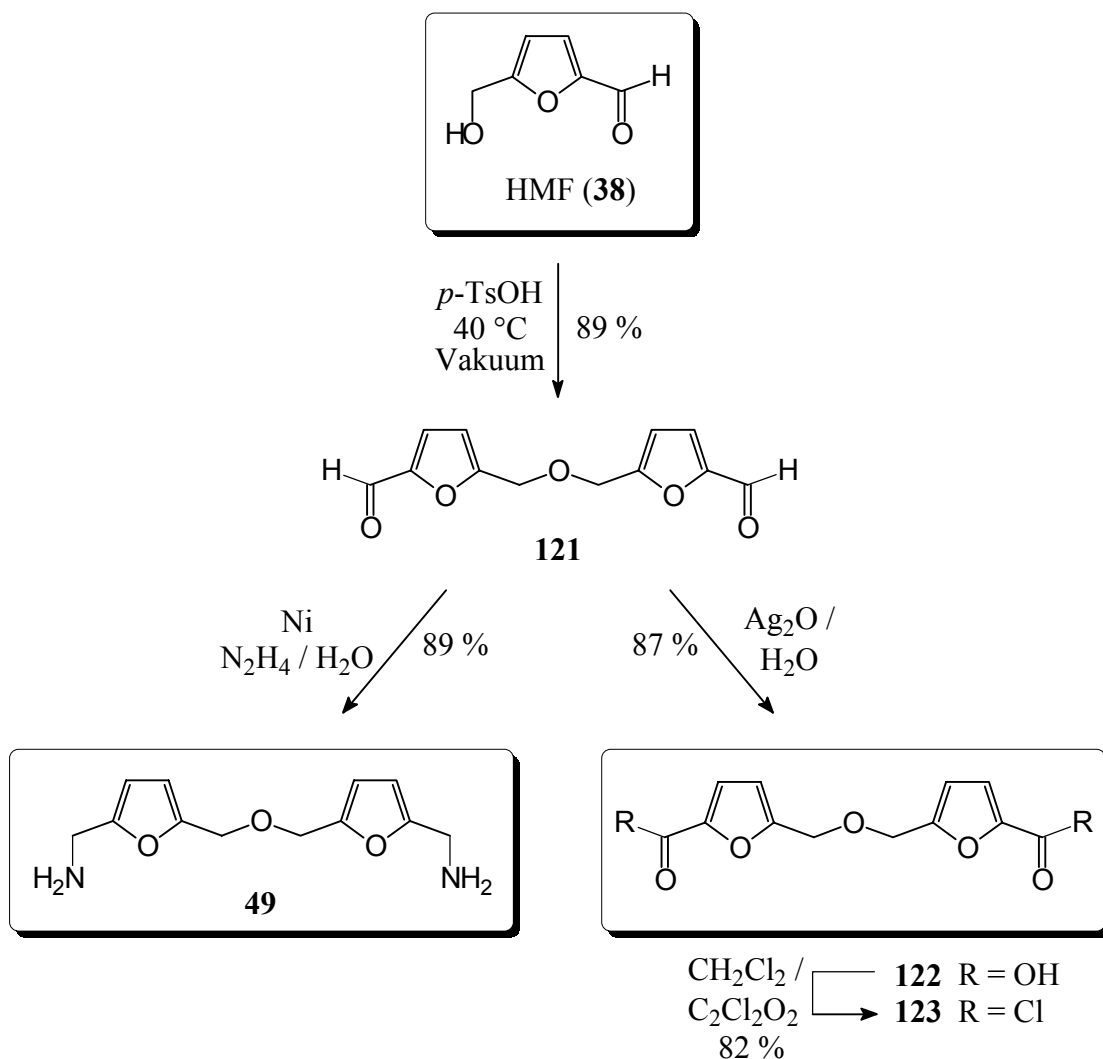
Da mit den zur Verfügung stehenden apparativen und präparativen Mitteln kein Erfolg erzielt werden konnte und die Entwicklung eines geeigneten Polymerisationsverfahrens und -initiators den Rahmen dieser Arbeit überschritt, wurde die Polymerisation von **113** nicht weiter verfolgt. Nichts desto weniger wurde mit der Darstellung von **113** ein Perlon-Baustein zur Verfügung gestellt, dessen Polymerisation wegen der raschen Entwicklung neuer Methoden nur eine Frage der Zeit sein dürfte.

7 Neuartige Polyamide auf der Basis von HMF

Auf die immense Bedeutung furanhaltiger Polyamide, insbesondere solcher, die sich von Hydroxymethylfurfural (HMF, **38**) ableiten, wurde bereits in der Einleitung eingegangen. Um das Potenzial, das **38** als nachwachsender Rohstoff besitzt, voll auszunutzen, wurde es als zwingend erforderlich erachtet, die Palette der aus HMF (**38**) prinzipiell herstellbaren Monomere deutlich zu erweitern und diese dann zu Polyamiden zu kondensieren. Die erfolgreiche Realisierung dieser Zielsetzung wird im folgenden Kapitel beschrieben.

7.1 Darstellung von HMF-abgeleiteter Monomeren

Betrachtet man die Funktionalitäten von **38** genau, so fällt auf, dass die Kondensation von zwei Molekülen HMF (**38**) über die Hydroxymethyl-Gruppe einen Dialdehyd **121** generieren würde, der zwei Furanringe über eine Etherbrücke miteinander verbindet. Die Aldehydfunktionen in **121** sind prädestiniert für die weitere Derivatisierung zu bifunktionellen Polyamid-Monomeren: durch reduktive Aminierung sollte das Diamin **49** zugänglich sein, Oxidation der Aldehydgruppen würde zur Disäure **122** führen.



(57a) Basierend auf eigenen Ergebnissen^[78] wurde zunächst versucht, die durch *p*-Toluolsulfonsäure (TsOH) katalysierte Selbstkondensation von **38** zu optimieren. Das während der Reaktion abgespaltene Wasser wird unter Rückflussbedingungen durch Azeotropbildung mit Toluol am Wasserabscheider abgetrennt. Nach vollständiger

- Produktbildung und chromatographischer Aufreinigung kann der HMF-Ether **121** in Form hellgelber Nadeln isoliert werden. Die Ausbeute konnte allerdings trotz Variation der Reaktionsdauer nur mäßig von 45 auf 50 % gesteigert werden. Längere Reaktionszeiten führen vermehrt zum thermischen Abbau von **38**, am Abscheiden einer zähen, teerartigen Masse zu erkennen. Der entscheidende Durchbruch gelang schließlich durch die lösungsmittelfreie Kondensation in der Schmelze. Durch den niedrigen
- (57b) Schmelzpunkt von **38** (34 °C) reicht bereits eine Badtemperatur von ca. 40 °C aus um eine Mischung aus **38** und katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure am Rotationsverdampfer zu schmelzen. Dabei wird das Reaktionswasser unter Rotation in einem Hochvakuum entfernt. Bereits nach einer Stunde schreitet die Reaktion nicht weiter fort und kann chromatographisch aufgearbeitet werden. Dabei kann nicht umgesetztes Edukt wieder zurückgewonnen werden, da es durch die schonende Reaktionsführung nicht thermisch degradiert wird. Die Ausbeute an HMF-Ether **121** lässt sich durch diese simple Reaktionsvariante, die ohne weiteres auch im 100 g-Maßstab durchgeführt werden kann, auf hervorragende 89 % steigern.
- (58) Die reduktive Aminierung des Dialdehyds **121** mit Hydrazinhydrat am Raney-Nickel Kontakt liefert problemlos das polykondensierbare Monomer **49**. Durch diese elegante und technisch äußerst relevante Methode wird die in der Einleitung beschriebene Oximierung von **121** und anschließende Hydrierung mit LiAlH_4 (\rightarrow **49**) geschickt umgangen (eine Stufe weniger). Die 21proz. Gesamtausbeute ausgehend von HMF (**38**) kann so auf eine über 80proz. gesteigert werden. Zudem ist das kristalline Diamin **49** im Gegensatz zum einfacheren Homologen 2,5-Diaminomethyl-furan (**48**) stabil, womit erstmals ein effizienter Zugang zu einem Diamin auf HMF-Basis geschaffen wurde.
- (59) Dialdehyd **121** kann durch Oxidation leicht in die Dicarbonsäure **122** übergeführt
- (60) werden, die nachfolgende Behandlung mit Thionylchlorid oder vorzugsweise mit Oxalylchlorid, was ein reineres Produkt liefert, führt zum Dicarbonsäuredichlorid **123**. Die einleitende Oxidation (\rightarrow **122**) wird hierbei im Labormaßstab mit Silberoxid in siedendem Wasser durchgeführt. Für eine spätere industrielle Verwirklichung stehen aber prinzipiell sämtliche technisch durchführbaren Methoden zur Verfügung, die für die Oxidation von HMF (**38**) in die relevante HMF-Dicarbonsäure **39** schon vollständig entwickelt und optimiert sind. Sowohl die HMF-Ether-dicarbonsäure **122** als auch das entsprechende Dichlorid **123** lassen sich nach Kristallisation in Form von feinen Nadeln in hoher Reinheit isolieren, ein wichtiges Kriterium für ihre Verwendung als Polyamid-Monomer.

Mit den Disäure-Bausteinen **122** und **123** ist das auf HMF-basierende Monomeren-Arsenal nicht unbeträchtlich erweitert worden, und dies darüber hinaus mit einer Methodik, die zwanglos in den technischen Maßstab transferierbar sein dürfte.

7.2 Polykondensation der HMF-entstammenden Monomere

Um neuartige Polyamide auf HMF-Basis herzustellen, wurde nach der erfolgreichen Darstellung der Monomere, deren Polykondensation angestrebt. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Funktionalisierung von **49**, **122** und **123** sowie der Art der Reaktionspartner, wurde für jede Kombination die optimale Polykondensationstechnik verwendet.

7.2.1 Direkte Polykondensation der HMF-Ether-dicarbonsäure mit aromatischen Diaminen

Die Essenz der direkten Polykondensation, die von Higashi^[169] zur Herstellung von aromatischen Polyamiden entwickelt wurde, liegt in der Verwendung von Triphenylphosphit als Amidierungsreagenz, um eine NH₂- mit einer CO₂H-Funktionalität in einem Medium hoher Ionenstärke in Gegenwart von Pyridin zu kondensieren. Die auf einer Phosphorylierung basierende Wasser-Eliminierung, die über eine Pyridinium-Zwischenstufe verläuft, lässt sich schematisch wie folgt zusammenfassen (Abb. 6):

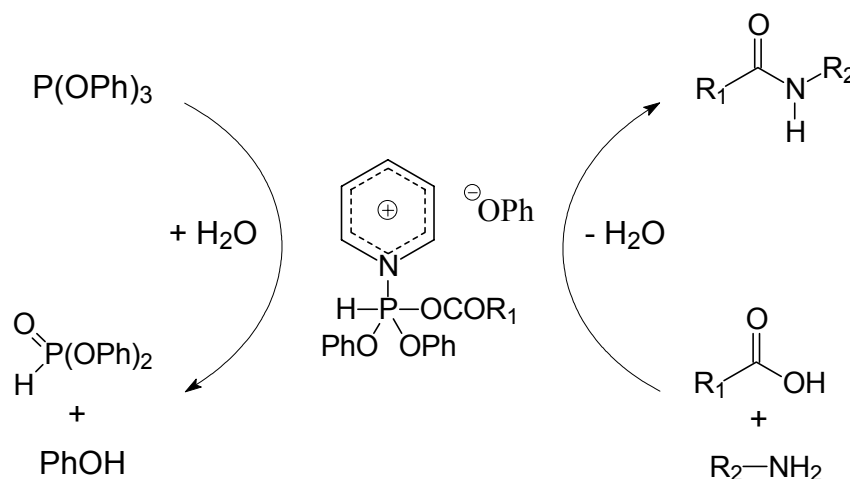
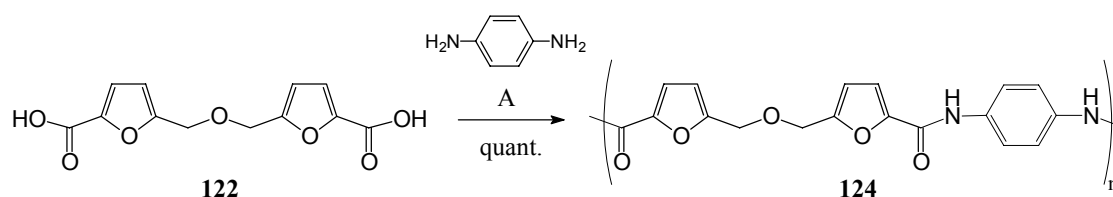


Abb. 6: Mechanismus der direkten Polykondensation.

Die Dicarbonsäure kann direkt, d.h. ohne die übliche Überführung in ein reaktiveres Dicarbonsäure-Derivat, mit Diaminen zu Polyamiden kondensiert werden, worin der entscheidende Vorteil der direkten Polykondensation gegenüber einer Lösungs- oder Phasentransferpolykondensation liegt. Dicarbonsäuren sind leicht aufzureinigen, äußerst stabil in der Lagerung und während der Polykondensation weniger anfällig für Nebenreaktionen. Als nachteilig erweist sich allerdings die Tatsache, dass nur aromatische Diamine eingesetzt werden können, die weniger nucleophil als Pyridin sind, da sie dieses sonst unter Veränderung der stöchiometrischen Verhältnisse aus dem Intermediat verdrängen würden.

Die Technik der direkten Polykondensation wurde erfolgreich auf die Reaktion von Furan-2,5-dicarbonsäure (**39**) mit verschiedenen aromatischen Diaminen erweitert und optimiert, wobei hochmolekulare Polyamide mit ausgeprägter thermischer Stabilität erhalten wurden.^[122,123] Unter Adaption der dabei erarbeiteten Reaktionsbedingungen sollte daher auch die Polykondensation der analogen HMF-Ether-dicarbonsäure **122** interessante Polyamide liefern.

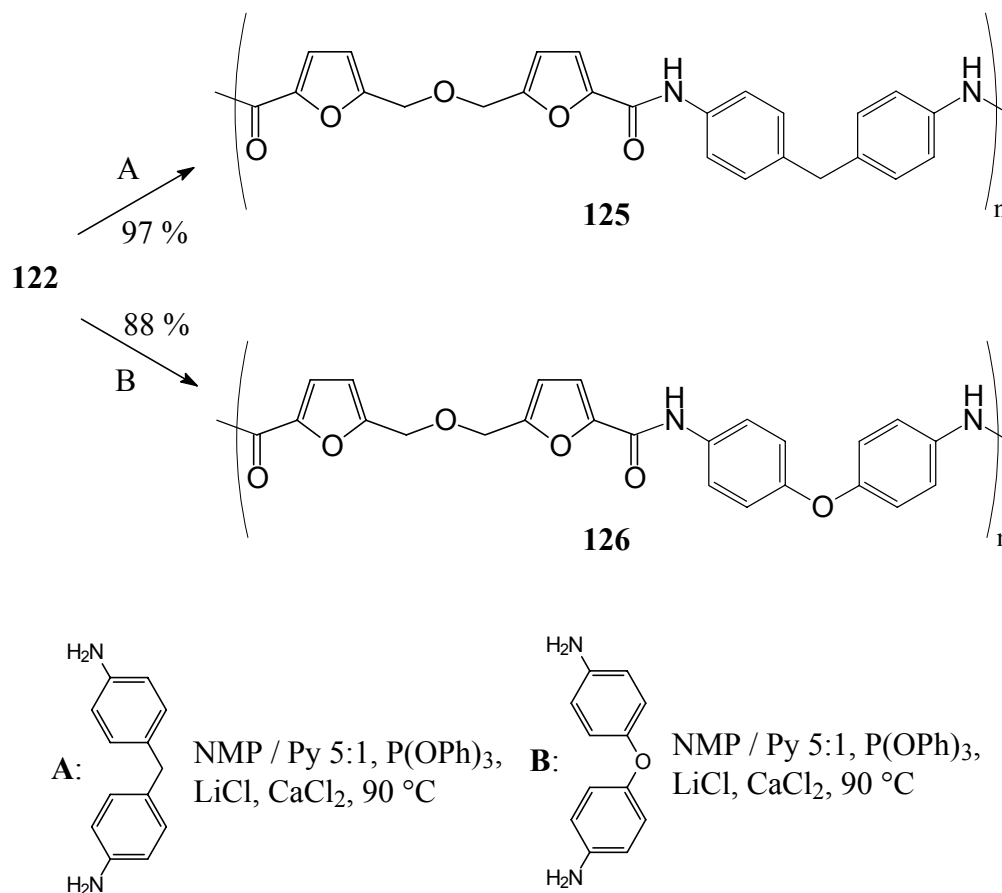
- (61) Durch direkte Polykondensation von **122** mit *p*-Phenylendiamin gelingt tatsächlich die quantitative Isolierung des Polyamids **124** als gelbliches Pulver. Primär ist es dabei notwendig, eine Lösung äquimolarer Mengen der Monomere in einem 5:1 Gemisch aus NMP und Pyridin ($c(\text{Monomere}) = 0.17 \text{ mol/L}$) herzustellen, dem zur Erhöhung der Löslichkeit des entstehenden Polyamids Lithium- und Calciumchlorid beigelegt sind. Nach Zugabe von Triphenylphosphit wird die Reaktionsmischung unter Feuchtigkeitsausschluss erhitzt (20 h, 90 °C), bevor **124** durch Ausfällen mit Methanol in quantitativer Ausbeute isoliert werden kann.



A: NMP / Py 5:1, P(OPh)₃,
LiCl, CaCl₂, 90 °C

- (62) Unter exakt den gleichen Bedingungen sind durch Reaktion von **122** mit
 (63) 4,4'-Diaminodiphenylmethan (\rightarrow **125**, 97 %) und 4,4'-Diaminodiphenylether (\rightarrow **126**, 88 %) zwei weitere Polyamide darstellbar, wobei lediglich die Ausbeute an **126** etwas

geringer ausfällt. Die Polyamide **125** und **126** werden ebenfalls als feine gelbliche Pulver gewonnen.



NMR-spektroskopische Untersuchungen der Polyamide **124-126** bestätigen ihre lineare reguläre Struktur. Exemplarisch ist das ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektrum des Polyamids **124** mit *p*-Phenylendiamin dargestellt (Abb. 7).

Sowohl im ¹H-NMR- als auch im ¹³C-NMR-Spektrum ist jeweils nur der Signalsatz der Repetiereinheit nachweisbar. Unerklärbare Signale oder solche von Endgruppen fehlen erfreulicherweise vollständig. Aufgrund der Viskosität der Probenlösung erscheinen die Signale im ¹H-NMR verbreitert, dennoch liefert das 500 MHz-Spektrum Auskunft über die Kopplung $J_{3,4} = 2.9$ Hz der Protonen im Furanring.

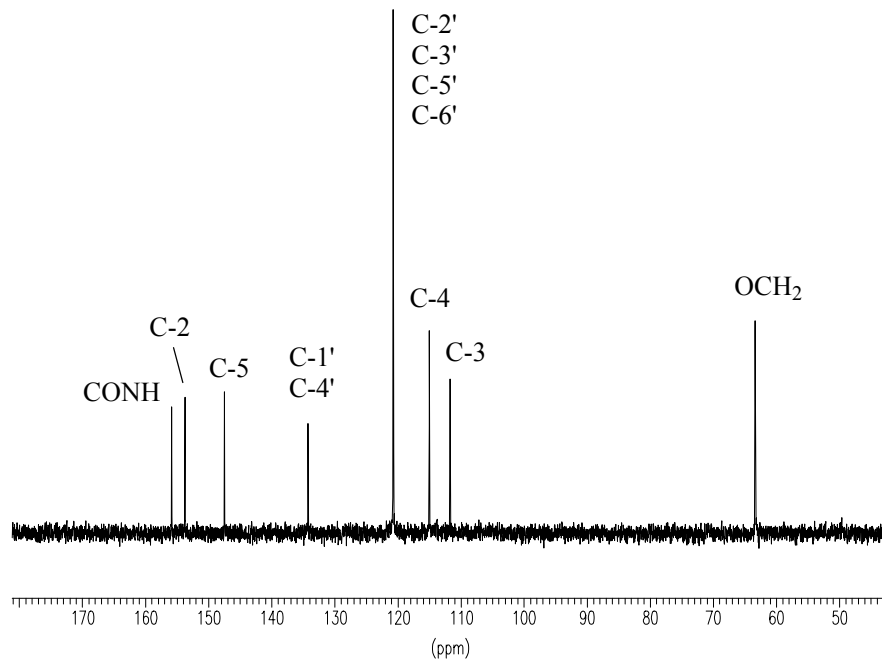
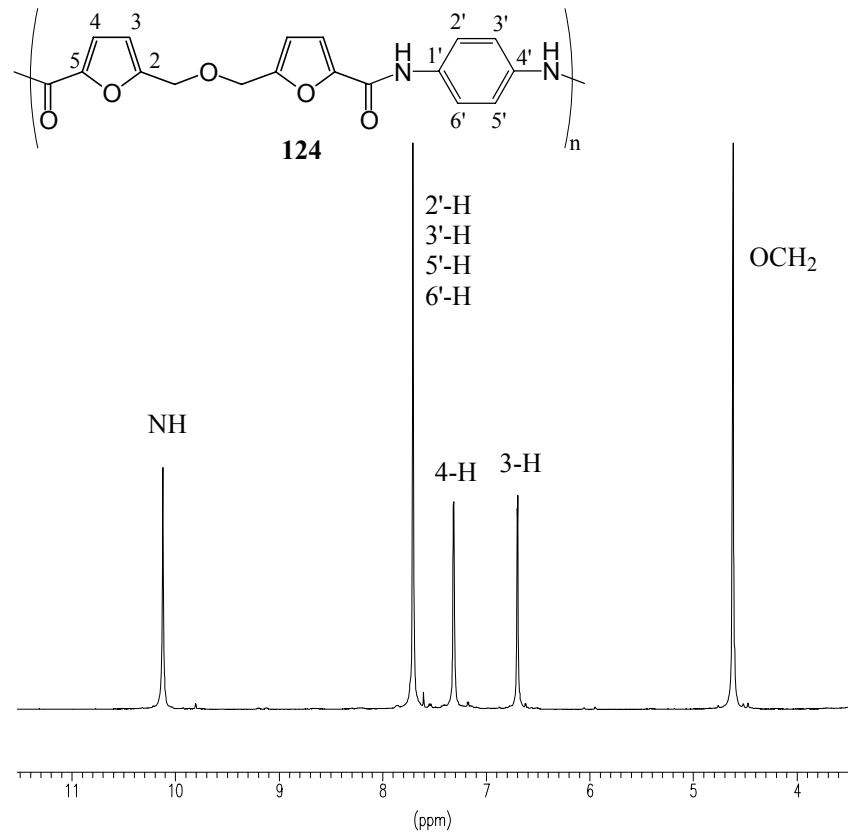
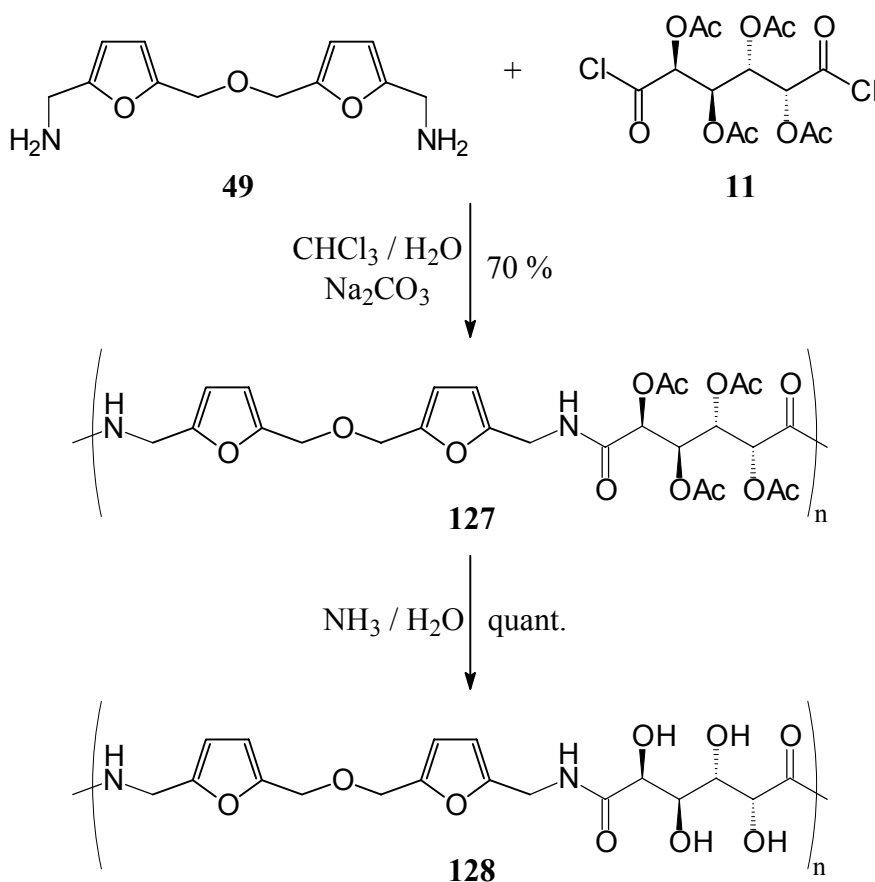


Abb. 7: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum (500 MHz) des Polyamids **124** in [D₆]DMSO.

7.2.2 Phasentransferpolykondensation des HMF-Ether-diamins

Für die Polykondensation des Ether-Diamins **49** ist es am zweckmäßigsten, die Phasentransfer-Technik anzuwenden. Prinzipiell könnte dazu jedes Dicarbonsäuredichlorid als Reaktionspartner für **49** verwendet werden. Mehrere Beweggründe lenkten das Interesse aber auf den Einsatz von Tetra-*O*-acetyl-galactarsäuredichlorid (**11**): erstens wäre das resultierende Polyamid **127** vollständig auf der Basis nachwachsender Rohstoffe, nämlich D-Fructose und D-Galactose, aufgebaut; zweitens könnte man durch Entfernen der Acetatgruppen ein hydroxyliertes Nylon **128** herstellen.



- (64) Die Phasentransferpolykondensation von **49** (gelöst in Wasser) mit dem Dichlorid der peracetylierten Galactarsäure **11** (gelöst in Chloroform) verläuft problemlos, wenn während des Mischens der beiden Phasen intensiv gerührt wird. Die freigesetzte Salzsäure wird durch Natriumcarbonat neutralisiert, dessen Basizität jedoch zu gering ist, ein unerwünschtes Verseifen der Acetatschutzgruppen während der Polykondensation zu bewirken. Das ^1H -NMR-Spektrum des so erhaltenen Polyamides **127** zeigt

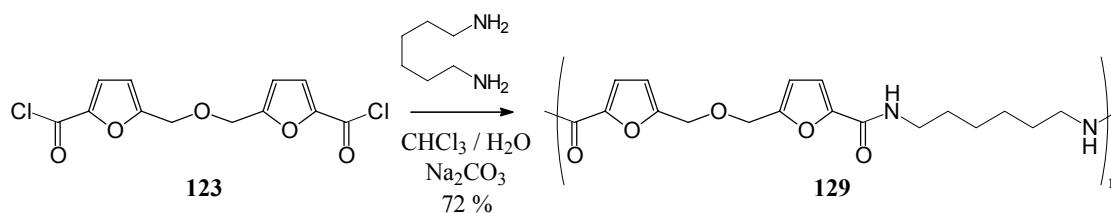
- (65) eindeutig die Signale der vier Acetate. Durch Behandlung mit konzentriertem wässrigen Ammoniak können die Acetate im fertigen Polyamid **127** aber dennoch leicht abgespalten werden; man erhält in quantitativer Ausbeute ein hydroxyliertes und folglich hydrophiles Nylon **128**.

7.2.3 Phasentransferpolykondensation des HMF-Dicarbonsäuredichlorids

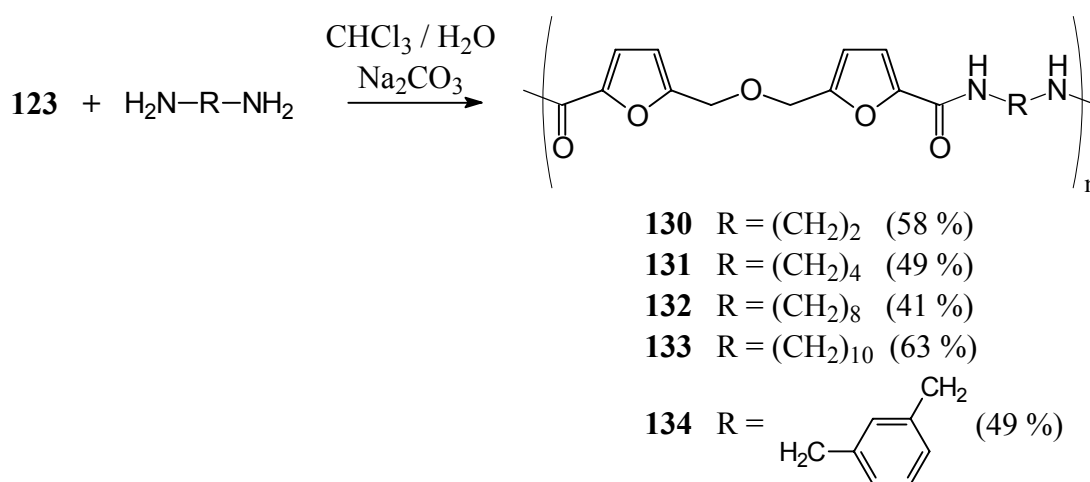
Da die Polykondensation des zu **123** analogen Dichlorids der Furan-2,5-dicarbonsäure (**39**) mit aliphatischen Diaminen deutlich schlechter ausgearbeitet ist als mit aromatischen, konnten nicht, wie z.B. im Fall der direkten Polykondensation, für **39** bereits etablierte Reaktionsbedingungen auf den neuen Baustein **123** übertragen werden. Es zeichnet sich allerdings ab, dass Phasentransferpolykondensation die Methode der Wahl zur Polyreaktion von **123** ist.^[122,123]

Zur Evaluation der Reaktionsbedingungen wurde daher in orientierenden Versuchen eine Phasentransferpolykondensation von **123** mit Hexamethyldiamin durchgeführt, wobei zunächst Schwierigkeiten auftraten. Monomer **123** verhält sich dermaßen reaktiv, dass es an der Grenzfläche unter Filmbildung zu schnell abreagiert und unverbrauchtes Monomer einschließt – die erhaltenen Polyamide weisen so Verunreinigungen auf.

- (66) Reines Polyamid **129** erhält man durch folgende optimierte Reaktionsbedingungen: Zutropfen einer 0.1 M wässrigen Lösung von Hexamethyldiamin zu einer eisgekühlten 0.1 M Lösung der äquimolaren Menge **123** in trockenem Chloroform. Die Reaktion wird vorzugsweise in einem Glaszylinder mit abgerundetem Boden (3.5 x 5 cm) und Propellerrührer unter hoher Rührerdrehzahl (4000 rpm) durchgeführt. Der apparative Aufbau und das intensive Rühren gewährleisten eine gute Phasendurchmischung und verhindern so weitestgehend den Einschluss von Monomeren. Das Polyamid **129** fällt während der dreistündigen Reaktion teilweise aus und wird durch Zugabe von Aceton vollständig ausgefällt. Gründliches Waschen mit Aceton und Wasser, um Reste des Säurefängers Natriumcarbonat und andere anorganische Salze zu entfernen, liefert schließlich **129** als farbloses Pulver in 72proz. Ausbeute.

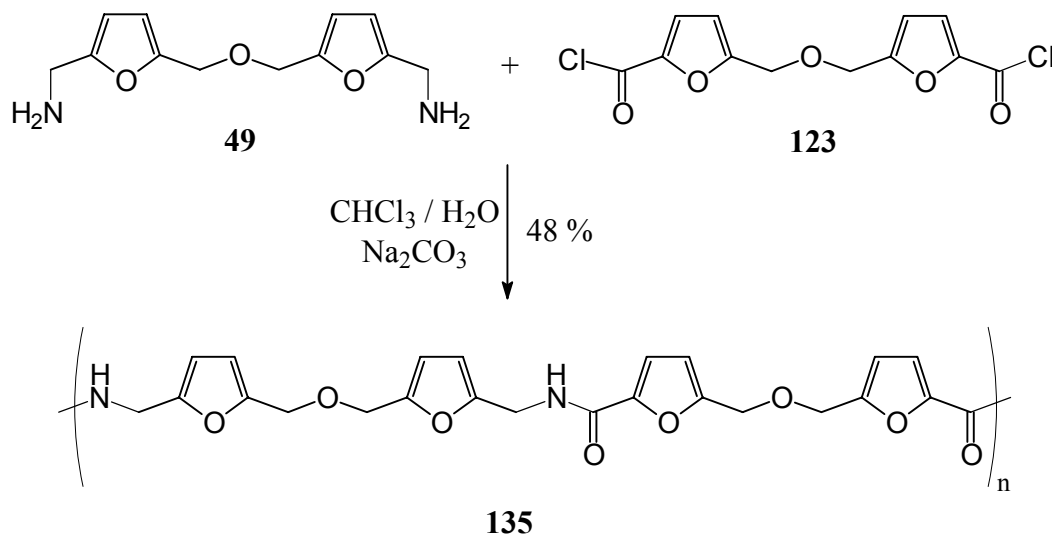


Unter Adaption der optimierten Reaktionsbedingungen und durch Variation der Diamino-Komponente wurden nun die Eigenschaftsprofile der resultierenden Nylons (67) weiter modifiziert. Durch Verwendung von Ethylen- (\rightarrow **130**), Tetramethylen- (\rightarrow **131**), (68) Octamethylen- (\rightarrow **132**) und Decamethyldiamin (\rightarrow **133**) wird z.B. die Serie der (69) Polyamide aus **123** und aliphatischen Diaminen vervollständigt, die in 40-60proz. (70) Ausbeute isoliert werden können. Nachteilig erweist sich allerdings, dass in der homologen Reihe der aliphatischen Diamine das Decamethyldiamin nicht in der notwendigen Konzentration in Wasser löslich ist. Gängige Diamine, wie etwa Dodecyldiamin, die über der Löslichkeitsgrenze in Wasser liegen, können nach dieser Methode daher nicht umgesetzt werden.



Auch aliphatische Diamine mit aromatischen Ringen in der Kette, wie exemplarisch an (71) der Umsetzung von **123** mit *m*-Xylyldiamin gezeigt, lassen sich unter diesen Bedingungen zu einem Polyamid **134** umsetzen. Limitierend ist auch hier die Löslichkeit der Diamino-Komponente in Wasser, *p*-Xylyldiamin eignet sich daher nicht zur Polykondensation nach dieser Technik.

(72) Ein sogenanntes *all-furanic* Polyamid **135**, das ausschließlich aus furanhaltigen Monomeren aufgebaut ist, erhält man durch Polykondensation von **123** mit dem HMF-Ether-diamin **49**.



Polyamid **135** ist – wenngleich die Struktur es *a priori* nicht vermuten lässt – letztendlich nur aus dem nachwachsenden Rohstoff D-Fructose über HMF (**38**) hergestellt worden.

Die lineare Struktur aller Polyamide **129-135**, die aus **123** durch Phasentransferpolykondensation mit verschiedenen Diaminen hergestellt wurden, kann durch NMR-spektroskopische Untersuchungen eindeutig bestätigt werden. Uneingeschränkt sind im ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum jeweils nur die Signale der sich wiederholenden AABB-Einheit zu erkennen. Die Endgruppenkonzentration ist in allen Fällen so gering, dass folgerichtig entsprechende Signale in keinem Spektrum zu erkennen sind. Stellvertretend sei als typisches Beispiel das ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum des Polyamids **133** diskutiert (Abb. 8). Die Messung erfolgte in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ bei erhöhter Temperatur (80 °C), wodurch die Beweglichkeit der Polyamidketten zu- und die Viskosität der Lösung abnimmt. Die Folge sind sehr scharfe Linien, insbesondere im ^1H -NMR-Spektrum, sogar die $J_{3,4}$ -Kopplung im Furanring von 3.0 Hz wird dadurch aufgelöst.

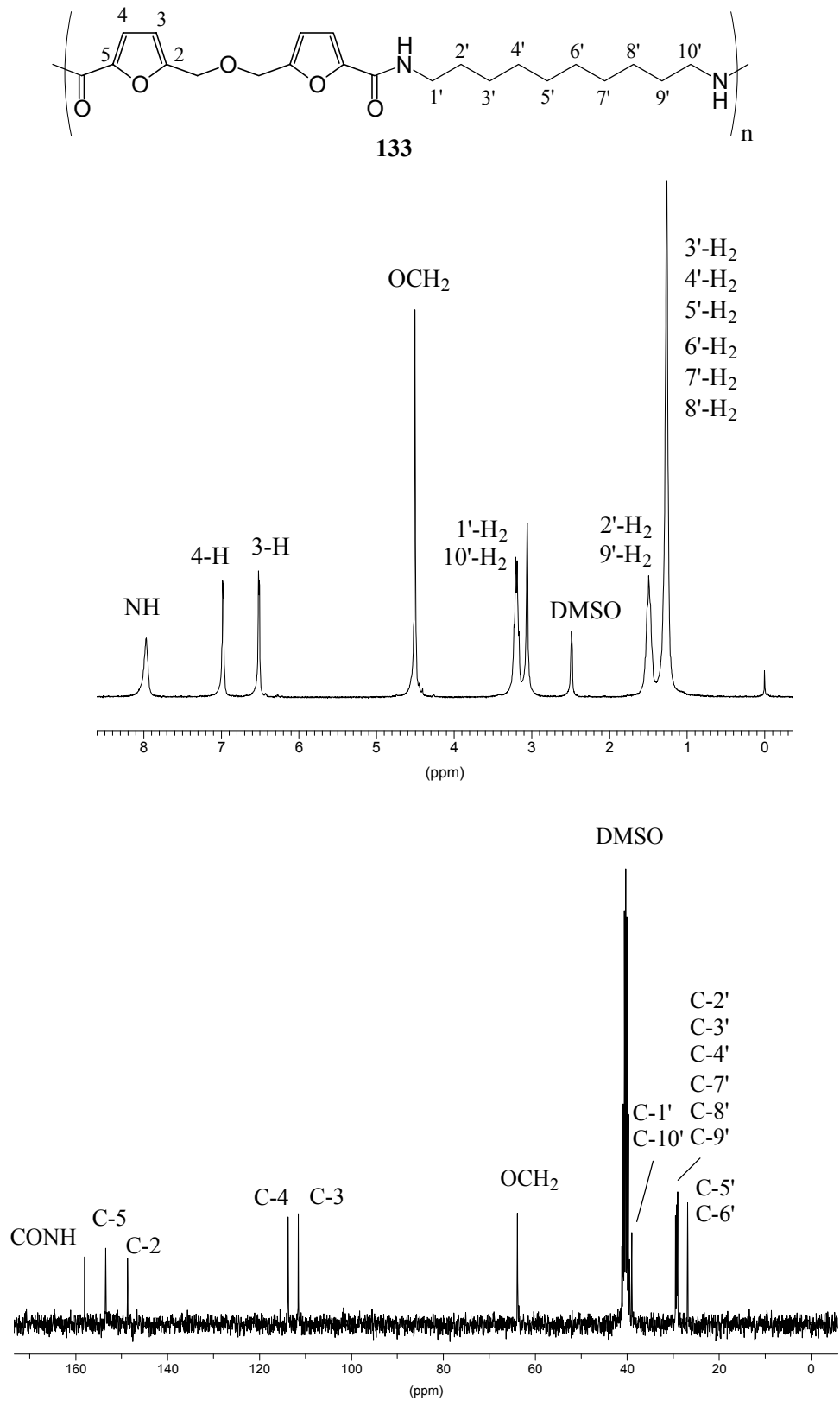


Abb. 8: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum (300 MHz) des Polyamids **133** in [D₆]DMSO bei 80 °C.

Durch die hohe Symmetrie des Monomeren **123** reduzieren sich im $^1\text{H-NMR}$ die Signale der Furankomponente auf das OCH_2 -Singulett und die beiden Dubletts der furanoiden 3-H und 4-H Protonen. Die terminalen 1'- und 10'-Methylengruppen der Alkylkette werden durch die unmittelbare Nachbarschaft der Amidgruppen, im Gegensatz zu den Methylengruppen in der Kette, deutlich zu tieferem Feld verschoben. Auch das Kohlenstoff-Spektrum vereinfacht sich durch die Symmetrie von **123** auf sechs Signale, die eindeutig zugeordnet werden können.

Die Polyamide, die aus den neuartigen HMF-Monomeren **49**, **122** und **123** hergestellt worden sind, unterstreichen eindrucksvoll die Relevanz des Konzepts, Polyamid-Bausteine petrochemischen Ursprungs durch solche zu ersetzen, die aus nachwachsenden Rohstoffen erhältlich sind und deren Reaktivitäts- bzw. Verwendungsprofile imitieren können.

7.3 Vergleich der Eigenschaften der neuartigen Polyamide auf HMF-Basis

Zur vollständigen Charakterisierung der neuartigen furanoiden Polyamide wurde, neben den schon diskutierten Kernresonanzspektren, zusätzlich Infrarotspektroskopie genutzt. Außerdem wurden die Schmelzpunkte bestimmt. Das Hauptinteresse galt allerdings der Bestimmung des Polymerisationsgrads n und des mittleren Molekulargewichts M_n , da diese Parameter letztendlich entscheidend für eine mögliche Anwendung der Polyamide sind.

- (73) Die Bestimmung des Polymerisationsgrads n erfolgte über eine Titration der Aminoendgruppen mit Persäure, der Endpunkt wurde potentiometrisch ermittelt. Durch die Titration erhält man Information über den Umsatz U der Polyreaktion, wodurch n und M_n errechnet werden können. Dabei muss die Annahme gemacht werden, dass Diamino- und Disäure-Komponente statistisch gesehen gleich wahrscheinlich in das Polyamid eingebaut werden, folglich die Zahl der titrierten Aminoendgruppen gleich der Zahl der Carboxylendgruppen ist. Wäre der Einbau der Diamin-Einheit wahrscheinlicher, so würde der aus den Messwerten errechnete Polymerisationsgrad kleiner sein und *vice versa*.

Die Polyamide **124-126** und **129-133** wurden auf diese Weise untersucht, die Ergebnisse sind in Tabelle 9 wiedergegeben.

Auffallend sind die hohen Polymerisationsgrade und Molekulargewichte der Polyamide **124-126** mit aromatischen Diaminen, die durch direkte Polykondensation hergestellt wurden. Mit einem Polymerisationsgrad von 33-100 liegen sie bereits in einem technisch interessanten Bereich. Die erzielten Polymerisationsgrade weisen die selbe Größenordnung auf, wie das vergleichbare Polyamid der Furan-2,5-dicarbonsäure (**39**) und *p*-Phenylendiamin ($n = 72$, $M_n = 16500$),^[122] wodurch bewiesen ist, dass die für **39** entwickelten und optimierten Reaktionsbedingungen tatsächlich auch bei dem neuen HMF-Monomer **122** zu sehr guten Ergebnissen führen.

Auch die durch Phasentransferpolykondensation von **123** mit aliphatischen Diaminen dargestellten Polyamide **129-133** empfehlen sich mit Polymerisationsgraden von 11 bis 50 für mögliche Anwendungen.

Tab. 9: Charakteristische Eigenschaften der neuartigen HMF-Polyamide im Vergleich

	Disäure-Komponente	Diamino-Komponente	<i>n</i>	M_n	Smp. [°C]	$\nu(\text{Amid I}) [\text{cm}^{-1}]$	$\nu(\text{Amid II}) [\text{cm}^{-1}]$
124	HMF-Ether-disäure 122	<i>p</i> -Phenylendiamin	100	33882	> 360	1670	1560
125	--	4,4'-Diaminodiphenylmethan	33	14139	> 360	1664	1542
126	--	4,4'-Diaminodiphenylether	50	21521	> 360	1660	1549
130	HMF-Etherdisäurechlorid 123	Ethylen-diamin	13	3787	155-170	1655	1544
131	--	Tetramethylen-diamin	14	4457	150-165	1655	1543
129	--	Hexamethylen-diamin	17	5889	148-158	1654	1551
132	--	Octamethylen-diamin	11	4119	130-143	1653	1559
133	--	Decamethylen-diamin	50	20125	139-150	1658	1543
134	--	<i>m</i> -Xylylen-diamin	> 10	> 3664	145-180	1653	1558
135	--	HMF-Ether-diamin 49	> 10	> 4665	142-172	1632	1560
127	Tetra- <i>O</i> -acetyl galactarsäurechlorid (11)	--	> 10	> 5785	295	1655	1560
128	Galactarsäure	--	> 10	> 4144	170	1559	1417

Die Ergebnisse der Endgruppentitration gehen konform mit den Abschätzungen der Polymerisationsgrade durch Analyse der Kernresonanzspektren. In allen Spektren der Polyamide **124-126** und **129-133** ist keine Endgruppe nachweisbar, auch nicht in Polyamid **132**, das mit $n = 11$ aus 22 Monomereinheiten aufgebaut ist. Die vorherigen (s. Kap. 1.4) Abschätzungen $n > 10$ (20 Monomereinheiten) zu setzen, wenn im Kernresonanzspektrum keine Endgruppe analysiert werden kann, erscheinen somit im Vergleich mit der Endgruppentitration als äußerst sinnvoll. Solch eine Abschätzung wurde daher auch im Falle der Polyamide **127**, **128**, **134** und **135** vorgenommen.

Die Polyamide **124-126** mit aromatischen Diaminen stechen auch im Schmelzverhalten hervor (Tab. 9). Selbst bei Temperaturen von 360 °C schmelzen oder zersetzen sie sich noch nicht, lediglich eine schwache Dunkelfärbung ist bemerkbar. Für höhere Temperaturen stand keine geeignete Schmelzpunktapparatur zur Verfügung. Offensichtlich liegen die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte in einem Bereich von thermisch belastbaren Aramiden wie Nomex[®] (370 °C), Kevlar[®] (550 °C) oder Polyamid **41** (385-480 °C) aus der Furan-2,5-dicarbonsäure (**39**) und *p*-Phenylendiamin.

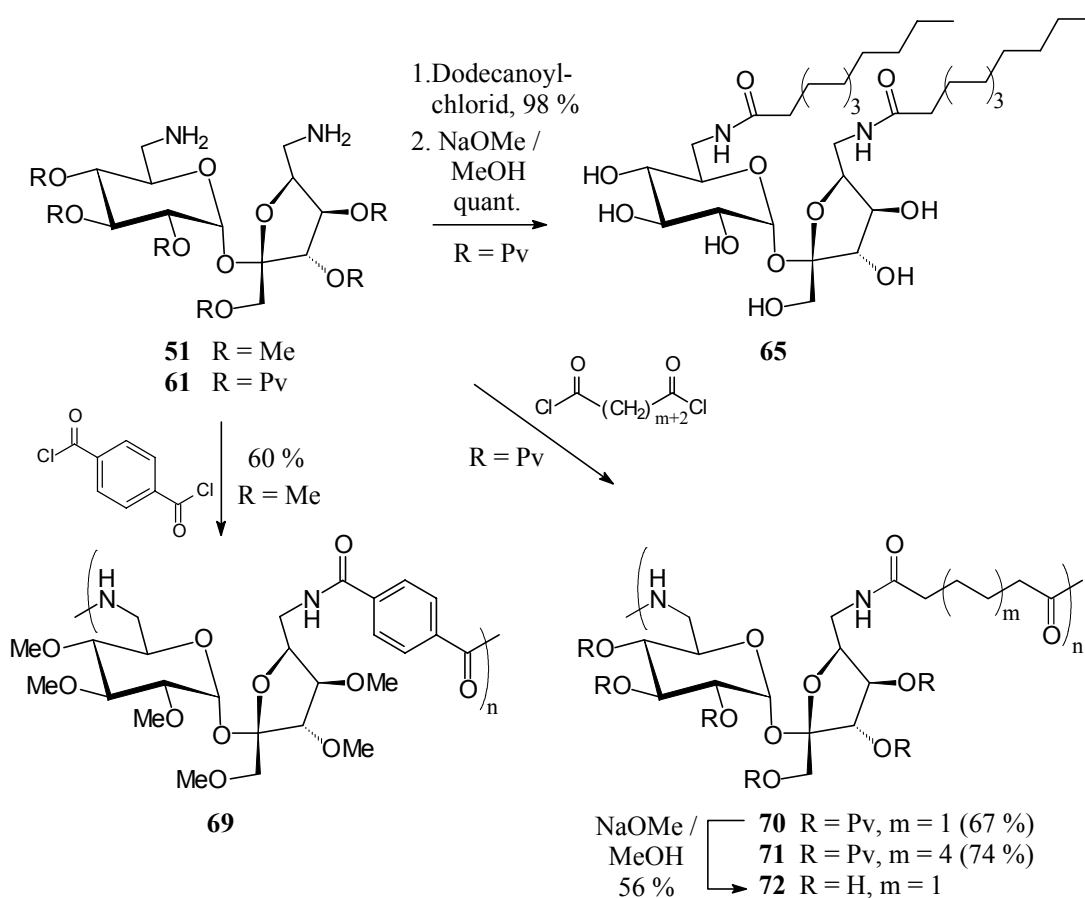
Erwartungsgemäß sinkt der Schmelzpunkt der Polyamide **129-133** mit abnehmender Konzentration an Amidbindungen, gleichbedeutend einer zunehmenden Alkylkettenlänge der Diamino-Komponente. Eine Ausnahme bildet Polyamid **133** mit 1,10-Diaminodecan. Anscheinend erhöht der, verglichen mit den Polyamiden **129-132**, um etwa den Faktor drei größere Polymerisationsgrad den Schmelzpunkt von **133**.

Die typische Amiddoppelbande, die Polyamide im Infrarotspektrum zeigen, ist bei allen Polyamiden **124-135** deutlich zu erkennen, selbst im acetylierten Polyamid **127** wird die Doppelbande nicht von der Carbonylbande der Acetate überlagert. Die Lage der Amid I und Amid II Banden der HMF-derivierten Polyamide ist ebenfalls in Tabelle 9 integriert.

8 Zusammenfassung

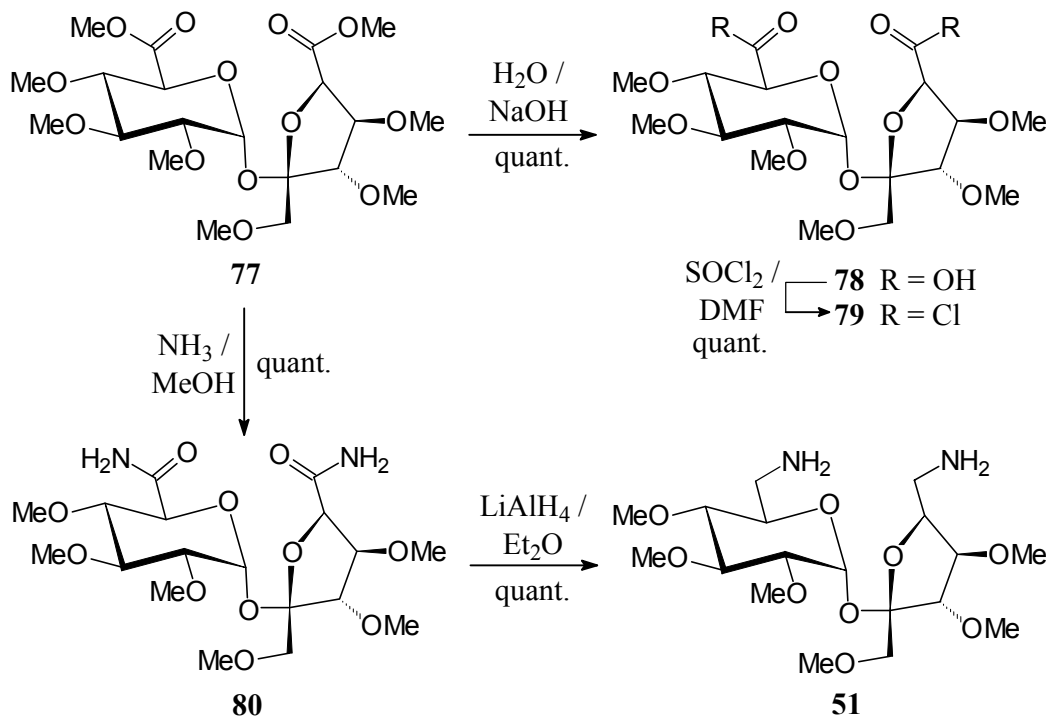
Zielsetzung dieser Arbeit war es, für billige niedermolekulare Kohlenhydrate effiziente Reaktionsfolgen zu entwickeln, um diese in polykondensationsfähige Monomer-Bausteine überzuführen und ihre Brauchbarkeit zur Darstellung neuartiger Polyamide zu evaluieren. Hierbei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

- Ausgehend von Saccharose konnten über Bromierung in 6- und 6'-Position, anschließende Azidolyse zur 6,6'-Diazido-saccharose und *O*-Blockierung die differenziert geschützten 6,6'-Diamine **51** und **61** in vier Stufen und 40-46proz. Ausbeuten dargestellt werden.



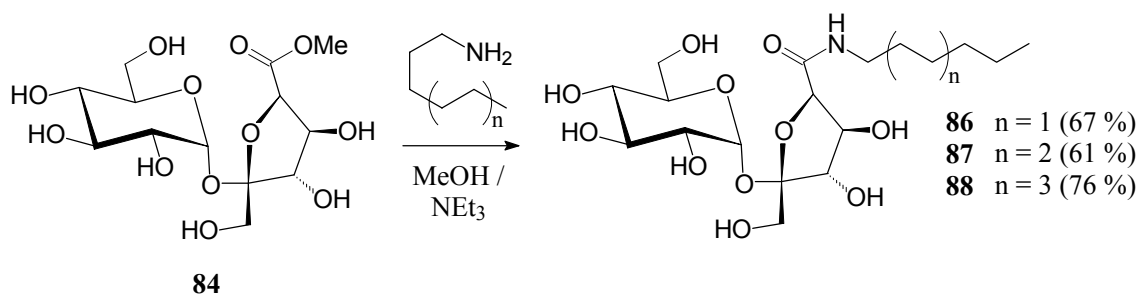
Deren Polykondensation mit Terephthalsäuredichlorid und aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden verlief glatt, wodurch erstmals der präparative Zugang zu Saccharose-haltigen Polyamiden vom Typ **69-71** erschlossen wurde. Die Verseifung der Pivaloyl-Reste lieferte das OH-freie hydrophile Polyamid **72**. Das durch Acylierung von **61** hergestellte Diamid **65** reduziert die Oberflächenspannung von Wasser äußerst effektiv auf einen σ_{\min} -Wert von 34 mN/m.

- Die technisch zugängliche Saccharose-6,6'-dicarbonsäure wurde nach Veresterung und Per-O-methylierung zu **77** (43 % über zwei Stufen) in quantitativen Ausbeuten zu den Polyamid-Monomeren **78** und **79** umgesetzt.

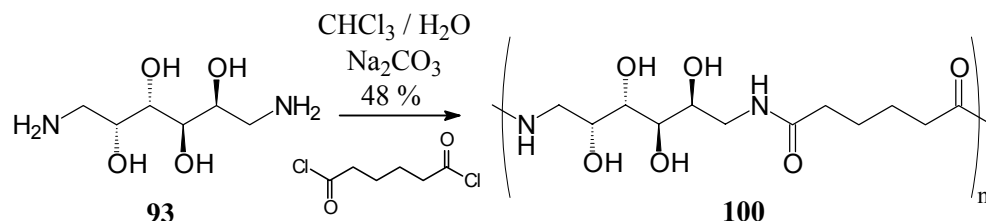


Mittels Diamidbildung (\rightarrow **80**) und LiAlH_4 -Reduktion wurde eine interessante Darstellungsalternative für die Diamino-saccharose **51** erarbeitet.

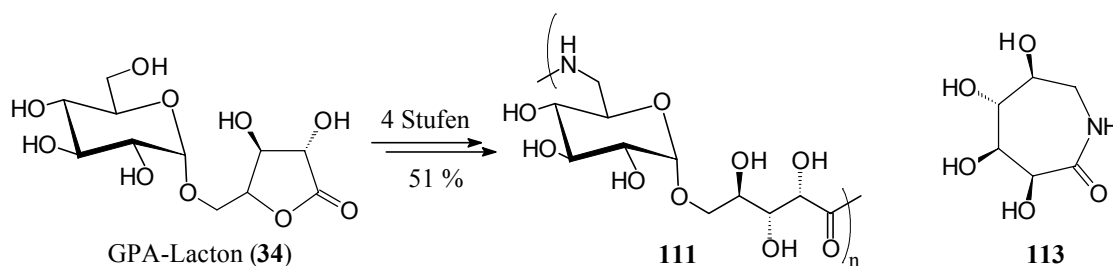
- Aus dem gut zugänglichen Gemisch der drei isomeren Saccharose-monocarbonsäuren konnte infolge bevorzugter Veresterung der 6'-Carboxylgruppe der Saccharose-6'-carbonsäure-methylester (**84**, 76 %) isoliert und in die Amide **86-88** übergeführt werden, deren prinzipielle Eignung als Kohlenhydrat-Tenside sich in σ_{min} -Werten von bis zu 45 mN/m dokumentierte.



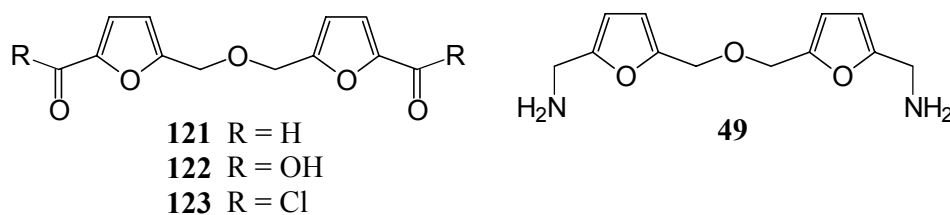
- Basierend auf der Oxidation zur *galacto*-Hexodialdose und nachfolgender reduktiver Aminierung wurde eine nahezu quantitativ verlaufende zweistufige Reaktionsfolge entwickelt, um D-Galactose in das Tetrahydroxy-hexamethyldiamin **93** umzuwandeln. Dieses Monomer wurde zu einem hydroxylierten Analogon von Nylon 6.6 **100** polykondensiert.



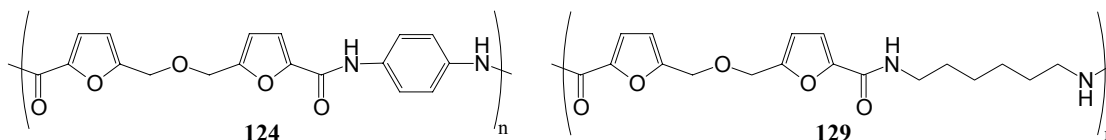
- Durch vier Reaktionsstufen – Bromierung der primären Hydroxyl-Gruppe, Azidolyse, Hydrierung und Lösungspolykondensation – konnte das Lacton der Glucopyranosyl-arabinonsäure (GPA-Lacton, **34**) in ein stereoreguläres Polyamid **111** vom Perlon-Typ übergeführt werden, das ein mittleres Molekulargewicht von ca. 5600 ($n = 18$) besitzt.



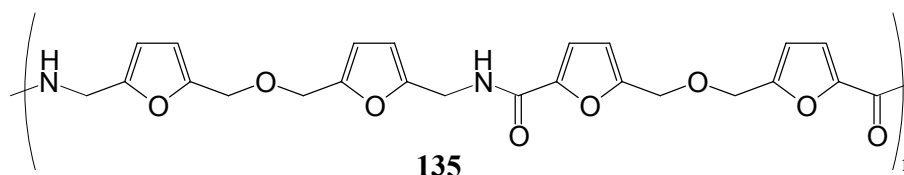
- Dem technisch bedeutsamen ϵ -Caprolactam konnte ausgehend von enzymatisch produzierter D-Glucuronsäure, mittels reduktiver Aminierung und Cyclisierung zum Lactam (92 %, zwei Stufen), ein polymerisierbares Kohlenhydrat-Pendant **113** gegenübergestellt werden.
- Sauerkatalysierte Schmelz-Kondensation zweier Moleküle 5-Hydroxymethyl-furfural (HMF) lieferte den Bis-HMF-ether (**121**), dessen reduktive Aminierung den Diamino-Baustein **49** (79 %, zwei Stufen), dessen Oxidation das Dicarbonsäure-Monomer **122** (77 %, zwei Stufen) bzw. das entsprechende Dichlorid **123** (82 %).



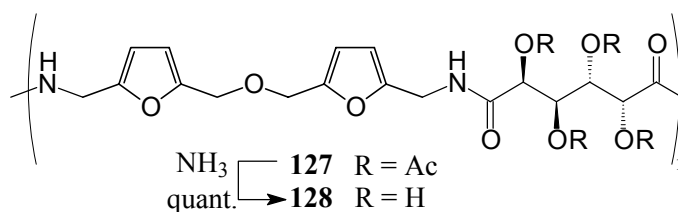
Direkte Polykondensation von **122** mit aromatischen Diaminen führte in praktisch quantitativen Ausbeuten zu hochmolekularen Polyamiden; so erreicht z.B. das mit *p*-Phenyldiamin dargestellte Polyamid **124** ein mittleres Molekulargewicht von etwa 33900 ($n = 100$). Ethylen-, Tetramethylen-, Hexamethylen-, Octamethylen-, Decamethylen- und *p*-Xylyldiamin wurden mit dem Dichlorid **123** polykondensiert. Exemplarisch ist das Polyamid **129** mit Hexamethyldiamin gezeigt, das einen Polymerisationsgrad von $n = 17$ aufweist.



Ein vollständig furanoides Polyamid **135** das ausschließlich auf der Basis von HMF und somit D-Fructose aufgebaut ist, konnte durch die Polyreaktion von Diamin **49** mit Dichlorid **123** hergestellt werden (48 %).



Auch das Polyamid **127**, durch Polykondensation des furanoiden Diamins **49** mit dem Dichlorid der peracetylierten Galactarsäure erhalten, ebenso wie das durch Entacetylierung gebildete hydrophilere Analog **128**, stellten ausschließlich aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnene Produkte dar.



III. EXPERIMENTE

Allgemeine Vorbemerkungen

Die *Schmelzpunkte* wurden mit einem Büchi SMP-20 Tauchgerät bzw. einer elektrisch beheizten Schmelzpunktapparatur Bock Monoskop VS bestimmt und sind nicht korrigiert.

Die *spezifischen Drehwerte* wurden mit einem Perkin-Elmer-Polarimeter 241 bei einer Wellenlänge von 589 nm (Na-D-Linie) bestimmt.

Chromatographie

Der Reaktionsverlauf und die Reinheit der Produkte wurden dünnschichtchromatographisch unter Verwendung von Kieselgel 60 F₂₅₄-Fertigplatten der Fa. Merck, Darmstadt bestimmt. Die angegebenen *R_F*-Werte sind Richtwerte.

Die Substanzflecken wurden durch Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm und / oder Besprühen mit 50proz. Schwefelsäure und anschließendem Erhitzen auf 160 °C detektiert.

Säulenchromatographische Reinigungen und Trennungen der Reaktionsprodukte wurden an Kieselgel 60 (Korngröße 0.063 - 0.200 mm) der Fa. Macherey & Nagel, Düren, durchgeführt.

Genauere Angaben über Säulenabmessungen und verwendete Laufmittel sind in den jeweiligen Arbeitsvorschriften vermerkt.

Spektroskopische Methoden

¹H- und ¹³C-Kernresonanzspektren wurden mit den Spektrometern Avance 500 (500 MHz), WM-300 (300 MHz) und AC-300 (75.5 MHz) der Firma Bruker am Institut für Organische Chemie der TU Darmstadt aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm (δ -Skala) mit Tetramethylsilan, für Messungen in D₂O mit Natrium-2,2,3,3-tetradeutero-3-trimethylsilylpropionat, als internem Standard angegeben. Die Angabe der Kopplungskonstanten erfolgt in Hertz (Hz).

Die Multiplizitäten werden folgendermaßen abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett, b = verbreitertes Signal.

Die zur Bestimmung von relativen Produktverteilungen oder Endgruppenkonzentrationen ausgewertete Signalintensität im ¹H-NMR Spektrum wird mit *I* abgekürzt.

Die ^{13}C -NMR-Spektren sind ^1H -breitbandenkoppelt, zur Signalzuordnung wurden DEPT- oder $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -korrelierte Spektren hinzugezogen.

Infrarotspektren wurden mit dem FT-Spektrometer Paragon 1000 PC der Firma Perkin Elmer am Institut für Organische Chemie der TU Darmstadt aufgenommen. Die Angabe der Wellenzahl erfolgt in reziproken Zentimetern (cm^{-1}), Schwingungen werden folgendermaßen abgekürzt: ν = Valenz-, δ = Deformations-, γ = Deformations- (aus der Ebene), τ = Torsionsschwingung.

Die *Elementaranalysen* wurden im Mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der TU Darmstadt mit einem Perkin-Elmer 240 Elemental Analyzer durchgeführt; bestimmt wurden die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Alle Angaben sind Massenprozent; die Molmassen besitzen die Einheit g/mol.

Die *Massenspektren* wurden mit den Spektrometern Modell MAT 311 A (Datensystem SS-100 MS) und MAT 212 der Firma Varian am Institut für Organische Chemie der TU Darmstadt aufgenommen. Die Angaben der Masse/Ladungsverhältnisse (m/z) beziehen sich auf atomare Masseneinheiten; die Ionisierung erfolgte durch Felddesorption (FD) oder -ionisation (FI) bzw. Elektronenspray-Ionisation (ESI).

Die *Oberflächenspannungen* wurden am Institut für Makromolekulare Chemie in Braunschweig nach der Wilhelmy-Plattenmethode in Wasser vermessen.

Die *Endgruppentitrationen* wurden mit einem Titrationsautomaten der Firma Metrohm, Typ Titrino 716 DMS, am Deutschen Kunststoff-Institut in Darmstadt durchgeführt.

Mein *Dank* gilt Frau K. Jungk, Frau K. Lewerenz und Frau C. Rudolph sowie den Herren Dr. S. Braun, K.O. Runzheimer und Prof. Dr. H.J. Veith für die Durchführung der analytischen und spektroskopischen Messungen am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Darmstadt.

Besonders bedanke ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. J. Malluche für die Durchführung von Endgruppentitrationen am Deutschen Kunststoff-Institut in Darmstadt.

Weiterhin danke ich der Südzucker, Mannheim/Ochsenfurt, für die Bereitstellung von 5-Hydroxymethylfurfural, Isomaltulose, Saccharose-6,6'-dicarbonsäure und der drei isomeren Saccharose-monocarbonsäuren.

(1) 6,6'-Dibrom-6,6'-didesoxy-saccharose (21)**[(6-Brom-6-desoxy- β -D-fructofuranosyl)-6-brom-6-desoxy- α -D-glucopyranosid]**

Saccharose (10.0 g, 29.2 mmol) wird in 200 mL Pyridin bei 60 °C im Ultraschallbad gelöst, mit Molekularsieb 4 Å versetzt und unter Stickstoffatmosphäre auf 0 °C abgekühlt. Nach Zugabe von 47 g (179.0 mmol) Triphenylphosphin wird in die Reaktionsmischung portionsweise 30 g (90.0 mmol) Tetrabrommethan in 80 mL Pyridin zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für die Dauer von 60 min bei 0 °C gerührt und anschließend weitere 2 h auf 70 °C erhitzt. Nach der Zugabe von 150 mL Methanol wird die Reaktionslösung filtriert und i.Vak. eingeeengt. Der verbleibende Rückstand wird halbiert und jeweils an Kieselgel (6 × 25 cm, 1 L CHCl₃, dann Umstellung auf EtOAc/EtOH/H₂O 45:5:3) aufgetrennt. Man erhält somit insgesamt 9.16 g (67 %) 6,6'-Dibrom-6,6'-didesoxy-saccharose (**21**) als farblosen Hartschaum; $R_f = 0.3$ (EtOAc/EtOH/H₂O 45:5:3).

¹H NMR (300 MHz, D₂O): $\delta = 3.48$ (dd, 1H, 4-H), 3.58 (dd, 1H, 2-H), 3.70 (s, 2H, 1'-H₂), 3.64-3.83 (m, 4H, 6-H₂, 6'-H₂), 3.79 (t, 1H, 3-H), 4.07 (m, 1H, 5-H), 4.07 (ddd, 1H, 5'-H), 4.15 (dd, 1H, 4'-H), 4.24 (d, 1H, 3'-H), 5.42 (d, 1H, 1-H); $J_{1,2} = 3.9$, $J_{2,3} = 10.0$, $J_{3,4} = J_{4,5} = 9.4$, $J_{3',4'} = 8.4$, $J_{4',5'} = 7.1$ Hz.

¹³C NMR (75.5 MHz, D₂O): $\delta = 36.2$ (C-6, C-6'), 63.9 (C-1'), 73.8 (C-2), 73.9 (C-5), 74.2 (C-4), 74.9 (C-3), 79.3 (C-3'), 79.5 (C-4'), 83.4 (C-5'), 95.2 (C-1), 106.7 (C-2').

(2) 6,6'-Diazido-6,6'-didesoxy-saccharose (23)**[(6-Azido-6-desoxy- β -D-fructofuranosyl)-6-azido-6-desoxy- α -D-glucopyranosid]**

Die 6,6'-Dibrom-saccharose (**21**) (1.66 g, 3.55 mmol) wird in DMF (50 mL) gelöst und zwei Mal mit frisch geglühtem Molekularsieb 4 Å getrocknet. Zur Neutralisation von Basenspuren wird eine Spatelspitze saurer Ionentauscher (Amberlite IR-120, H⁺-Form, mit DMF vorgewaschen) beigegeben. Nach der Zugabe von 2.40 g (36.00 mmol) Natriumazid wird die Reaktionsmischung für 20 h auf 100 °C erhitzt. Nach Filtration durch Cellulose wird zur Entionisierung der Reaktionsmischung mit Mischbetttaucher (DOWEX mixed bed 50W×8(H⁺)/1×8(OH⁻), 1:1) versetzt und weitere 24 h gerührt. Nach Filtration und Entfernung des Lösungsmittels wird der verbleibende Rückstand an Kieselgel (3.5 × 22 cm, EtOAc/EtOH/H₂O 45:5:3) getrennt. Man erhält 1.22 g (88 %)

6,6'-Diazido-6,6'-dideoxy-saccharose (**23**) als schwach gelben, amorphen Hartschaum; $R_f = 0.47$ (Acetonitril/Wasser 6:1).

^1H NMR (300 MHz, D_2O): $\delta = 3.40$ (dd, 1H, 4-H), 3.49-3.78 (m, 8H, 2-H, 3-H, 6-H₂, 1'-H₂, 6'-H₂), 3.92-4.00 (m, 2H, 5-H, 5'-H), 4.06 (dd, 1H, 4'-H), 4.19 (d, 1H, 3'-H), 5.38 (d, 1H, 1-H); $J_{1,2} = 3.8$, $J_{3,4} = J_{4,5} = 9.5$, $J_{3',4'} = J_{4',5'} = 8.3$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, D_2O): $\delta = 53.7$ (C-6), 55.5 (C-6'), 63.7 (C-1'), 72.8 (C-4), 73.5 (C-2), 73.6 (C-5), 74.8 (C-3), 77.9 (C-4'), 78.8 (C-3'), 82.2 (C-5'), 94.6 (C-1), 106.8 (C-2').

(3) **6,6'-Diazido-6,6'-dideoxy-2,3,4,1',3',4'-hexa-O-methyl-saccharose (50)**
[[6-Azido-6-desoxy-1,3,4-tri-O-methyl- β -D-fructofuranosyl]-6-azido-6-desoxy-2,3,4-tri-O-methyl- α -D-glucopyranosid]

Eine Lösung des Rohprodukts von Diazid **23** (6.19 g, max. 11.15 mmol, nach Vorschrift (2)) in 250 mL abs. THF wird mit 15.00 g gepulvertem und getrocknetem KOH (267.60 mmol) sowie 18.90 g (8.2 mL, 133.80 mmol) Methyljodid versetzt. Man rührt unter Argonatmosphäre bei Raumtemp. ca. 48 h bis im DC vollständiger Umsatz zum Produkt zu erkennen ist ($R_f = 0.78$ in EtOAc/EtOH/ H_2O 45:5:3). Zur Aufarbeitung wird mit 600 mL Wasser verdünnt und mit Dichlormethan extrahiert (6 x 250 mL). Nach Trocknung der organischen Phase mit Natriumsulfat wird i.Vak. eingedampft. Die 4.85 g des erhaltenen gelb-roten Sirups werden an Kieselgel aufgereinigt (4.5 x 25 cm, Toluol/EtOAc 2:1), wobei man nach Einrotieren i.Vak. der Fraktion mit $R_f = 0.38$ (Toluol/EtOAc 2:1) 3.48 g (65 % bezogen auf Dibromid **21**) des permethylierten Diazids **50** als schwach gelbliches Öl erhält; $[\alpha]_D^{20} = +64.5$ ($c = 1.0$, CHCl_3).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.05$ (dd, 1H, 4-H), 3.15 (dd, 1H, 2-H), 3.30-3.62 (m, 7H, 6-H₂, 6'-H₂, 1-H₂, 3-H), 3.43-3.62 (6s, 18H, 6 OCH₃), 3.82 (t, 1H, 4'-H), 3.93-4.01 (m, 2H, 5-H, 5'-H), 4.07 (d, 1H, 3'-H), 5.55 (d, 1H, 1-H); $J_{1,2} = 3.70$, $J_{2,3} = 9.7$, $J_{3',4'} = J_{4',5'} = 7.5$, $J_{5',6'} = 3.8$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 51.9$ (C-6), 56.6 (C-6'), 58.5-60.7 (6 OCH₃), 70.3 (C-5), 73.9 (C-1'), 79.2 (C-5'), 80.2 (C-4), 81.6 (C-2), 83.0 (C-3), 84.3 (C-4'), 85.1 (C-3'), 89.2 (C-1), 104.4 (C-2').

C ₁₈ H ₃₂ N ₆ O ₉	(476.49)	Ber.	C 45.37	H 6.77	N 17.64
		Gef.	C 44.70	H 6.70	N 17.17

(4) **6,6'-Diamino-6,6'-didesoxy-2,3,4,1',3',4'-hexa-*O*-methyl-saccharose (51)**
[(6-Amino-6-desoxy-1,3,4-tri-*O*-methyl-β-D-fructofuranosyl)-6-amino-6-desoxy-2,3,4-tri-*O*-methyl-α-D-glucopyranosid]

a) durch Staudinger-Reduktion

Eine Lösung des permethylierten Diazids **50** (2.92 g, 6.13 mmol) in 30 mL abs. Methanol und 6 mL abs. Dioxan wird mit Molekularsieb 3 Å getrocknet. Nach Zugabe von Triphenylphosphin (11.25 g, 42.91 mmol) wird unter Argonatmosphäre 2 h bei Raumtemp. gerührt, wobei Gasentwicklung zu beobachten ist. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung zunächst mit 12.2 mL konz. Ammoniaklösung versetzt, bevor das Molekularsieb abfiltriert und die Lösung i.Vak eingedampft wird. Der verbleibende Rückstand wird in 120 mL Wasser aufgenommen und mit Toluol (3 x 140 mL) gewaschen. Einengen der wässrigen Phase i.Vak. liefert 2.73 g Rohprodukt, das an Kieselgel (4 x 30 cm, EtOH/NH₃ 6:1) gereinigt wird, wobei schließlich 2.39 g (92 %) des Diamins **51** mit $R_f = 0.4$ (EtOH/NH₃ 6:1) anfallen; $[\alpha]_D^{20} = +72.16$ ($c = 1.25$, CHCl₃).

b) durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid

Zu einer Lösung von 7 mg (0.15 mmol) LiAlH₄ in 1 mL abs. Diethylether tropft man unter ständigem Rühren langsam eine Lösung von 28 mg (0.06 mmol) permethyliertem Saccharose-6,6'dicarbonsäurediamid **78** in 1 mL abs. Diethylether zu, wobei Wasserstoffentwicklung zu erkennen ist. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. hydrolysiert man durch langsame Zugabe von 0.1 mL Eiswasser. Man filtriert von abgeschiedenem Aluminiumhydroxid ab und wäscht gründlich mit Diethylether nach. Eindampfen des Lösungsmittels i.Vak. und Flash-Chromatographie an Kieselgel (2 x 0.5 cm, EtOH/NH₃ 6:1) liefert quantitativ das Diamin **51** (24 mg).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.48 (s, 4H, 2 NH₂), 2.79 (dd, 1H, 6-H_a), 2.87-3.05 (m, 4H, 6'-H₂, 4-H, 6-H_b), 3.09 (dd, 1H, 2-H), 3.40-3.61 (m, 3H, 3-H, 1'-H₂), 3.42, 3.46, 3.47, 3.49, 3.55, 3.62 (6s, 18H, 6 OCH₃), 3.76-3.83 (m, 3H, 5'-H, 4'-H, 5-H), 4.04 (d, 1H, 3'-H), 5.49 (d, 1H, 1-H); $J_{1,2} = 3.7$, $J_{2,3} = 9.7$, $J_{5,6a} = 5.7$, $J_{6a,6b} = 13.5$, $J_{3',4'} = 7.5$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 42.8 (C-6), 45.1 (C-6'), 58.4, 58.4, 58.5, 59.5, 60.4, 60.6 (6 OCH_3), 72.0 (C-5), 74.2 (C-1'), 80.8 (C-4), 81.8 (C-5'), 81.9 (C-2), 83.0 (C-3), 84.0 (C-4'), 85.5 (C-3'), 89.5 (C-1), 103.8 (C-2').

MS (FD, 20mA): m/z = 425 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_9$	(424.49)	Ber.	C 50.93	H 8.55	N 6.60
		Gef.	C 50.25	H 8.66	N 6.45

(5) **6,6'-Didesoxy-2,3,4,1',3',4'-hexa-*O*-methyl-6,6'-dipropylamido-saccharose (53)**
[[6-Desoxy-1,3,4-tri-*O*-methyl-6-propylamido- β -D-fructofuranosyl)-6-desoxy-2,3,4-tri-*O*-methyl-6-propylamido- α -D-glucopyranosid]

Eine Lösung von 96 mg (0.23 mmol) des Diamins **51** in 4 mL absolutem DMF wird mit Molekularsieb 4 Å getrocknet. Bei Eiskühlung versetzt man unter Rühren mit 85 mg (0.92 mmol) Propionsäurechlorid. Nach 10 min entfernt man das Eisbad und lässt bei Raumtemp. für 1 h rühren. Zur Aufarbeitung filtriert man das Molekularsieb ab und entfernt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird in 20 mL CH_2Cl_2 aufgenommen und mit ges. NaHCO_3 -Lsg. (2 x 20 mL) und Wasser (2 x 20 mL) gewaschen. Die organische Phase wird mit Na_2SO_4 getrocknet und i.Vak. eingedampft. Durch Reinigung an Kieselgel (2 x 20 cm, EtOAc/EtOH/ H_2O 45:5:3), Einengen der Fraktion mit R_f = 0.28 und Trocknen i.Vak. erhält man 122 mg (quant.) des Diamids **53** als farblosen Hartschaum; $[\alpha]_D^{20} = +40.1$ ($c = 1.0$, CHCl_3).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.15 (t, 6H, 2 CH_2CH_3), 2.22 (m, 4H, 2 CH_2CH_3), 2.87 (dd, 1H, 4-H), 3.10 (dd, 1H, 2-H), 3.40-3.69 (m, 7H, 3-H, 1'- H_2 , 6- H_2 , 6'- H_2), 3.42, 3.45, 3.45, 3.49, 3.56, 3.61 (6s, 18H, 6 OCH_3), 3.74 (t, 1H, 4'-H), 3.90 (m, 2H, 5-H, 5'-H), 4.01 (d, 1H, 3'-H), 5.45 (d, 1H, 1-H), 6.06-6.38 (2bs, 2H, 2 NH); $J_{1,2} = 3.7$, $J_{2,3} = 9.7$, $J_{3',4'} = J_{4',5'} = 6.8$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 9.7, 9.8 (2 CH_2CH_3), 29.5 (2 CH_2CH_3), 40.5 (C-6), 42.7 (C-6'), 58.3, 58.3, 58.7, 59.4, 60.6, 60.6 (6 OCH_3), 69.9 (C-5), 73.9 (C-1'), 79.0 (C-5'), 81.4 (C-4), 81.6 (C-2), 82.9 (C-3), 85.0 (C-4'), 85.4 (C-3'), 89.6 (C-1), 104.8 (C-2'), 173.9, 174.1 (2 CO).

MS (FD, 20mA): $m/z = 260$ [6-Propylamido-glucofuranosyl]⁺, [6-Propylamido-fructofuranosyl]⁺, 536 [M]⁺.

(6) **2,3,4,1',3',4'-Hexa-*O*-acetyl-6,6'-diazido-6,6'-dideoxy-saccharose (54)**
[(1,3,4-Tri-*O*-acetyl-6-azido-6-desoxy-β-D-fructofuranosyl)-2,3,4-tri-*O*-acetyl-6-azido-6-desoxy-α-D-glucofuranosid]

Eine Lösung von 5.97 g (11 mmol) des nach Vorschrift (2) erhaltenen Rohprodukts von **23** in 250 mL Pyridin wird mit Molekularsieb 4 Å getrocknet und anschließend im Eisbad gekühlt. Man tropft langsam 6.62 mL (60 mmol) Acetanhydrid zu, entfernt das Eisbad und rührt bei Raumtemp. für 48 h. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung auf 250 mL Eis gegeben und mit CHCl₃ extrahiert (3 x 250 mL). Nach dem Eindampfen der organischen Phase i.Vak. wird an Kieselgel getrennt (4.5 x 25 cm, Toluol/EtOAc 2:1). Einengen der Fraktion mit $R_f = 0.32$ liefert nach Trocknen i.Vak. 3.86 g (75 % bezogen auf das Dibromid **21**) des acetylierten Diazids **54** als farblosen Sirup; $[\alpha]_D^{20} = +46.8$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.96$ -2.11 (6s, 18H, 6 COCH₃), 3.26 (dd, 1H, 6-H_a), 3.36 (dd, 1H, 6-H_b), 3.49 (dd, 1H, 6'-H_a), 3.62 (dd, 1H, 6'-H_b), 4.05-4.23 (m, 4H, 5-H, 1'-H₂, 5'-H), 4.79 (dd, 1H, 2-H), 4.96 (dd, 1H, 4-H), 5.27 (dd, 1H, 4'-H), 5.37-5.44 (m, 2H, 3-H, 3'-H), 5.62 (d, 1H, 1-H); $J_{1,2} = 3.6$, $J_{2,3} = 10.4$, $J_{3,4} = J_{4,5} = 9.8$, $J_{5,6a} = 2.75$, $J_{6a,6b} = 13.3$, $J_{4',5'} = 5.9$, $J_{5',6'a} = 4.27$, $J_{5',6'b} = 7.43$, $J_{6'a,6'b} = 13.1$ Hz.

¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 20.4$ -20.6 (6 COCH₃), 51.0 (C-6), 52.7 (C-6'), 62.5 (C-1'), 69.2 (C-3), 69.2 (C-4), 69.6 (C-5), 70.2 (C-2), 75.6 (C-4'), 75.8 (C-3'), 80.1 (C-5'), 90.2 (C-1), 103.9 (C-2'), 169.5-170.0 (6 COCH₃).

MS (ESI): $m/z = 667$ [M + Na]⁺.

(7) **6,6'-Diazido-2,3,4,1',3',4'-hexa-*O*-benzoyl-6,6'-dideoxy-saccharose (55)**
[(6-Azido-1,3,4-tri-*O*-benzoyl-6-desoxy- β -D-fructofuranosyl)-6-azido-2,3,4-tri-*O*-benzoyl-6-desoxy- α -D-glucopyranosid]

Eine Lösung von 1.08 g (2.5 mmol) des Rohprodukts von **23** (nach Vorschrift (2)) in 50 mL abs. Pyridin wird mit Molekularsieb 4 Å getrocknet. Man kühlt auf dem Eisbad und versetzt unter Rühren mit 2.10 g (15.0 mmol) Benzoylchlorid. Man lässt die Reaktionslösung auf Raumtemp. erwärmen und rührt für 24 h weiter. Zur Aufarbeitung filtriert man das Molekularsieb ab, hydrolysiert mit 10 mL Eiswasser und verdünnt mit CH₂Cl₂ (500 mL). Nach dem Waschen mit 2 N H₂SO₄ (2 x 300 mL), ges. NaHCO₃-Lsg. (300 mL) und Wasser (2 x 300 mL) wird die organische Phase mit Na₂SO₄ getrocknet. Eindampfen des Lösungsmittels i.Vak. und Trennung an Kieselgel (3 x 30 cm, Toluol/EtOAc 8:1) liefert nach Einengen der Fraktion mit $R_f = 0.71$ und Trocknen i.Vak. 1.50 g (60 % bezogen auf Dibromid **21**) des benzylierten Diazids **55** als farblosen Hartschaum; $[\alpha]_D^{20} = +33.7$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 3.38$ (m, 2H, 6-H₂), 3.70 (dd, 1H, 6'-H_a), 3.94 (dd, 1H, 6'-H_b), 4.53 (td, 1H, 5'-H), 4.56 (m, 1H, 5-H), 4.62 (dd, 2H, 1'-H₂), 5.46 (dd, 1H, 2-H), 5.62 (t, 1H, 4-H), 5.86 (t, 1H, 4'-H), 6.02 (d, 1H, 3'-H), 6.10 (d, 1H, 1-H), 6.17 (t, 1H, 3-H), 7.15-8.15 (m, 30H, 6 C₆H₅); $J_{1,2} = 3.5$, $J_{2,3} = 10.2$, $J_{3,4} = J_{4,5} = 9.8$, $J_{1'a,1'b} = 12.0$, $J_{3',4'} = J_{4',5'} = 6.5$, $J_{5',6'a} = 3.7$, $J_{5',6'b} = 6.8$, $J_{6'a,6'b} = 13.2$ Hz.

¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 51.0$ (C-6), 52.6 (C-6'), 65.1 (C-1'), 69.5 (C-4), 69.8 (C-3), 70.2 (C-5), 71.0 (C-2), 76.3 (C-4'), 77.2 (C-3'), 79.9 (C-5'), 90.8 (C-1), 104.1 (C-2'), 128.3-133.7 (6 C₆H₅), 165.2-165.6 (6 CO).

MS (ESI): $m/z = 425$ [M + Na]⁺.

C ₅₄ H ₄₄ N ₆ O ₁₅	(1019.97)	Ber.	C 63.78	H 4.36	N 8.26
		Gef.	C 63.93	H 4.33	N 7.99

(8) **6-Acetamido-2,3,1',3',4'-penta-*O*-acetyl-6'-amino-6,6'-dideoxy-saccharose (56)**
[(1,3,4-Tri-*O*-acetyl-6-amino-6-desoxy- β -D-fructofuranosyl)-6-acetamido-2,3-di-*O*-acetyl-6-desoxy- α -D-glucopyranosid]

Eine Lösung von 193 mg (0.30 mmol) Diazid **54** in 20 mL EtOAc wird mit 100 mg 10proz. Palladium auf Aktivkohle versetzt und unter starkem Rühren für 48 h bei Raumtemp. hydriert. Zur Aufarbeitung wird der Katalysator über Kieselgur abgesaugt und das Lsm. i.Vak. eingedampft. Man erhält so 178 mg (quant.) **56** als farblosen Hartschaum.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.05-2.18 (6s, 18H, 6 COCH_3), 2.87 (dd, 1H, 6'- H_a), 3.02 (dd, 1H, 6'- H_b), 2.87-3.02 (m, 3H, 4-OH, 6'- NH_2), 3.36 (t, 1H, 4-H), 3.41 (m, 1H, 6- H_a), 3.74 (m, 1H, 6- H_b), 3.97 (m, 2H, 5-H, 5'-H), 4.08 (d, 1H, 1'- H_a), 4.15 (d, 1H, 1'- H_b), 4.77 (dd, 1H, 2-H), 5.31 (m, 2H, 4'-H, 3-H), 5.48 (d, 1H, 3'-H), 5.59 (d, 1H, 1-H), 7.04 (t, 1H, 6-NH); $J_{1,2} = 3.7$, $J_{2,3} = 10.4$, $J_{3,4} = J_{4,5} = 9.8$, $J_{3',4'} = 6.4$, $J_{5',6'a} = 7.2$, $J_{5',6'b} = 3.6$, $J_{6'a,6'b} = 14.0$, $J_{1'a,1'b} = 11.8$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 20.5-22.8 (COCH_3), 39.9 (C-6), 43.3 (C-6'), 63.9 (C-1'), 69.0 (C-4), 70.6 (C-2), 70.6 (C-3), 72.5 (C-5), 75.2 (C-4'), 76.1 (C-3'), 82.7 (C-5'), 90.2 (C-1), 103.0 (C-2'), 170.0-172.4 (COCH_3).

MS (FD, 20 mA): $m/z = 593$ $[\text{M} + \text{H}]^+$, 288 [6-Acetamido-2,3-di-*O*-acetyl-glucopyranosyl] $^+$.

(9) **6'-Amino-2,3,1',3',4'-penta-*O*-benzoyl-6-benzoylamido-6,6'-dideoxy-saccharose (57)**
[(6-Amino-1,3,4-tri-*O*-benzoyl-6-desoxy- β -D-fructofuranosyl)-2,3-di-*O*-benzoyl-6-benzoylamido-6-desoxy- α -D-glucopyranosid]

Eine Lösung des Diazids **55** (148 mg, 0.15 mmol) in EtOAc (10 mL) wird mit 0.1 mL Essigsäure und einer Spatelspitze 10proz. Palladium auf Aktivkohle versetzt. Man hydriert unter starkem Rühren bei Raumtemp. für 48 h, filtriert über Kieselgur und dampft das Lsm. i.Vak. ein. Der sirupöse Rückstand wird an Kieselgel getrennt (1.5 x 15 cm, EtOAc/MeOH 10:1). Einengen der Fraktion mit $R_f = 0.24$ und Trocknen i.Vak. liefert 46 mg (32 %) **57** als farblosen Hartschaum.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.04 (d, 2H, 6'-H₂), 3.30 (m, 1H, 6-H_a), 3.58-3.66 (m, 4H, 4-H, 4-OH, 6'-NH₂), 4.04 (m, 1H, 6-H_b), 4.12 (m, 1H, 5'-H), 4.19 (m, 1H, 5-H), 4.48 (s, 2H, 1'-H₂), 5.17 (dd, 1H, 2-H), 5.70 (t, 1H, 4'-H), 5.93 (d, 1H, 3'-H), 6.03 (d, 1H, 1-H), 7.09-8.16 (m, 30H, 6 C₆H₅), 7.23 (t, 1H, 6-NH); $J_{1,2} = 3.7$, $J_{2,3} = J_{3,4} = J_{4,5} = 9.8$, $J_{3',4'} = J_{4',5'} = 6.1$, $J_{5',6'} = 4.9$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 40.2 (C-6), 43.2 (C-6'), 65.0 (C-1'), 69.4 (C-4), 71.5 (C-3), 71.9 (C-2), 73.4 (C-5), 76.4 (C-4'), 77.2 (C-3'), 82.4 (C-5'), 91.1 (C-1), 104.2 (C-2'), 127.6-134.0 (6 C₆H₅), 165.5-169.6 (6 COC₆H₅).

(10) **6-Acetamido-2,3,1',3',4'-penta-*O*-acetyl-6,6'-didesoxy-6'-propylamido-saccharose (58)**

[(1,3,4-Tri-*O*-acetyl-6-desoxy-6-propylamido- β -D-fructofuranosyl)-6-acetamido-2,3-di-*O*-acetyl-6-desoxy- α -D-glucopyranosid]

Eine eisgekühlte Lösung von 159 mg (0.27 mmol) **56** in 6 mL abs. DMA wird mit Molekularsieb 4 Å getrocknet und anschließend unter Rühren mit 64 mg (0.69 mmol) Propionsäurechlorid versetzt. Man rührt unter stetiger Eiskühlung für 1 h weiter, bevor zur Zerstörung von überschüssigem Säurechlorid 0.5 mL abs MeOH zugetropft werden. Die Reaktionslösung wird filtriert und i.Vak. eingedampft. Der Rückstand wird an Kieselgel gereinigt (1.5 cm x 20 cm, Acetonitril/Wasser 6:1). Einengen der Fraktion mit $R_f = 0.72$ und Trocknen i.Vak. liefert 104 mg (60 %) Diamid **58** als hellgelben Hartschaum; $[\alpha]_D^{20} = +22.9$ ($c = 1.0$, CHCl_3).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.16 (t, 3H, COCH₂CH₃), 2.03-2.18 (6s, 18H, 6 COCH₃), 2.26 (q, 2H, COCH₂CH₃), 3.38 (t, 1H, 4-H), 3.48 (dd, 1H, 6-H_a), 3.54-3.64 (m, 2H, 6'-H₂), 3.74 (ddd, 1H, 6-H_b), 3.96 (dt, 1H, 5-H), 4.11 (m, 3H, 5'-H, 1'-H₂), 4.64 (d, 1H, 4-OH), 4.70 (dd, 1H, 2-H), 5.28 (t, 1H, 4'-H), 5.37 (t, 1H, 3-H), 5.45 (d, 1H, 3'-H), 5.62 (d, 1H, 1-H), 6.30 (t, 1H, 6'-NH), 6.73 (t, 1H, 6-NH); $J_{1,2} = 3.8$, $J_{2,3} = 10.4$, $J_{3,4} = J_{4,5} = 9.8$, $J_{5,6a} = J_{5,6b} = 3.1$, $J_{6a,\text{NH}} = 6.2$, $J_{6a,6b} = 14.7$, $J_{3',4'} = J_{4',5'} = 6.3$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 9.7 (COCH₂CH₃), 20.6-22.9 (6 COCH₃), 29.5 (COCH₂CH₃), 40.1 (C-6), 41.5 (C-6'), 63.3 (C-1'), 69.4 (C-4), 70.6 (C-3), 71.1 (C-2), 72.3 (C-5), 75.5 (C-3'), 78.8 (C-4'), 79.5 (C-5'), 89.9 (C-1), 103.6 (C-2'), 169.9-174.6 (CO, 6 COCH₃).

MS (FD, 20 mA): $m/z = 649 [M + H]^+$.

(11) **6-Acetamido-6'-propylamido-6,6'-dideoxy-saccharose (59)**
[[6-Desoxy-6-propylamido- β -D-fructofuranosyl)-6-acetamido-6-desoxy- α -D-glucopyranosid]

Eine Lösung von 89 mg (0.13 mmol) Diamid **58** in 3 mL abs. Methanol wird mit Molekularsieb 3 Å getrocknet und mit einer katalytischen Menge Natriummethoxid versetzt. Man rührt bei Raumtemp. für 30 min bis dünnschichtchromatographisch nur noch ein Fleck nachgewiesen werden kann. Man neutralisiert durch Zugabe von Mischbetttaucher (DOWEX mixed bed 50Wx8(H⁺)/1x8(OH⁻), 1:1), filtriert und wäscht mit Methanol nach. Nach dem Entfernen des Lsm. und Trocknen i.Vak. erhält man so 47 mg (80 %) des entschützten Diamids **59** als farblosen Hartschaum; $R_f = 0.25$ (Acetonitril/Wasser 6:1).

¹H NMR (300 MHz, CD₃OD): $\delta = 1.13$ (t, 3H, COCH₂CH₃), 1.98 (s, 3H, COCH₃), 2.24 (q, 2H, COCH₂CH₃), 3.11 (t, 1H, 4-H), 3.35-3.47 (m, 3H, 2-H, 6-H_a, 6'-H_b), 3.54-3.64 (m, 4H, 1'-H₂, 6-H_b, 6'-H_b), 3.68 (t, 1H, 3-H), 3.77 (ddd, 1H, 5'-H), 3.92 (m, 2H, 5-H, 4'-H), 4.06 (d, 1H, 3-H), 5.35 (d, 1H, 1-H); $J_{1,2} = 3.8$, $J_{2,3} = J_{3,4} = J_{4,5} = 9.4$, $J_{3',4'} = 8.0$, $J_{4',5'} = 7.8$, $J_{5',6'a} = 7.8$, $J_{5',6'b} = 3.8$ Hz.

¹³C NMR (75.5 MHz, CD₃OD): $\delta = 10.3$ (COCH₂CH₃), 22.6 (COCH₃), 30.1 (COCH₂CH₃), 41.9 (C-6), 43.8 (C-6'), 64.1 (C-1'), 72.4 (C-5), 73.2 (C-4), 73.4 (C-2), 74.3 (C-3), 78.1 (C-4'), 79.1 (C-3'), 81.4 (C-5'), 93.4 (C-1), 105.6 (C-2'), 173.9, 177.3 (CO, COCH₃).

(12) **6,6'-Diazido-6,6'-didesoxy-2,3,4,1',3',4'-hexa-*O*-pivaloyl-saccharose (60)**
[(6-Azido-6-desoxy-1,3,4-tri-*O*-pivaloyl- β -D-fructofuranosyl)-6-azido-6-desoxy-2,3,4-tri-*O*-pivaloyl- α -D-glucopyranosid]

Eine Lösung von 2.5 g (6.37 mmol) des Azids **23** in 40 mL Pyridin wird mit Molekularsieb 4 Å getrocknet. Nach Zugabe von 18 mL (146.00 mmol) Pivaloylchlorid erhitzt man unter Feuchtigkeitsausschluss für 3 d auf 70 °C, bis dünnschichtchromatographisch (Toluol/EtOAc 10:1) nur noch ein Fleck nachzuweisen ist. Zur Aufarbeitung hydrolysiert man das Reaktionsgemisch mit 100 mL Eiswasser und extrahiert mit 300 mL CH₂Cl₂. Die organische Phase wird nacheinander mit 1 N HCl (2 x 200 mL) und ges. NaHCO₃-Lsg. (2 x 200 ml) gewaschen und i.Vak. eingedampft. Der erhaltene sirupöse Rückstand wird an Kieselgel (3 x 25 cm, Toluol/EtOAc 10:1) gereinigt, wobei zwei Fraktionen erhalten werden: Die Hauptprodukt-Fraktion mit $R_f = 0.6$ wird eingedampft und noch mehrmals mit Wasser (4 x 50 mL) und Toluol (2 x 50 mL) nachgedampft, wodurch man nach Trocknen i.Vak. 4.9 g (86 %) perpivaloyliertes Diazid **60** als farblosen Hartschaum erhält; $[\alpha]_D^{20} = +56.1$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.12$ - 1.28 (6s, 54H, 6 COC(CH₃)₃), 3.32 (dd, 1H, 6-H_a), 3.51 (dd, 1H, 6'-H_a), 3.61 (dd, 1H, 6-H_b), 3.77 (dd, 1H, 6'-H_b), 3.99 (s, 2H, 1'-H₂), 4.08 (td, 1H, 5'-H), 4.37 (ddd, 1H, 5-H), 5.00 (dd, 1H, 2-H), 5.16 (dd, 1H, 4-H), 5.47 (t, 1H, 4'-H), 5.51 (dd, 1H, 3-H), 5.61 (d, 1H, 3'-H), 5.66 (d, 1H, 1-H); $J_{1,2} = 3.8$, $J_{2,3} = 10.3$, $J_{3,4} = 9.4$, $J_{4,5} = 10.0$, $J_{5,6a} = 5.5$, $J_{5,6b} = 2.7$, $J_{6a,6b} = 13.4$, $J_{3',4'} = 8.4$, $J_{4',5'} = J_{5',6'a} = 8.0$, $J_{5',6'b} = 4.4$, $J_{6'a,6'b} = 13.1$ Hz.

¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 26.7$ - 27.4 (6 COC(CH₃)₃), 38.9-39.0 (6 COC(CH₃)₃), 51.5 (C-6), 52.9 (C-6'), 63.9 (C-1'), 69.2 (C-4), 69.4, 69.5 (C-5, C-3), 70.1 (C-2), 74.5 (C-4'), 74.8 (C-3), 79.1 (C-5'), 89.4 (C-1), 102.7 (C-2'), 176.7-177.6 (6 COC(CH₃)₃).

MS (ESI): $m/z = 919$ [M + Na]⁺.

C ₄₂ H ₆₈ N ₆ O ₁₅	(897.03)	Ber.	C 56.24	H 7.64	N 9.37
		Gef.	C 56.22	H 7.58	N 9.20

Bei der chromatographischen Aufreinigung werden 163 mg (4 %) Nebenprodukt (3,6-Anhydro-1,4-di-*O*-pivaloyl- β -D-fructofuranosyl)-6-azido-6-desoxy-2,3,4-tri-*O*-pivaloyl-

α -D-glucopyranosid (**62**) als farbloser Hartschaum isoliert; $[\alpha]_D^{20} = +66.76$ ($c = 1.05$, CHCl_3), $R_f = 0.3$ (Toluol/EtOAc 10:1).

Spektroskopische Daten von **62**:

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.13$ - 1.23 (5s, 45H, 5 $\text{COC}(\text{CH}_3)_3$), 3.23 (dd, 1H, 6- H_a), 3.33 (dd, 1H, 6- H_b), 4.03 (dd, 1H, 6'- H_a), 4.19 (d, 1H, 6'- H_b), 4.26 (d, 1H, 1'- H_a), 4.36 (d, 1H, 3'-H), 4.40 (m, 1H, 5-H), 4.47 (d, 1H, 1'- H_b), 4.55 (s, 1H, 5'-H), 4.87 (dd, 1H, 2-H), 5.11 (m, 2H, 4-H, 4'-H), 5.64 (m, 2H, 1-H, 3-H); $J_{1,2} = 3.6$, $J_{2,3} = 10.3$, $J_{5,6a} = 5.4$, $J_{5,6b} = 2.8$, $J_{6a,6b} = 13.3$, $J_{3',4'} = 2.2$, $J_{5',6'a} = 1.3$, $J_{6'a,6'b} = 8.6$, $J_{1'a,1'b} = 12.2$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.1$ - 27.3 (5 $\text{COC}(\text{CH}_3)_3$), 38.9 (5 $\text{COC}(\text{CH}_3)_3$), 51.4 (C-6), 64.9 (C-1'), 69.4 (C-3, C-4, C-5), 70.9 (C-6'), 71.2 (C-2), 76.1 (C-3'), 77.9 (C-4'), 79.7 (C-5'), 91.2 (C-1), 108.6 (C-2'), 176.8-177.8 (5 $\text{COC}(\text{CH}_3)_3$).

MS (ESI): $m/z = 792$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

(13) **6,6'-Diamino-6,6'-didesoxy-2,3,4,1',3',4'-hexa-O-pivaloyl-saccharose (61)**
[(6-Amino-6-desoxy-1,3,4-tri-O-pivaloyl- β -D-fructofuranosyl)-6-amino-6-desoxy-2,3,4-tri-O-pivaloyl- α -D-glucopyranosid]

Zu einer Lösung des Diazids **60** (557 mg, 0.62 mmol) in 50 mL trockenem Essigester werden 250 mg 10proz. Palladium auf Aktivkohle gegeben. Unter starkem Rühren wird für 3 h unter Wasserstoffatmosphäre hydriert. Zur Aufarbeitung filtriert man über Kieselgur, wäscht mit Essigester (50 mL) nach und entfernt das Lösungsmittel i.Vak. ohne zu Heizen. Der erhaltene Rückstand wird an Kieselgel getrennt (2 x 15 cm, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 5:1:0.2). Einengen der Fraktion mit $R_f = 0.5$ i.Vak. ohne externe Wärmezufuhr und anschließendes Trocknen i.Vak. liefert 471 mg (90 %) eines farblosen Hartschaumes von **61**; $[\alpha]_D^{20} = +42.3$ ($c = 1.0$, CHCl_3).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.12$, 1.16, 1.18, 1.19, 1.26, 1.29 (6s, 54H, 6 $\text{COC}(\text{CH}_3)_3$), 2.24 (s, 4H, 6- NH_2 , 6'- NH_2), 2.68 (dd, 1H, 6- H_a), 2.93 (dd, 1H, 6'- H_a), 2.99 (m, 1H, 6- H_b), 3.01 (dd, 1H, 6'- H_b), 3.94-4.00 (m, 3H, 1'- H_2 , 5'-H), 4.17 (ddd, 1H, 5-H), 4.92 (dd, 1H, 2-H), 5.13 (t, 1H, 4-H), 5.45 (t, 1H, 4'-H), 5.55 (t, 1H, 3-H), 5.59 (d,

^1H , 3'-H), 5.66 (d, 1H, 1-H); $J_{1,2} = 3.7$, $J_{2,3} = J_{3,4} = J_{4,5} = 10.0$, $J_{5,6a} = 4.3$, $J_{5,6b} = 2.7$, $J_{6a,6b} = 14.5$, $J_{3',4'} = J_{4',5'} = 8.6$, $J_{5',6'a} = 6.0$, $J_{5',6'b} = 3.7$, $J_{6'a,6'b} = 13.7$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.1$ -27.5 (6 $\text{COC}(\text{CH}_3)_3$), 39.0 (6 $\text{COC}(\text{CH}_3)_3$), 41.8 (C-6), 43.2 (C-6'), 64.6 (C-1'), 68.8 (C-4), 69.6 (C-3), 70.7 (C-2, C-5), 73.4 (C-4'), 75.3 (C-3'), 81.2 (C-5'), 89.5 (C-2'), 102.0 (C-1), 177.3-177.8 (6 $\text{COC}(\text{CH}_3)_3$).

MS (ESI): $m/z = 845$ $[\text{M}]^+$, 867 $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

$\text{C}_{42}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_{15}$	(845.04)	Ber.	C 59.69	H 8.58	N 3.31
		Gef.	C 59.01	H 8.41	N 3.29

(14) **6,6'-Didesoxy-6,6'-dipropylamido-2,3,4,1',3',4'-hexa-*O*-pivaloyl-saccharose (63)**
[[6-Desoxy-6-propylamido-1,3,4-tri-*O*-pivaloyl- β -D-fructofuranosyl)-6-desoxy-6-propylamido-2,3,4-tri-*O*-pivaloyl- α -D-glucopyranosid]

Zu einer Lösung von Diamin **61** (60 mg, 0.071 mmol) in 3 mL abs. Pyridin tropft man unter Eiskühlung und Rühren 0.2 mL Propionsäurechlorid zu. Man entfernt das Eisbad, lässt auf Raumtemp. erwärmen und rührt für 24 h weiter. Zur Aufarbeitung wird durch Zugabe von 50 mL Eiswasser hydrolysiert und mit CHCl_3 (50 mL) extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen (3 x 50 mL), getrocknet (MgSO_4) und i.Vak. eingengt. Durch Trennung an Kieselgel (1.5 x 20 cm, EtOAc/Toluol 2:1) und Einengen der Fraktion mit $R_f = 0.51$ erhält man 65 mg (98 %) **63** als gelblichen Hartschaum; $[\alpha]_D^{20} = +42.2$ ($c = 1.0$, CHCl_3).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.10$ -1.26 (8s, 60H, 6 $\text{COC}(\text{CH}_3)_3$, 2 COCH_2CH_3), 2.89 (dt, 1H, 6'-H_a), 3.56 (m, 2H, 6-H₂), 3.89 (d, 1H, 1'-H_a), 3.95 (d, 1H, 1'-H_b), 4.24-4.35 (m, 3H, 6'-H_b, 5-H, 5'-H), 4.88-4.96 (m, 2H, 2-H, 4-H), 5.48-5.62 (m, 4H, 1-H, 3-H, 3'-H, 4'-H), 6.20 (dd, 1H, 6'-NH), 6.98 (t, 1H, 6-NH); $J_{6\text{-NH},6} = 6.0$, $J_{1'a,1'b} = 11.7$, $J_{6'\text{-NH},6'a} = 4.5$, $J_{6'\text{-NH},6'b} = 7.9$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.3$, 9.5 (2 COCH_2CH_3), 26.8-27.1 (6 $\text{COC}(\text{CH}_3)_3$), 29.1-29.5 (2 COCH_2CH_3), 37.6 (C-6'), 38.6-38.8 (6 $\text{COC}(\text{CH}_3)_3$), 41.2 (C-6), 63.2 (C-1'), 68.6 (C-5), 68.8 (C-4), 69.1 (C-3), 69.9 (C-2), 74.5 (C-4'), 75.0 (C-3'), 77.3 (C-5'), 88.3 (C-1), 102.4 (C-2'), 174.2, 174.3 (2 COCH_2CH_3), 176.5-178.1 (6 $\text{COC}(\text{CH}_3)_3$).

MS (ESI): $m/z = 470$ [Propylamido-tri-*O*-pivaloyl-glucofuranosyl]⁺, [Propylamido-tri-*O*-pivaloyl-fructofuranosyl]⁺, 979 [M + Na]⁺.

(15) **6,6'-Didesoxy-6,6'-didodecylamido-2,3,4,1',3',4'-hexa-*O*-pivaloyl-saccharose (64)**
[[6-Desoxy-6-dodecylamido-1,3,4-tri-*O*-pivaloyl-β-D-fructofuranosyl]-6-desoxy-6-dodecylamido-2,3,4-tri-*O*-pivaloyl-α-D-glucofuranosid]

Zu einer Lösung von Diamin **61** (100 mg, 0.12 mmol) in 20 mL abs. Pyridin tropft man unter Eiskühlung und Rühren 0.12 mL (0.60 mmol) Laurinsäurechlorid. Man entfernt das Eisbad, lässt auf Raumtemp. erwärmen und rührt für 6 h weiter bis dünnschichtchromatographisch vollständiger Umsatz zu erkennen ist. Man hydrolysiert in Wasser (50 mL) und extrahiert mit CHCl₃ (50 mL). Eindampfen der organischen Phase i.Vak. liefert einen Rückstand, der an Kieselgel gereinigt wird (2 x 15 cm, Toluol/EtOAc 2:1). Eindampfen i.Vak. der Fraktion mit $R_f = 0.64$ ergibt 140 mg (98 %) des Diamids **64** als gelblichen Feststoff; $[\alpha]_D^{20} = +32.1$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.87$ (t, 6H, 2 CH₃), 1.13, 1.17, 1.18, 1.19, 1.25, 1.26 (6s, 54H, 6 COC(CH₃)₃), 1.22-1.34 (m, 32H, 16 -CH₂-), 1.61 (bs, 4H, 2 COCH₂CH₂), 2.18 (m, 4H, 2 COCH₂CH₂), 2.88 (m, 1H, 6'-H_a), 3.54 (m, 2H, 6-H₂), 3.88 (d, 1H, 1'-H_a), 3.95 (d, 1H, 1'-H_b), 4.25-4.37 (m, 3H, 6'-H_b, 5-H, 5'-H), 4.87-4.95 (m, 2H, 2-H, 4-H), 5.47-5.61 (m, 4H, 1-H, 3-H, 3'-H, 4'-H), 6.19 (dd, 1H, 6'-NH), 6.99 (t, 1H, 6-NH); $J_{1'a,1'b} = 11.7$ Hz.

¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.2$ (2 CH₃), 22.7 (-CH₂-), 25.6 (2 COCH₂CH₂), 27.0, 27.2, 27.3 (6 COC(CH₃)₃), 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 32.0 (-CH₂-), 36.5, 36.8 (2 COCH₂CH₂), 37.7 (C-6'), 38.8, 38.9, 39.0 (6 COC(CH₃)₃), 41.6 (C-6), 63.4 (C-1'), 68.8 (C-5), 69.0 (C-3), 69.3 (C-4), 70.2 (C-2), 74.9 (C-4'), 75.3 (C-3'), 77.5 (C-5'), 88.6 (C-1), 102.7 (C-2'), 173.8, 174.0 (2 COCH₂CH₂), 176.7, 177.1, 177.4, 177.6, 178.4 (6 COC(CH₃)₃).

(16) **6,6'-Didesoxy-6,6'-didodecylamido-saccharose (65)**
[(6-Desoxy-6-dodecylamido- β -D-fructofuranosyl)-6-desoxy-6-dodecylamido- α -D-glucopyranosid]

Das perpivaloylierte Diamid **64** (140 mg, 0.116 mmol) wird in abs. Methanol (15 mL) gelöst und mit einer katalytischen Menge Natriummethoxid versetzt. Man rührt für 6 h bei Raumtemp. und neutralisiert durch Zugabe von Amberlite IR-120 (H^+ -Form, mit Methanol vorgewaschen). Nach 10 min weiterem Rühren wird die Lösung filtriert, i.Vak. eingedampft und mehrmals mit Toluol (3 x 20 mL) koevaporiert. Nach Trocknen i.Vak. erhält man so 80 mg (quant.) des entschützten Diamids **65** als farblosen Feststoff; $[\alpha]_D^{20} = +33.2$ ($c = 1.0$, MeOH).

1H NMR (300 MHz, CD_3OD): $\delta = 0.89$ (t, 6H, 2 CH_3), 1.29 (bs, 32H, 16 $-CH_2-$), 1.60 (t, 4H, 2 $COCH_2CH_2$), 2.22 (t, 4H, 2 $COCH_2CH_2$), 3.11 (dd, 1H, 4-H), 3.39-3.49 (m, 3H, 2-H, 6- H_a , 6'- H_a), 3.54-3.63 (m, 2H, 6- H_b , 6'- H_b), 3.62 (d, 2H, 1'- H_2), 3.69 (dd, 1H, 3-H), 3.79 (ddd, 1H, 5'-H), 3.87-3.94 (m, 2H, 4'-H, 5-H), 4.05 (d, 1H, 3'-H), 5.34 (d, 1H, 1-H); $J_{1,2} = 3.8$, $J_{2,3} = J_{3,4} = J_{4,5} = 8.0$, $J_{5',6'a} = 7.8$, $J_{5',6'b} = 3.8$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_3OD): $\delta = 12.8$ (2 CH_3), 22.0 ($-CH_2-$), 25.3 (2 $COCH_2CH_2$), 28.7, 29.0, 31.3 ($-CH_2-$), 35.4 (2 $COCH_2CH_2$), 39.4 (C-6), 42.3 (C-6'), 62.5 (C-1'), 70.8 (C-5), 71.4 (C-4), 71.7 (C-2), 72.5 (C-3), 76.6 (C-3'), 77.7 (C-4'), 79.7 (C-5'), 91.7 (C-1), 103.8 (C-2'), 174.8, 175.2 (2 $COCH_2CH_2$).

(17) **Adipoyl-6,6'-didesoxy-6,6'-diimino-2,3,4,1',3',4'-hexa-O-methyl-saccharose (66)**

Eine 0.1 M Lösung des permethylierten Saccharose-6,6'-diamins **51** (265 mg, 0.62 mmol) in 0.62 mL abs. DMF wird mit 5 Tropfen Triethylamin versetzt und mit Molekularsieb 4\AA getrocknet. Man kühlt unter Argonatmosphäre auf dem Eisbad, bevor man unter starkem Rühren eine Lösung von Adipinsäuredichlorid (114 mg, 0.62 mmol) in 0.62 ml abs. DMF hinzufügt. Nach dem Entfernen des Eisbades rührt man für 6 h bei Raumtemp., wobei sich die Reaktionslösung milchig trübe verfärbt. Zur Aufarbeitung versetzt man mit 10 mL Aceton und filtriert den Niederschlag von Triethylaminhydrochlorid ab. Eindampfen des Filtrats i.Vak. liefert einen bräunlichen Sirup, der an Kieselgel (1 x 10 cm, Acetonitril/Wasser 6:1) gereinigt wird. Einengen der

Fraktion mit $R_f = 0.52$ und Trocknen i.Vak. liefert 37 mg (16 %) des Cyclus **66** als farblosen Sirup.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.68$ (m, 4H, 2 COCH_2CH_2), 2.32 (m, 4H, COCH_2CH_2), 3.25-3.34 (m, 2H, 6- H_a , 4-H), 3.35 (dd, 1H, 2-H), 3.42-3.70 (m, 5H, 6'- H_2 , 1'- H_2 , 3-H), 3.46-3.63 (6s, 18H, 6 OCH_3), 3.82 (dd, 1H, 6- H_b), 3.90 (m, 2H, 4'-H, 5'-H), 4.02 (m, 2H, 3'-H, 5-H), 5.66 (d, 1H, 1-H); $J_{1,2} = 3.9$, $J_{2,3} = 10.0$, $J_{5,6b} = 3.9$, $J_{6a,6b} = 14.3$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 26.5$, 27.0 (2 COCH_2CH_2), 37.3, 37.5 (2 COCH_2CH_2), 41.7 (C-6), 42.8 (C-6'), 60.4, 61.1, 61.3, 61.9, 62.9 (6 OCH_3), 72.0 (C-5), 77.2 (C-1'), 80.0 (C-5'), 82.4 (C-2), 83.0 (C-4), 84.6 (C-3), 84.9 (C-4'), 88.0 (C-3'), 91.2 (C-1), 106.2 (C-2'), 180.1, 180.2 (2 CO).

MS (FD, 20 mA): $m/z = 535$ $[\text{M} + \text{H}]^+$.

(18) **Bis[dodecanodiyl-6,6'-dideoxy-6,6'-diimino-2,3,4,1',3',4'-hexa-O-methyl-saccharose] (67)**

Eine 0.33 M Lösung des Diamins **51** (250 mg, 0.59 mmol) in einer 3:1 Mischung aus abs. NMP (1.35 mL) und abs. Pyridin (0.35 mL) wird unter Argonatmosphäre auf dem Eisbad gekühlt. Unter sehr heftigem Rühren tropft man zügig Dodecandisäurechlorid (158 mg, 148 μL , 0.59 mmol) zu, wobei ein flockiger Niederschlag entsteht. Nach 30 min entfernt man das Eisbad und rührt bei Raumtemp. für 24 h weiter. Bei der Hydrolyse mit 5 mL Eiswasser entsteht ein zäher Sirup, der sich nicht filtrieren lässt. Man entfernt daher sämtliche Lösungsmittel durch Kugelrohrdestillation und trennt den verbleibenden chromatographisch uneinheitlichen Rückstand an Kieselgel (2 x 30 cm, Acetonitril/ H_2O 6:1). Einengen der Hauptfraktion mit $R_f = 0.58$ liefert 70 mg (19 %) des Cyclus **67** als farblosen Sirup; $[\alpha]_D^{20} = +26.7$ ($c = 1.0$, CHCl_3).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.26$ (bs, 12H, 6 $-\text{CH}_2-$), 1.60 (bs, 4H, 2 COCH_2CH_2), 2.18 (m, 4H, 2 COCH_2CH_2), 2.86 (dd, 1H, 4-H), 3.08 (dd, 1H, 2-H), 3.40-3.59 (m, 5H, 3-H, 6- H_2 , 6'- H_2), 3.40, 2 x 3.43, 3.47, 3.54, 3.59 (6s, 18H, 6 OCH_3), 3.72 (dd, 1H, 4'-

H), 3.87 (m, 2H, 5-H, 5'-H), 4.00 (d, 1H, 3-H), 5.41 (d, 1H, 1-H), 6.16, 6.50 (2bs, je 1H, 2 NH); $J_{1,2} = 3.5$, $J_{2,3} = 9.5$, $J_{3,4} = J_{4,5} = 8.2$, $J_{3',4'} = 6.9$, $J_{4',5'} = 6.8$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 26.8$, 27.7 (2 COCH_2CH_2), 31.2, 31.4 (6 $-\text{CH}_2-$), 38.6 (2 COCH_2CH_2), 42.4 (C-6), 44.8 (C-6'), 60.3, 60.7, 61.5, 62.6 (6 OCH_3), 71.9 (C-5), 76.0 (C-1'), 80.9 (C-5'), 83.4 (C-4), 83.6 (C-2), 85.0 (C-3), 87.2 (C-4'), 87.4 (C-3'), 91.5 (C-1), 106.8 (C-2'), 175.6 (2 CO).

MS (ESI): $m/z = 641$ $[\text{M} + 2 \text{Na}]^{++}$, 1259 $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

(19) **Bis[adipoyl-6,6'-didesoxy-6,6'-diimino-2,3,4,1',3',4'-hexa-O-methyl-saccharose] (68)**

Eine 0.33 M Lösung des Saccharose-6,6'-diamins **51** (313 mg, 0.74 mmol) in 2.22 mL Wasser wird mit Natriumcarbonat (157 mg, 1.48 mmol) versetzt. Unter sehr starkem Rühren wird eine 0.2 M Lösung von Adipinsäurechlorid (141 mg, 0.77 mmol) in 3.7 mL CHCl_3 zugegeben. Nach vollendeter Zugabe wird für 4 h bei Raumtemp. gerührt, bis dünnschichtchromatographisch (EtOH/ NH_3 6:1) kein Edukt mehr nachgewiesen werden kann. Durch die Zugabe eines Überschusses Aceton (10 mL) werden die anorganischen Salze zum Teil ausgefällt und abfiltriert. Das Filtrat wird i.Vak eingedampft und der Rückstand an Kieselgel (1 x 10 cm, Acetonitril/ H_2O 6:1) getrennt. Die Fraktion mit $R_f = 0.33$ liefert nach dem Eindampfen i.Vak. 45 mg (11 %) des farblosen Cyclus **68** als farblosen Sirup.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.26$ (s, 4H, 2 COCH_2CH_2), 2.29 (m, 4H, 2 COCH_2CH_2), 3.14 (t, 1H, 4-H), 3.30 (dd, 1H, 2-H), 3.38-3.67 (m, 7H, 3-H, 1'- H_2 , 6- H_2 , 6'- H_2), 3.45-3.62 (6s, 18H, 6 OCH_3), 3.82 (td, 1H, 4'-H), 3.90 (m, 1H, 5-H), 3.95 (m, 1H, 5'-H), 4.10 (d, 1H, 3'-H), 5.55 (d, 1H, 1-H); $J_{1,2} = 3.5$, $J_{2,3} = 10.0$, $J_{3,4} = J_{4,5} = 9.5$, $J_{3',4'} = 7.4$, $J_{4',5'} = 2.6$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.6$, 27.7 (2 COCH_2CH_2), 38.2, 38.3 (2 COCH_2CH_2), 42.3, 42.4 (C-6), 45.5 (C-6'), 60.9-62.8 (6 OCH_3), 72.4 (C-5), 75.4, 75.6 (C-1'), 81.2 (C-5'), 83.0 (C-2), 83.2, 83.3 (C-4), 84.6 (C-3), 87.4, 87.5 (C-3'), 87.6 (C-4'), 92.2, 92.3 (C-1), 106.8, 106.7 (C-2'), 179.2, 179.3 (2 CO).

MS (FD, 20 mA): $m/z = 1070 [M + H]^+$, $1092 [M + Na]^+$.

(20) **Poly[terephthaloyl-6,6'-didesoxy-6,6'-diimino-2,3,4,1',3',4'-hexa-*O*-methyl-saccharose] (69)**

[Polyamid aus 51 und Terephthalsäuredichlorid]

Eine 0.5 M Lösung des permethyliertem Diamin **51** (157 mg, 0.37 mmol) in 0.74 mL Wasser wird mit Natriumcarbonat (78 mg, 0.74 mmol) versetzt und gerührt bis alles gelöst ist. Unter heftigem Rühren tropft man eine Lösung von Terephthalsäuredichlorid (75 mg, 0.37 mmol) in Diisopropylether (1 mL, $c = 0.37$ mol/L) zu, wobei sofort ein farbloser Niederschlag entsteht. Nach 6 h Rühren wird das ausgefallene Polyamid abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen i.Vak. erhält man so 117 mg (60 %) Polyamid **69** als farbloses Pulver; Schmp. 137-145 °C.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.94$ (dd, 1H, 4-H), 3.13 (dd, 1H, 2-H), 3.31-3.62 (m, 7H, 3-H, 6-H₂, 6'-H₂, 1'-H₂), 3.31, 3.37, 3.43, 3.49, 2 x 3.56 (6s, 18H, 6 OCH₃), 3.77 (m, 1H, 4'-H), 3.99 (m, 3H, 5-H, 3'-H, 5'-H), 5.48 (d, 1H, 1-H), 7.28 (bs, 1H, NH), 7.39 (bs, 1H, NH), 7.78 (bs, 4H, C₆H₄).

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 41.7$ (C-6), 43.6 (C-6'), 58.2, 58.5, 59.0, 59.5, 60.7, 60.8 (6 OCH₃), 70.0 (C-5), 73.7 (C-1'), 79.2 (C-5'), 81.8 (C-2, C-4), 83.2 (C-3), 85.4 (C-3'), 85.8 (C-4'), 89.9 (C-1), 105.5 (C-2'), 127.4 (C₆H₄), 137.1 (C₆H₄), 166.9, 167.3 (2 CO).

IR (KBr): 2938 (CH₂, ν , C-H), 1653 (Amid I, ν , C=O), 1559 (Amid II, δ , N-H), 731 (C₆H₄, γ , C-H).

(21) **Poly[adipoyl-6,6'-didesoxy-6,6'-diimino-2,3,4,1',3',4'-hexa-*O*-pivaloyl-saccharose] (70)**

[Polyamid aus 61 und Adipinsäuredichlorid]

Zu einer 0.33 M Lösung von 160 mg (0.19 mmol) perpivaloyliertem Diamin **61** in 0.44 mL abs NMP und 0.14 mL abs. Pyridin (NMP/Pyridin 3:1) tropft man unter Eiskühlung und intensivem Rühren 28 μ L (0.19 mmol) Adipinsäuredichlorid. Nach vollständiger Zugabe entfernt man das Eisbad und rührt für 20 h bei Raumtemp. weiter. Zur Aufarbeitung fällt man das Polyamid durch langsames Einrühren von 4 mL Eiswasser aus. Es wird abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. Man löst das Polyamid **70** erneut in NMP (1 mL) und wiederholt den Fällungsprozess mit 4 mL Eiswasser. Filtrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen i.Vak. liefert 125 mg (67 %) **70** als farbloses Pulver; Schmp. 127 °C.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.13-1.29 (m, 54H, 6 $\text{COC}(\text{CH}_3)_3$), 1.66 (bs, 4H, 2 COCH_2CH_2), 2.20 (m, 4H, 2 COCH_2CH_2), 2.68-3.55 (bm, 4H, 6-H₂, 6'-H₂), 3.93 (m, 2H, 1'-H₂), 4.33 (m, 2H, 5-H, 5'-H), 4.90 (m, 2H, 2-H, 4-H), 5.50-5.60 (m, 4H, 1-H, 3-H, 3'-H, 4'-H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 27.9, 28.1, 28.2 (6 $\text{COC}(\text{CH}_3)_3$), 36.5 (2 COCH_2CH_2), 38.0, 37.1 (2 COCH_2), 38.7 (C-6'), 39.6, 39.8 (6 $\text{COC}(\text{CH}_3)_3$), 42.6 (C-6), 64.3 (C-1'), 69.3 (C-3), 69.7 (C-5), 70.1 (C-4), 71.0 (C-2), 75.6 (C-4'), 75.8 (C-3'), 76.1 (C-5'), 88.2 (C-1), 102.6 (C-2'), 174.6, 174.8 (2 COCH_2), 177.6-179.5 (6 $\text{COC}(\text{CH}_3)_3$).

(22) **Poly[dodecanodiyl-6,6'-didesoxy-6,6'-diimino-2,3,4,1',3',4'-hexa-*O*-pivaloyl-saccharose] (71)**

[Polyamid aus 61 und Dodecandisäuredichlorid]

Perpivaloyliertes Diamin **61** (100 mg, 0.118 mmol) wird analog Vorschrift (21) mit Dodecandisäuredichlorid (30 μ L, 0.118 mmol) umgesetzt, wodurch 91 mg (74 %) **71** als farbloses Pulver erhalten werden; Schmp. 120 °C.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.05-1.29 (m, 66H, 6 $\text{COC}(\text{CH}_3)_3$, 6 -CH₂-), 1.61 (bs, 4H, 2 COCH_2CH_2), 2.21 (m, 4H, 2 COCH_2CH_2), 2.73-3.56 (m, 4H, 6-H₂, 6'-H₂), 3.94

(m, 2H, 1'-H₂), 4.30 (m, 2H, 5-H, 5'-H), 4.91 (m, 2H, 2-H, 4-H), 5.27-5.71 (m, 4H, 1-H, 3-H, 3'-H, 4'-H), 6.24 (bs, 2H, 6-NH, 6'-NH).

¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 27.0, 27.2, 27.3 (6 COC(CH₃)₃), 24.9, 25.5, 29.1, 29.2, 29.5, 34.4 (-CH₂-), 36.4, 36.7 (2 COCH₂CH₂), 37.7 (C-6'), 38.7, 38.9, 39.0 (6 COC(CH₃)₃), 41.5 (C-6), 63.4 (C-1'), 2 x 69.0 (C-3, C-5), 69.3 (C-4), 70.2 (C-2), 74.9 (C-4'), 75.2 (C-3'), 77.3 (C-5'), 88.5 (C-1), 102.6 (C-2'), 173.3, 174.2 (2 COCH₂), 176.7, 177.1, 177.2, 177.6, 177.7 (6 COC(CH₃)₃).

(23) **Poly[adipoyl-6,6'-dideoxy-6,6'-diimino-saccharose] (72)**
[entschütztes Polyamid 70]

Man löst 121 mg (0.13 mmol) Polyamid **70** in 10 mL abs. Methanol und versetzt mit einer katalytischen Menge Natriummethoxid. Nach 3 d Rühren bei Raumtemp. entsteht ein farbloser Niederschlag. Durch langsames Zutropfen von Aceton wird das restliche entschützte Polyamid ausgefällt. Man filtriert den Niederschlag ab, löst ihn in 3 mL Wasser und versetzt zum Neutralisieren von NaOMe-Resten mit einer Spatelspitze Amberlite IR-120 (H⁺-Form, mit Wasser vorgewaschen). Filtrieren und Eindampfen des Lsm. i.Vak. liefert 33 mg (56 %) des entschützten Polyamids **72** als farbloses Pulver; Schmp. 195 °C.

¹H NMR (300 MHz, D₂O): δ = 1.60 (bs, 4H, 2 COCH₂CH₂), 2.28 (bs, 4H, 2 COCH₂CH₂), 3.27 (dd, 1H, 4-H), 3.38-3.66 (m, 5H, 2-H, 6-H₂, 6'-H₂), 3.66 (s, 2H, 1'-H₂), 3.75 (dd, 1H, 3-H), 3.89 (m, 2H, 5-H, 5'-H), 4.00 (dd, 1H, 4'-H), 4.18 (d, 1H, 3'-H), 5.37 (d, 1H, 1-H); $J_{1,2} = 3.6$, $J_{2,3} = J_{3,4} = J_{4,5} = 9.6$, $J_{3',4'} = 8.5$, $J_{4',5'} = 8.2$ Hz.

¹³C NMR (75.5 MHz, D₂O): δ = 27.7 (2 COCH₂CH₂), 38.3 (2 COCH₂CH₂), 43.0 (C-6), 45.6 (C-6'), 64.4 (C-1'), 73.8, 73.9 (C-2, C-4, C-5), 75.1 (C-3), 79.1 (C-4'), 79.4 (C-3'), 82.0 (C-5'), 94.9 (C-1), 106.7 (C-2'), 179.4 (2 CO).

IR (KBr): 2933 (CH₂, v, C-H), 1653 (Amid I, v, C=O), 1559 (Amid II, δ, N-H).

(24) **2,3,4,1',3',4'-Hexa-O-acetyl-saccharose-6,6'-dicarbonsäure-dinatriumsalz (73)**

Saccharose-6,6'-dicarbonsäure-dinatriumsalz (**22**, 52 mg, 0.12 mmol) wird in 2 mL Acetanhydrid suspendiert und unter Argonatmosphäre zum Rückfluss erhitzt, wobei das Salz zum größten Teil ungelöst bleibt. Nach Zugabe einer Spatelspitze frisch geglühtem Zinkchlorid, geht das Salz in Lösung, die dabei dunkel verfärbt wird. Nach 15 min unter Rückfluss wird die Reaktionslösung in 20 mL Eiswasser hydrolysiert und mit CHCl_3 extrahiert (3 x 20 mL). Die vereinigten organischen Extrakte werden getrocknet (Na_2SO_4) und i.Vak. eingedampft. Nach dem Trocknen i.Vak. erhält man so 72 mg (91 %) der peracetylierten Verbindung **73** als bräunlichen Hartschaum.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.03, 2.07, 2.08, 2.14, 2.17, 2.19 (6s, 18H, 6 COCH_3), 4.26 (dd, 2H, 1'- H_2), 4.59 (d, 1H, 5'-H), 4.88 (d, 1H, 5-H), 4.89 (dd, 1H, 2-H), 5.23 (t, 1H, 4-H), 5.41 (d, 1H, 3'-H), 5.50 (t, 1H, 3-H), 5.74 (t, 1H, 4'-H), 5.79 (d, 1H, 1-H); $J_{1,2}$ = 3.4, $J_{2,3} = J_{3,4} = J_{4,5} = 9.8$, $J_{3',4'} = 5.0$, $J_{4',5'} = 4.7$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 20.4-20.9 (6 COCH_3), 62.3 (C-1'), 68.7-70.1 (C-2, C-3, C-4, C-5), 75.7 (C-3'), 76.8 (C-4'), 79.2 (C-5'), 90.6 (C-1), 105.4 (C-2'), 169.8-171.9 (C-6, C-6', 6 COCH_3).

(25) **Saccharose-6,6'-dicarbonsäure-dimethylester (24)**

Eine Suspension des Dicarbonsäure-dinatriumsalzes **22** (775 mg, 1.87 mmol) in 50 mL abs. MeOH wird mit frisch geglühtem Molekularsieb 3 Å versetzt. Nach Zugabe von saurem Kationentauscher (mit abs. MeOH vorgewaschener Amberlite IR 120, H^+ -Form) rührt man bei Raumtemp. unter Argonatmosphäre bis zur vollständigen Produktbildung (24 h). Nach dem Filtrieren der Reaktionslösung wird i.Vak. eingedampft, wobei ein schwach gelblicher Sirup erhalten wird, der für präparative Zwecke direkt weiterverwendet werden kann. Nach säulenchromatographischer Trennung an Kieselgel (3 x 25 cm, Acetonitril/Wasser 6:1), Entfernen des Laufmittels und Trocknen i.Vak. erhält man 596 mg (80 %) des Dimethylesters **24** in Form eines amorphen Hartschaums; $[\alpha]_D^{20} = +30.3$ ($c = 1.1$, MeOH), $R_f = 0.45$ (Acetonitril/Wasser 6:1).

^1H NMR (300 MHz, D_2O): δ = 3.52 (dd, 1H, 4-H), 3.61 (dd, 1H, 2-H), 3.69 (m, 2H, 1'- H_2), 3.74 (s, 3H, 6- CO_2CH_3), 3.80 (t, 1H, 3-H), 3.86 (s, 3H, 6'- CO_2CH_3), 4.25 (d, 1H, 3'-

H), 4.32 (d, 1H, 5-H), 4.40 (d, 1H, 5'-H), 4.49 (t, 1H, 4'-H), 5.42 (d, 1H, 1-H); $J_{1,2} = 3.9$, $J_{2,3} = 9.9$, $J_{3,4} = 9.2$, $J_{4,5} = 10.0$, $J_{3,4'} = 8.5$, $J_{4',5'} = 8.0$, $J_{1'a,1'b} = 12.6$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, D_2O): $\delta = 56.0$, 55.7 (2 CO_2CH_3), 63.2 (C-1'), 73.5 (C-2), 74.3 (C-4), 74.6 (C-5), 75.0 (C-3), 77.8 (C-4'), 78.4 (C-3'), 81.2 (C-5'), 95.3 (C-1), 107.9 (C-2'), 174.2, 174.5 (C-6, C-6').

MS (FD, 0 - 20 mA): $m/z = 422$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_{13}$	(398.32)	Ber.	C 40.59	H 5.35
		Gef.	C 40.99	H 5.52

(26) Saccharose-6,6'-dicarbonsäure-diamid (75)

Mit festem Kaliumhydroxid getrocknetes Ammoniak-Gas wird unter starkem Rühren durch eine eisgekühlte Lösung von 22 mg (0.06 mmol) Saccharose-6,6'-dicarbonsäure-dimethylester (**24**) in 2 mL absolutem Methanol geleitet, die vorher mit frisch geglühtem Molekularsieb 3 Å versetzt wurde. Nach 2 h beendet man die Gaszufuhr, entfernt das Eisbad und lässt auf Raumtemp. erwärmen. Nach dem Abfiltrieren des Molekularsiebs wird das Lösungsmittel i.Vak. eingedampft und der Rückstand i.Vak. getrocknet, wobei man quantitativ 16 mg des Diamids **75** als farbloses Pulver erhält.

^1H NMR (300 MHz, D_2O): $\delta = 3.53$ (dd, 1H, 4-H), 3.66 (dd, 1H, 2-H), 3.69 (d, 1H, 1'-H_a), 3.78 (d, 1H, 1'-H_b), 3.81 (t, 1H, 3-H), 4.20 (m, 2H, 5-H, 5'-H), 4.30 (m, 2H, 3'-H, 4'-H), 5.60 (d, 1H, 1-H); $J_{1,2} = 3.8$, $J_{2,3} = 10.0$, $J_{3,4} = J_{4,5} = 9.5$, $J_{1'a,1'b} = 12.8$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, D_2O): $\delta = 62.8$ (C-1'), 72.9 (C-2), 73.9 (C-4), 74.4 (C-3, C-5), 78.2 (C-4'), 78.6 (C-3'), 81.2 (C-5'), 95.3 (C-1), 106.9 (C-2'), 175.8, 177.3 (C-6, C-6').

(27) 2,3,4,1',3',4'-Hexa-*O*-acetyl-saccharose-6,6'-dicarbonsäure-dimethylester (76)

Eine Lösung von 165 mg (0.41 mmol) Dimethylester **24** in 10 mL absolutem Pyridin wird mit frisch geglühtem Molekularsieb 4 Å getrocknet und unter Eiskühlung mit 2 mL Acetanhydrid versetzt. Man entfernt das Eisbad und rührt bei Raumtemp. über Nacht. Zur Aufarbeitung wird erneut auf 0 °C abgekühlt, mit 2 mL Ethanol versetzt, für 1 h gerührt und vom Molekularsieb abfiltriert. Man entfernt das Lösungsmittel i.Vak., koevaporiert mit Toluol (2 x 20 mL) und CCl₄ (2 x 20 mL) und filtriert den Rückstand über Kieselgur (CH₂Cl₂). Nach Trocknen i.Vak. erhält man 251 mg (96 %) des Peracetats **76** als gelblichen Hartschaum; $[\alpha]_D^{20} = +57.7$ ($c = 1.05$, CHCl₃), $R_f = 0.68$ (EtOAc/EtOH/H₂O 45:5:3).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.99, 2.03, 2.08, 2.09, 2.14, 2.15$ (6s, je 3H, 6 COCH₃), 3.74 (s, 3H, 6-CO₂CH₃), 3.88 (s, 3H, 6'-CO₂CH₃), 4.24 (d, 1H, 1'-H_a), 4.46 (d, 1H, 1'-H_b), 4.58 (d, 1H, 5'-H), 4.85 (dd, 1H, 2-H), 4.99 (d, 1H, 5-H), 5.18 (t, 1H, 4-H), 5.33 (d, 1H, 3'-H), 5.55 (t, 1H, 3-H), 5.64 (t, 1H, 4'-H), 5.83 (d, 1H, 1-H); $J_{1,2} = 3.6, J_{2,3} = 10.0, J_{3,4} = 9.9, J_{4,5} = 10.1, J_{3',4'} = 3.8, J_{4',5'} = 3.5, J_{1'a,1'b} = 12.6$ Hz.

¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 20.5, 20.6, 20.8$ (6 COCH₃), 52.9 (2 CO₂CH₃), 61.7 (C-1'), 68.8 (C-3), 69.3 (C-5), 69.7 (C-4), 70.6 (C-2), 75.3 (C-3'), 77.6 (C-4'), 80.2 (C-5'), 90.9 (C-1), 106.3 (C-2'), 168.4, 168.9, 169.4, 169.6, 170.1, 170.2, 170.3 (C-6, C-6', 6 COCH₃).

(28) 2,3,4,1',3',4'-Hexa-*O*-methyl-saccharose-6,6'-dicarbonsäure-dimethylester (77)

Dimethylester **24** (513 mg, 1.29 mmol) wird in abs. DMF (16 mL) gelöst und mit 1.45 mL (23.22 mmol) Methyljodid versetzt. Nach Zugabe von 2.7 g (11.61 mmol) Ag₂O rührt man unter Argonatmosphäre für 3 d bei Raumtemp., bis dünnschichtchromatographisch kein weiterer Umsatz zu erkennen ist. Zur Aufarbeitung filtriert man über Kieselgur und wäscht gründlich mit heißem CHCl₃ nach. Man dampft das Lsm. i.Vak. ein und trennt den verbleibenden Rückstand an Kieselgel (2.5 x 25 cm, EtOAc/Toluol 2:1). Einengen der Produktfraktion mit $R_f = 0.44$ und Trocknen i.Vak. liefert 334 mg (54 %) des per-*O*-methylierten Dimethylesters **77** als farbloses Öl; $[\alpha]_D^{20} = +56.2$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.19 (dd, 1H, 2-H), 3.30 (dd, 1H, 4-H), 3.38-3.46 (m, 1H, 3-H), 3.41 (d, 1H, 1'-H_a), 3.41-3.61 (6 s, je 3H, 6 OCH₃), 3.56 (d, 1H, 1'-H_b), 3.74 (s, 3H, 6'-CO₂CH₃), 3.81 (s, 3H, 6-CO₂CH₃), 4.04 (t, 1H, 4'-H), 4.28 (m, 2H, 3'-H, 5'-H), 4.43 (d, 1H, 5-H), 5.66 (d, 1H, 1-H); $J_{1,2} = 3.7$, $J_{2,3} = J_{3,4} = 9.2$, $J_{4,5} = 10.0$, $J_{3',4'} = J_{4',5'} = 4.0$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 52.4, 52.5 (2 CO₂CH₃), 58.6-61.0 (6 OCH₃), 70.5 (C-5), 73.3 (C-1'), 78.6 (C-5'), 81.2 (C-2), 81.7 (C-4), 82.7 (C-3), 84.5 (C-4'), 84.7 (C-3'), 89.8 (C-1), 105.2 (C-2'), 170.8 (C-6, C-6').

MS (ESI): $m/z = 505$ [M + Na]⁺.

(29) **2,3,4,1',3',4'-Hexa-*O*-methyl-saccharose-6,6'-dicarbonsäure (78)**

Eine Lösung von 132 mg (0.27 mmol) des permethylierten Dimethylesters **77** in 9 mL Wasser wird auf dem Eisbad gekühlt. Unter Rühren gibt man feingepulvertes Natriumhydroxid (43 mg, 1.08 mmol) zu und rührt für 1 h, wobei man die Temperatur auf 0 °C hält. Nach dem Neutralisieren mit Amberlite IR-120 (H⁺-Form), rührt man für 15 min, filtriert den Ionentauscher ab und dampft das Wasser i.Vak. ein. Man erhält so 125 mg (quant.) der Disäure **78** als farblose Kristalle; Schmp. 125-130 °C, $[\alpha]_D^{20} = +50.7$ ($c = 1.0$, CHCl_3).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 3.18 (dd, 1H, 2-H), 3.34-3.66 (m, 4H, 3-H, 4-H, 1'-H₂), 3.42, 3.48, 3.52, 3.53, 3.55, 3.61 (6s, je 3H, 6 OCH₃), 4.05 (d, 1H, 3'-H), 4.28 (dd, 1H, 4'-H), 4.35 (d, 1H, 5-H), 4.37 (d, 1H, 5'-H), 5.60 (d, 1H, 1-H), 8.55 (bs, 2H, 2 CO₂H); $J_{1,2} = 3.5$, $J_{2,3} = 9.5$, $J_{4,5} = 10.0$, $J_{3',4'} = 7.3$, $J_{4',5'} = 6.7$ Hz.

^{13}C NMR (125.75 MHz, CDCl_3): δ = 58.9-61.0 (6 OCH₃), 70.7 (C-5), 73.3 (C-1'), 79.0 (C-5'), 81.1 (C-4), 81.3 (C-2), 83.0 (C-3), 85.0 (C-3'), 85.1 (C-4'), 90.7 (C-1), 105.8 (C-2'), 174.0, 175.0 (C-6, C-6').

MS (ESI): $m/z = 259$ [Tri-*O*-methyl-fructofuranosyl + Na]⁺, [Tri-*O*-methyl-glucopyranosyl + Na]⁺, 477 [M + Na]⁺.

(30) 2,3,4,1',3',4'-Hexa-O-methyl-saccharose-6,6'-dicarbonsäure-dichlorid (79)

Permethylierte Disäure **78** (38 mg, 0.08 mmol) wird in 2 mL Thionylchlorid gelöst, dem zwei Tropfen abs. DMF zugetropft werden. Man erhitzt die Reaktionslösung für 2 h zum Rückfluss, bevor man das restliche Thionylchlorid i.Vak. entfernt. Der verbleibende Rückstand wird in 5 mL CH₂Cl₂ aufgenommen und über Aktivkohle filtriert. Nach dem Entfernen des Lsm. i.Vak. erhält man so quantitativ 39 mg des Dichlorids **79** als farbloses Öl.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.18 (dd, 1H, 2-H), 3.36 (dd, 1H, 4-H), 3.41-3.64 (m, 3H, 3-H, 1'-H₂), 3.42, 3.47, 3.51, 3.53, 3.54, 3.61 (6s, je 3H, 6 OCH₃), 4.05 (d, 1H, 3'-H), 4.32 (dd, 1H, 4'-H), 4.50 (d, 1H, 5'-H), 4.64 (d, 1H, 5-H), 5.69 (d, 1H, 1-H); $J_{1,2} = 3.7$, $J_{2,3} = 9.6$, $J_{3,4} = 8.9$, $J_{4,5} = 9.8$, $J_{3',4'} = 6.7$, $J_{4',5'} = 6.0$ Hz.

¹³C NMR (125.75 MHz, CDCl₃): δ = 58.5-61.0 (6 OCH₃), 72.4 (C-1'), 77.5 (C-5), 80.9 (C-4), 81.0 (C-2), 82.3 (C-3), 85.2 (C-3', C-4', C-5'), 90.5 (C-1), 106.2 (C-2'), 171.7, 172.6 (C-6, C-6').

(31) 2,3,4,1',3',4'-Hexa-O-methyl-saccharose-6,6'-dicarbonsäure-diamid (80)

Mit festem Kaliumhydroxid getrocknetes Ammoniak-Gas wird unter starkem Rühren durch eine eisgekühlte Lösung von 31 mg (0.06 mmol) Hexa-O-methyl-saccharose-6,6'-dicarbonsäure-dimethylester (**77**) in 2.5 mL abs. Methanol geleitet, der zuvor mit frisch geglühtem Molekularsieb 3 Å getrocknet wurde. Nach 6 h wird das Eisbad entfernt, die Reaktionslösung auf Raumtemp. erwärmt und das Molekularsieb abfiltriert. Nach Trocknen i.Vak. erhält man quantitativ 28 mg des Diamids **80** als farblosen Sirup; $[\alpha]_D^{20} = +47.44$ ($c = 1.25$, CHCl₃).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.19 (dd, 1H, 2-H), 3.26 (dd, 1H, 4-H), 3.42-3.61 (m, 21H, 6 OCH₃, 1'-H₂, 3-H), 3.96 (d, 1H, 3'-H), 4.04 (t, 1H, 4'-H), 4.24 (d, 1H, 5'-H), 4.27 (d, 1H, 5-H), 5.54 (d, 1H, 1-H), 6.25 (bs, 1H, 6'-CONH_a), 6.40 (bd, 2H, 6-CONH₂), 7.06 (bs, 1H, 6'-CONH_b); $J_{1,2} = 3.5$, $J_{2,3} = 9.7$, $J_{3,4} = 8.7$, $J_{4,5} = 10.0$, $J_{3',4'} = J_{4',5'} = 6.1$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 58.1\text{-}60.4$ (6 OCH_3), 69.6 (C-5), 73.2 (C-1'), 80.2 (C-5'), 80.8 (C-2, C-4), 82.7 (C-3), 84.8 (C-3'), 85.5 (C-4'), 90.7 (C-1), 105.3 (C-2'), 171.0, 173.0 (C-6, C-6').

MS (ESI): $m/z = 475$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

Wird die Reaktion bereits nach 2 h aufgearbeitet wie oben beschrieben, so kann durch NMR-spektroskopische Analyse ausschließlich das folgende Zwischenprodukt nachgewiesen werden:

2,3,4,1',3',4'-Hexa-*O*-methyl-saccharose-6,6'-dicarbonsäure-6'-amid-6-methylester (81)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.19$ (dd, 1H, 2-H), 3.34 (t, 1H, 4-H), 3.41-3.60 (m, 21H, 6 OCH_3 , 1'- H_2 , 3-H), 3.80 (s, 3H, 6- CO_2CH_3), 3.96 (d, 1H, 3'-H), 4.06 (t, 1H, 4'-H), 4.25 (d, 1H, 5'-H), 4.37 (d, 1H, 5-H), 5.64 (d, 1H, 1-H), 5.41 (bs, 1H, 6'- CONH_a), 7.03 (bs, 1H, 6'- CONH_b); $J_{1,2} = 3.6$, $J_{2,3} = J_{3,4} = 9.3$, $J_{4,5} = 9.8$, $J_{3',4'} = J_{4',5'} = 6.0$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 52.7$ (CO_2CH_3), 58.7-61.0 (6 OCH_3), 70.6 (C-5), 73.3 (C-1'), 81.1 (C-5'), 81.3 (C-2, C-4), 82.7 (C-3), 85.3 (C-3'), 86.2 (C-4'), 91.7 (C-1), 105.9 (C-2'), 170.4, 173.3 (C-6, C-6').

(32) Behandlung einer Mischung der Natrium-6-, -6'- und -1'-saccharose-carboxylate 18-20 mit saurem Ionentauscher in Methanol

Die für weitere Reaktionen eingesetzte 6:6:1 Mischung der Natriumsalze der 6-, 6'- und 1'-Saccharosecarbonsäuren **18-20** (Verhältnis bestimmt aus den Signalintensitäten der anomeren Signale im ^1H -NMR) wurde von der Südzucker, Mannheim/Ochsenfurt, aus einer technischen Charge erhalten. Sie ist frei von organischen Verunreinigungen, enthält aber nach Herstellerangaben ungefähr 6 Gew.% an anorganischen Salzen und wurde in der Folge ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Eine Suspension von 4.0 g (9.94 mmol) des Gemisches aus **18-20** in abs. Methanol (100 mL) wird mit frisch geglühtem Molekularsieb 3 Å getrocknet. Man fügt unter Argonatmosphäre und Rühren so lange Amberlite IR-120 (H^+ -Form, mit abs. Methanol vorgewaschen) zu, bis man eine klare Lösung erhält. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp.

wird die Reaktionslösung filtriert und i.Vak. zu einem sirupösem Rohprodukt eingengt. Acetylierung des Rohprodukts in Pyridin (50 mL) mit Acetanhydrid (5 mL) und Aufarbeitung unter Standardbedingungen führen zu einem chromatographisch uneinheitlichen Produkt, das an Kieselgel getrennt wird (4 x 35 cm, Toluol/EtOAc 2:1). Nach dem Einengen der Hauptfraktionen mit $R_f = 0.19$ und 0.35 und Trocknen i.Vak. lassen sich die Verbindungen **82** und **83** isolieren. Alle anderen Fraktionen enthalten Mischungen mehrerer Verbindungen, die erwarteten Methylester-Signale lassen sich NMR-spektroskopisch in keiner dieser Fraktionen nachweisen.

2,3,4,6,1',3',4'-Hepta-*O*-acetyl-saccharose-6'-carbonsäure-methylester (82)
[(Methyl-1,3,4-tri-*O*-acetyl- β -D-fructofuranosyluronat)-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosid]

Farbloser Feststoff (2.52 g, 83 % bezogen auf 6'-Carboxylat **19**); $[\alpha]_D^{20} = +62.3$ ($c = 1.0$, CHCl_3), $R_f = 0.19$ (Toluol/EtOAc 2:1).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.02, 2.05, 2.08, 2.09, 2.10, 2.14, 2.14$ (7s, 21H, 7 COCH_3), 3.86 (s, 3H, 6'- CO_2CH_3), 4.12 (dd, 1H, 6- H_a), 4.24 (d, 1H, 1'- H_a), 4.29 (dd, 1H, 6- H_b), 4.44 (d, 1H, 1'- H_b), 4.55 (d, 1H, 5'-H), 4.66 (ddd, 1H, 5-H), 4.83 (dd, 1H, 2-H), 5.12 (dd, 1H, 4-H), 5.36 (d, 1H, 3'-H), 5.48 (dd, 1H, 3-H), 5.65 (dd, 1H, 4'-H), 5.74 (d, 1H, 1-H); $J_{1,2} = 3.7$, $J_{2,3} = J_{3,4} = J_{4,5} = 10.0$, $J_{5,6a} = 3.9$, $J_{6a,6b} = 12.7$, $J_{3',4'} = J_{4',5'} = 4.0$, $J_{1'a,1'b} = 12.6$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.5, 20.7, 20.8$ (7 COCH_3), 52.9 (CO_2CH_3), 61.7 (C-6, C-1'), 68.3 (C-4), 68.6 (C-5), 69.7 (C-3), 70.8 (C-2), 75.4 (C-3'), 77.4 (C-4'), 79.8 (C-5'), 91.0 (C-1), 106.0 (C-2'), 169.0, 169.4, 169.6, 169.7, 170.2, 170.3, 170.9, (7 COCH_3 , C-6').

MS (FD): $m/z = 317$ [Methyl-tri-*O*-acetyl-fructofuranosyluronat] $^+$, 665 [M + H] $^+$.

$\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_{19}$	(664.57)	Ber.	C 48.40	H 5.56
		Gef.	C 48.18	H 5.33

Methyl-1,3,4,5-tetra-O-acetyl- β -D-fructopyranosid (83)

Farbloser Sirup (812 mg, 49 % bezogen auf 6-Carboxylat **18**); $[\alpha]_D^{20} = -105.7$ ($c = 1.05$, CHCl_3), $R_f = 0.35$ (Toluol/EtOAc 2:1).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.98, 2.06, 2.11, 2.17$ (4s, 12H, 4 COCH_3), 3.35 (s, 3H, OCH_3), 3.81 (dd, 1H, 6- H_a), 3.87 (dd, 1H, 6- H_b), 4.10 (d, 1H, 1- H_a), 4.31 (d, 1H, 1- H_b), 5.35 (m, 2H, 3-H, 5-H), 5.53 (dd, 1H, 4-H); $J_{1a,1b} = 11.9$, $J_{3,4} = 11.7$, $J_{4,5} = 1.5$, $J_{5,6a} = 1.5$, $J_{5,6b} = 1.3$, $J_{6a,6b} = 13.0$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.4, 21.5, 21.5, 21.7$ (4 COCH_3), 50.0 (OCH_3), 62.6 (C-6), 63.2 (C-1), 68.5 (C-4), 69.1, 69.8 (C-3, C-5), 99.6 (C-2), 170.6, 170.8, 170.9, 171.1 (4 COCH_3).

(33) Saccharose-6'-carbonsäure-methylester (84)**[(Methyl- β -D-fructofuranosyluronat)- α -D-glucopyranosid]**

In einer zu Vorschrift (32) analogen Reaktion werden 1.286 g (76 % bezogen auf 6'-Carboxylat **19**) des Dimethylesters **84** direkt durch chromatographische Trennung des Rohproduktes an Kieselgel (4 x 35 cm, EtOAc/EtOH/ H_2O 15:5:3) als farbloser Hartschaum isoliert; $[\alpha]_D^{20} = +29.1$ ($c = 1.0$, H_2O), $R_f = 0.24$ (Acetonitril/ H_2O 6:1).

^1H NMR (300 MHz, D_2O): $\delta = 3.46$ (dd, 1H, 4-H), 3.53 (dd, 1H, 2-H), 3.65-3.73 (m, 1H, 3-H), 3.71 (s, 2H, 1'- H_2), 3.75-3.83 (m, 3H, 5-H, 6- H_2), 3.82 (s, 3H, 6'- CO_2CH_3), 4.21 (d, 1H, 3'-H), 4.39 (d, 1H, 5'-H), 4.49 (d, 1H, 4'-H), 5.39 (d, 1H, 1-H); $J_{1,2} = 3.8$, $J_{2,3} = J_{3,4} = J_{4,5} = 9.6$, $J_{3',4'} = J_{4',5'} = 8.0$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, D_2O): $\delta = 55.8$ (CO_2CH_3), 62.8 (C-6), 63.7 (C-1'), 72.0 (C-4), 74.0 (C-2), 75.1 (C-5), 75.6 (C-3), 78.0 (C-4'), 78.6 (C-3'), 81.0 (C-5'), 95.3 (C-1), 107.6 (C-2'), 174.8 (C-6').

MS (FD): $m/z = 191$ [Methyl-fructofuranosyluronat] $^+$, 392 [M + Na] $^+$.

(34) **Saccharose-6'-carbonsäureamid (85)**
[(β -D-Fructofuranosyluronamid)- α -D-glucopyranosid]

Mit festem Kaliumhydroxid getrocknetes Ammoniak-Gas wird unter starkem Rühren durch eine eisgekühlte Lösung von 62 mg (0.17 mmol) Methylester **84** in 3 mL abs. Methanol geleitet, der zuvor mit frisch geglühtem Molekularsieb 3 Å getrocknet wurde. Nach 6 h wird das Eisbad entfernt, die Reaktionslösung auf Raumtemp. erwärmt und das Molekularsieb abfiltriert. Nach Trocknen i.Vak. erhält man quantitativ 60 mg des Amids **85** als farbloses Pulver; $[\alpha]_D^{20} = +35.3$ ($c = 1.0$, H₂O).

¹H NMR (300 MHz, D₂O): $\delta = 3.52$ (dd, 1H, 4-H), 3.56 (dd, 1H, 2-H), 3.69-3.87 (m, 6H, 3-H, 5-H, 6-H₂, 1'-H₂), 4.21-4.33 (m, 3H, 3'-H, 4'-H, 5'-H), 5.53 (d, 1H, 1-H); $J_{1,2} = 3.8$, $J_{2,3} = J_{3,4} = J_{4,5} = 9.6$ Hz.

¹³C NMR (75.5 MHz, D₂O): $\delta = 62.5$ (C-6), 63.8 (C-1'), 71.6 (C-4), 73.7 (C-2), 75.2, 75.3 (C-3, C-5), 78.9 (C-3', C-4'), 81.8 (C-5'), 95.6 (C-1), 107.2 (C-2'), 177.8 (C-6').

MS (ESI): $m/z = 216$ [Fructofuranosyluronamid + Na]⁺, 378 [M + Na]⁺.

(I) **Allgemeine Vorschrift zur Amidierung des Saccharose-6'-carbonsäuremethylesters (84) mit *n*-Alkylaminen**

Eine Lösung des Methylesters **84** (1 mmol) in Methanol (20 mL) wird mit frisch geglühtem Molekularsieb 3 Å getrocknet. Ein Überschuss *n*-Alkylamin (4 mmol) und 5 Tropfen Triethylamin werden zugegeben, danach erwärmt man die Reaktionslösung unter Rühren für 24 h auf 40 °C. Zur Aufarbeitung wird filtriert, das Lsm. i.Vak. eingedampft und der Rückstand zum Entfernen von *n*-Alkylamin-Resten an Kieselgel (2 x 25 cm, Acetonitril/H₂O 6:1) gereinigt. Einengen der Produktfraktionen und Trocknen i.Vak. liefert die Amide **86-88** als farblose amorphe Feststoffe.

(35) **Saccharose-6'-carbonsäure-*N*-hexylamid (86)****[(*N*-Hexyl- β -D-fructofuranosyluronamid)- α -D-glucopyranosid]**

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift (I) wird Methylester **84** (198 mg, 0.53 mmol) mit *n*-Hexylamin (0.28 mL, 2.14 mmol) umgesetzt, wobei man 157 mg (67 %) des Hexylamids **86** erhält; $[\alpha]_D^{20} = +45.3$ ($c = 1.0$, EtOH), $R_f = 0.38$ (Acetonitril/H₂O 6:1).

¹H NMR (500 MHz, CD₃OD): $\delta = 0.91$ (t, 3H, CH₃), 1.34 (bs, 6H, 3 -CH₂-), 1.54 (m, 2H, -CH₂-), 3.13 (m, 1H, NHCH_a), 3.30-3.37 (m, 2H, 4-H, NHCH_b), 3.47 (dd, 1H, 2-H), 3.68-3.80 (m, 5H, 3-H, 6-H₂, 1'-H₂), 3.86 (m, 1H, 5-H), 4.11 (d, 1H, 5'-H), 4.12 (d, 1H, 3'-H), 4.24 (dd, 1H, 4'-H), 5.44 (d, 1H, 1-H); $J_{1,2} = 3.8$, $J_{3,4} = J_{2,3} = J_{4,5} = 9.8$, $J_{3',4'} = J_{4',5'} = 7.2$ Hz.

¹³C NMR (125.8 MHz, CD₃OD): $\delta = 14.3$ (CH₃), 23.6, 27.7, 30.4, 32.6 (4 -CH₂-), 40.3 (NHCH₂), 62.4 (C-6), 63.6 (C-1'), 71.5 (C-4), 73.2 (C-2), 74.6 (C-5), 74.7 (C-3), 78.8 (C-3', C-4'), 82.2 (C-5'), 94.4 (C-1), 107.0 (C-2'), 172.9 (C-6').

MS (ESI): $m/z = 300$ [*N*-Hexyl-fructofuranosyluronamid + Na]⁺, 462 [M + Na]⁺.

(36) **Saccharose-6'-carbonsäure-*N*-octylamid (87)****[(*N*-Octyl- β -D-fructofuranosyluronamid)- α -D-glucopyranosid]**

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift (I) wird Methylester **84** (198 mg, 0.53 mmol) mit *n*-Octylamin (0.35 mL, 2.14 mmol) umgesetzt, wobei man 150 mg (61 %) des Octylamids **87** erhält; $[\alpha]_D^{20} = +41.4$ ($c = 1.0$, EtOH), $R_f = 0.47$ (Acetonitril/H₂O 6:1).

¹H NMR (500 MHz, CD₃OD): $\delta = 0.90$ (t, 3H, CH₃), 1.34 (bs, 10H, 5 -CH₂-), 1.55 (m, 2H, CH₂), 3.12 (m, 1H, NHCH_a), 3.22-3.37 (m, 2H, 4-H, NHCH_b), 3.47 (dd, 1H, 2-H), 3.68-3.80 (m, 5H, 3-H, 6-H₂, 1'-H₂), 3.85 (m, 1H, 5-H), 4.10 (d, 1H, 5'-H), 4.11 (d, 1H, 3'-H), 4.24 (dd, 1H, 4'-H), 5.44 (d, 1H, 1-H); $J_{1,2} = 3.8$, $J_{2,3} = J_{3,4} = J_{4,5} = 9.7$, $J_{3',4'} = J_{4',5'} = 7.1$ Hz.

¹³C NMR (125.8 MHz, CD₃OD): $\delta = 14.4$ (CH₃), 23.6, 27.5, 28.6, 30.1, 33.0 (7 -CH₂-), 40.3 (NHCH₂), 62.5 (C-6), 63.6 (C-1'), 71.5 (C-4), 73.2 (C-2), 74.6 (C-5), 74.8 (C-3), 78.8 (C-3', C-4'), 82.3 (C-5'), 94.4 (C-1), 107.0 (C-2'), 172.8 (C-6').

MS (ESI): $m/z = 328$ [*N*-Octyl-fructofuranosyluronamid + Na]⁺, 490 [M + Na]⁺.

(37) **Saccharose-6'-carbonsäure-*N*-decylamid (88)**

[(*N*-Decyl-β-D-fructofuranosyluronamid)-α-D-glucopyranosid]

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift (I) wird Methylester **84** (192 mg, 0.52 mmol) mit *n*-Decylamin (0.41 mL, 2.08 mmol) umgesetzt, wobei man 195 mg (76 %) des Decylamids **88** erhält; $[\alpha]_D^{20} = +37.0$ ($c = 1.0$, EtOH), $R_f = 0.53$ (Acetonitril/H₂O 6:1).

¹H NMR (300 MHz, CD₃OD): $\delta = 0.81$ (t, 3H, CH₃), 1.21 (bs, 14H, 7-CH₂-), 1.44 (m, 2H, -CH₂-), 3.02 (m, 1H, NHCH_a), 3.25 (m, 2H, 4-H, NHCH_b), 3.38 (dd, 1H, 2-H), 3.58-3.71 (m, 5H, 3-H, 6-H₂, 1'-H₂), 3.78 (m, 1H, 5-H), 4.02 (d, 1H, 5'-H), 4.03 (d, 1H, 3'-H), 4.15 (dd, 1H, 4'-H), 5.35 (d, 1H, 1-H); $J_{1,2} = 3.8$, $J_{2,3} = J_{3,4} = J_{4,5} = 9.8$, $J_{3',4'} = J_{4',5'} = 7.1$ Hz.

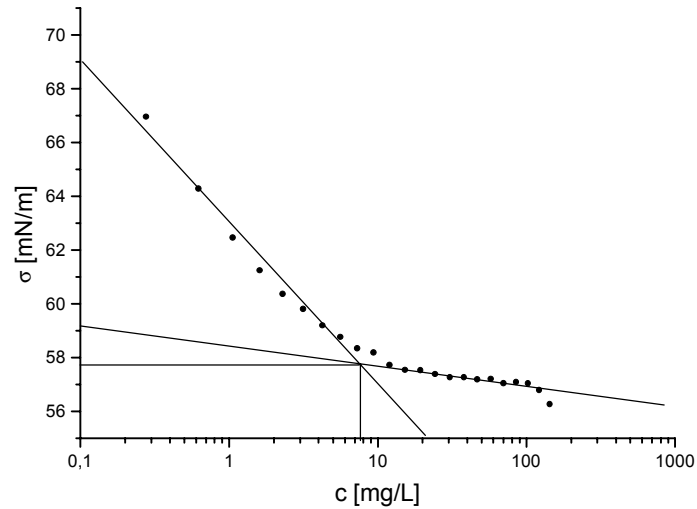
¹³C NMR (75.5 MHz, CD₃OD): $\delta = 14.9$ (CH₃), 24.1, 28.5, 30.8, 30.9, 3 x 31.0, 31.1 (8 CH₂), 40.7 (NHCH₂), 62.8 (C-6), 64.0 (C-1'), 71.8 (C-4), 73.6 (C-2), 75.0 (C-3), 75.2 (C-5'), 79.1, 79.2 (C-3', C-4'), 82.7 (C-5'), 94.8 (C-1), 107.4 (C-2'), 173.2 (C-6').

MS (ESI): $m/z = 356$ [*N*-Decyl-fructofuranosyluronamid + Na]⁺, 518 [M + Na]⁺.

(38) **Tensidometrische Untersuchungen**

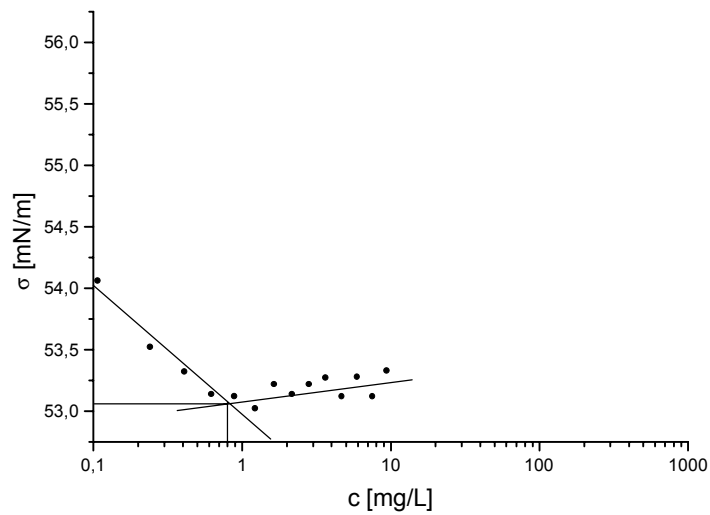
Die Bestimmungen der Grenzflächenaktivitäten wurden nach der Wilhelmy-Methode^[146] durchgeführt. Dazu wurden Lösungen der Substanzproben in dest. Wasser angesetzt und bei 25 °C in einem Tensiometer vermessen. Pro Konzentrationswert c wurden in einem 300 s Intervall zehn Messungen der Grenzflächenspannung σ vorgenommen, der jeweilige Mittelwert daraus ist in den Diagrammen gegen die logarithmierte Konzentration aufgetragen. Durch graphische Auswertung können die minimale Herabsetzung der Grenzflächenspannung σ_{\min} und die kritische Mizellbildungs-konzentration $c.m.c$ erhalten werden.

a) Herabsetzung der Grenzflächenspannung wässriger Lösungen des Saccharose-6'-carbonsäure-*N*-hexylamids (**86**); Stammlösung: 440 mg/L.



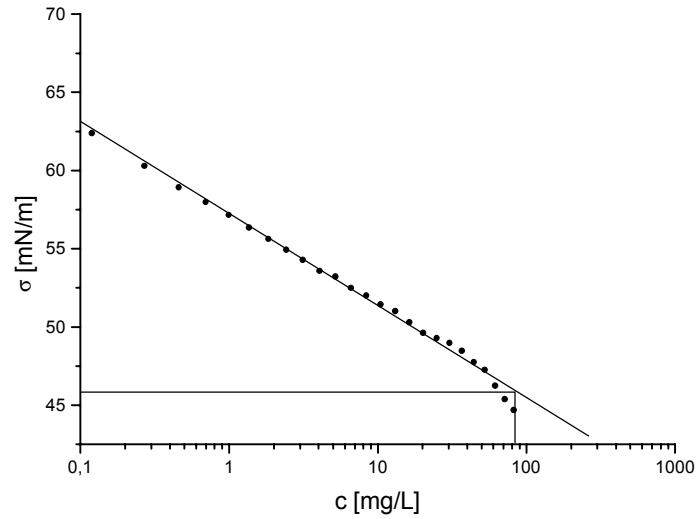
$$c.m.c. = 7.81 \text{ mg/L und } \sigma_{\min} = 57.73 \text{ mN/m}$$

b) Herabsetzung der Grenzflächenspannung wässriger Lösungen des Saccharose-6'-carbonsäure-*N*-octylamids (**87**); Stammlösung: 170 mg/L.



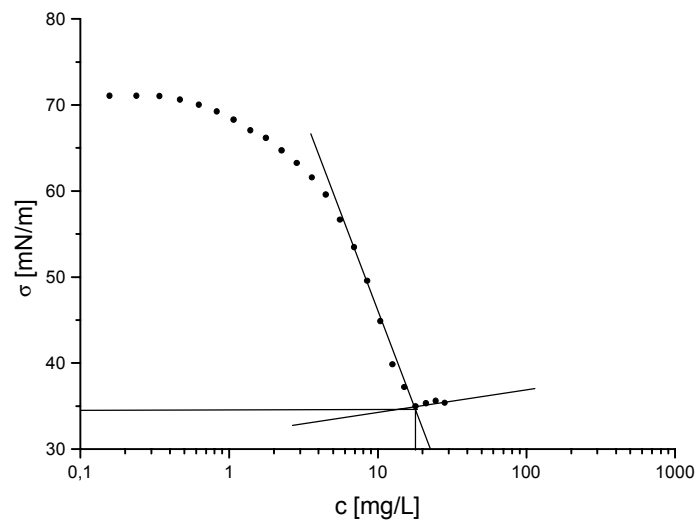
$$c.m.c. = 0.80 \text{ mg/L und } \sigma_{\min} = 53.05 \text{ mN/m}$$

c) Herabsetzung der Grenzflächenspannung wässriger Lösungen des Saccharose-6'-carbonsäure-*N*-decylamids (**88**); Stammlösung: 190 mg/L.



$c.m.c. = 85.59$ mg/L und $\sigma_{\min} = 45.84$ mN/m

d) Herabsetzung der Grenzflächenspannung wässriger Lösungen der 6,6'-Didodecyl-amido-saccharose (**65**); Stammlösung: 65 mg/L.



$c.m.c. = 18.74$ mg/L und $\sigma_{\min} = 34.70$ mN/m

(39) galacto-Hexodialdose (92)

Eine Lösung von 3.52 g (13.7 mmol) 1,2:3,4-Di-*O*-isopropyliden- α -D-galacto-hexodialdo-1,5-pyranosid (**95**), hergestellt aus kommerzieller Diisopropyliden-galactose (**94**) nach Lit.^[155], in 150 mL Wasser wird mit 20 g Dowex WX 50 (H⁺-Form, mit Wasser vorgewaschen) versetzt und für 4 h bei 60 °C gerührt. Der Ionentauscher wird abfiltriert und das Lsm. i.Vak. eingedampft. Der erhaltene gelbliche Sirup kann ohne weitere Aufarbeitung für die nachfolgende reduktive Aminierung eingesetzt werden.

(40) 1,6-Diamino-1,6-didesoxy-D-galactitol (93)

Das nach Vorschrift (39) erhaltene Rohprodukt wird in 150 mL Hydrazinhydrat gelöst und mit einem Spatel Raney-Nickel versetzt, wobei sofort heftige Gasentwicklung zu beobachten ist. Man rührt für 24 h bei Raumtemp. bis die Gasentwicklung beendet ist und filtriert den Katalysator über Kieselgur ab. Man wäscht gründlich mit Wasser nach und dampft das Lsm. i.Vak. ein. Man erhält so 2.13 g (86 % über 2 Stufen) des Diamins **93** als farbloses Pulver; Schmp. 189 °C.

¹H NMR (300 MHz, D₂O): δ = 2.75 (dd, 2H, 1-H_a, 6-H_a), 2.82 (dd, 2H, 1-H_b, 6-H_b), 3.62 (s, 2H, 3-H, 4-H), 3.86 (dd, 2H, 2-H, 5-H); $J_{1a,2} = J_{6a,5} = 5.2$, $J_{1b,2} = J_{6b,5} = 8.1$, $J_{1a,1b} = J_{6a,6b} = 13.5$ Hz.

¹³C NMR (75.5 MHz, D₂O): δ = 46.4 (C-1, C-6), 73.3 (C-3, C-4), 73.9 (C-2, C-5).

(41) 2,3,4,5-Tetra-*O*-acetyl-D-galactarsäure (97)

Eine Suspension von 5.0 g (23.8 mmol) Galactarsäure (**96**) in 20 mL Acetanhydrid wird mit katalytischen Mengen ZnCl₂ versetzt und zum Rückfluss erhitzt bis man eine klare Lösung erhält. Man lässt auf Raumtemp. abkühlen und hydrolysiert mit 200 mL Eiswasser. Der Niederschlag wird abfiltriert und aus 500 mL Wasser kristallisiert, wobei man nach Trocknen i.Vak. bei 100 °C 7.7 g (86 %) **97** in Form farbloser Nadeln erhält; Schmp. 265 °C.

^1H NMR (300 MHz, CD_3OD): δ = 2.04, 2.14 (2s, 12H, 4 COCH_3), 5.13 (s, 2H, 3-H, 4-H), 5.69 (s, 2H, 2-H, 5-H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_3OD): δ = 20.5 (4 COCH_3), 69.7 (C-3, C-4), 70.9 (C-2, C-5), 170.5, 171.0, 172.1 (C-1, C-6, 4 COCH_3).

(42) **2,3,4,5-Tetra-*O*-acetyl-D-galactaroylchlorid (11)**

Eine Suspension der Säure **97** (2.0 g, 5.28 mmol) in 6 mL Thionylchlorid und 0.1 mL DMF wird 2 h unter Feuchtigkeitsausschluss zum Rückfluss erhitzt, wobei eine klare Lösung entsteht. Man lässt die Lösung auf Raumtemp. abkühlen und entfernt überschüssiges Thionylchlorid durch Eindampfen. Der Rückstand wird zweimal aus je 50 mL abs. Toluol kristallisiert, wodurch nach Trocknen i.Vak. 1.9 g (88 %) **11** als farblose Nadeln anfallen; Schmp. 188 °C.

(43) **Poly[adipoyl-1,6-didesoxy-1,6-diimino-D-galactitol] (100)**
[Polyamid aus Diamin 93 und Adipinsäuredichlorid]

Eine Lösung des Diamins **93** (200 mg, 1.1 mmol) und Natriumcarbonat (244 mg, 2.3 mmol) in 5.55 mL Wasser ($c(\mathbf{93}) = 0.2$ mol/L) wird auf dem Eisbad abgekühlt, bevor man unter intensivem Rühren Adipinsäuredichlorid (201 mg, 1.1 mmol, 159 μL) gelöst in 5.55 mL CHCl_3 ($c(\text{Dichlorid}) = 0.2$ mol/L) zutropft. Nach 30 min entfernt man das Eisbad und rührt für 2 h bei Raumtemp. weiter, bevor man das ausgefallene Polyamid absaugt und gründlich mit Wasser wäscht. Nach Trocknen i.Vak. erhält man 156 mg (49 %) Polyamid **100** als farbloses Pulver; Schmp. 268 °C (Zersetzung).

IR (KBr): 2916, 2864 (CH_2 , v, C-H), 1646 (Amid I, v, C=O), 1560 (Amid II, δ , N-H).

(44) **5-O-(6-Brom-6-desoxy- α -D-glucopyranosyl)-D-arabinono-1,4-lacton (102)**
[6'-Brom-6'-desoxy-GPA-lacton]

Eine Lösung von 2.00 g (6.45 mmol) GPA-Lacton (**34**)^[94] in 40 mL abs. Pyridin wird mit frisch geglühtem Molekularsieb 4 Å getrocknet und unter Argonatmosphäre auf 0 °C abgekühlt. Nach Zugabe von 5.06 g (19.32 mmol) Triphenylphosphin wird langsam eine Lösung von 3.20 g (9.65 mmol) Tetrabrommethan in 8.6 mL abs. Pyridin zugetropft, wobei die Temperatur auf 0 °C gehalten wird. Nach vollendeter Zugabe wird noch 1 h unter Eiskühlung gerührt, bevor die Reaktionslösung für 4 h auf 70 °C erhitzt wird. Zur Aufarbeitung lässt man die Lösung auf Raumtemp. abkühlen, filtriert das Molekularsieb ab und gibt zum Zerstören von überschüssigem Bromierungsreagenz 10 mL abs. Methanol zu. Das Lösungsmittel wird i.Vak. eingedampft und der verbleibende Rückstand wird in 200 mL Wasser aufgenommen und mit einem 1:1 Gemisch aus CH₂Cl₂ und Hexan (2 x 200 mL) extrahiert. Die wässrige Phase wird i.Vak. eingedampft und der verbleibende rötliche Sirup an Kieselgel getrennt (3 x 40 cm, EtOAc/EtOH/H₂O 45:5.3). Einengen der Fraktion mit $R_f = 0.59$ liefert nach Eindampfen und Trocknen i.Vak. 1.88 g (82 %) Bromid **102** als farblosen Hartschaum.

¹H NMR (300 MHz, D₂O): $\delta = 3.44$ (t, 1H, 4'-H), 3.61 (dd, 1H, 2'-H), 3.68 (dd, 1H, 6'-H_a), 3.74 (t, 1H, 3'-H), 3.80-3.87 (m, 1H, 5'-H), 3.83 (dd, 1H, 6'-H_b), 3.94 (dd, 1H, 5'-H_a), 4.02 (dd, 1H, 5'-H_b), 4.32 (t, 1H, 3-H), 4.52 (ddd, 1H, 4-H), 4.62 (d, 1H, 2-H), 4.99 (d, 1H, 1'-H); $J_{2,3} = 8.9$, $J_{3,4} = 8.7$, $J_{4,5a} = 2.5$, $J_{4,5b} = 5.2$, $J_{5a,5b} = 12.2$, $J_{1,2'} = 3.7$, $J_{2,3'} = 9.8$, $J_{3',4'} = 9.4$, $J_{4',5'} = 9.3$, $J_{5',6'a} = 6.0$, $J_{5',6'b} = 2.2$ Hz.

¹³C NMR (75.5 MHz, D₂O): $\delta = 35.6$ (C-6'), 67.9 (C-5), 73.1 (C-5'), 73.6 (C-2'), 73.9 (C-4'), 75.0 (C-3'), 75.4 (C-3), 76.1 (C-2), 82.0 (C-4), 100.8 (C-1'), 178.4 (C-1).

(45) **5-O-(2,3,4-Tri-O-acetyl-6-brom-6-desoxy- α -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-D-arabinono-1,4-lacton (103)**
[2,3,2',3',4'-Penta-O-acetyl-6'-brom-6'-desoxy-GPA-lacton]

6'-Brom-GPA-Lacton **102** (104 mg, 0.28 mmol) wird in 5 mL abs. Pyridin gelöst und mit frisch geglühtem Molekularsieb 4 Å getrocknet. Man kühlt die Lösung auf dem Eisbad und versetzt mit 1 mL Acetanhydrid und rührt unter ständiger Eiskühlung für 1 h. Das Eisbad wird entfernt und man rührt über Nacht bei Raumtemp. weiter. Zum

Zerstören von überschüssigem Acetanhydrid wird die Lösung erneut auf dem Eisbad gekühlt und mit 1 mL Ethanol versetzt. Man rührt für 1 h, filtriert das Molekularsieb ab und entfernt das Lösungsmittel. Der verbleibende Rückstand wird durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (1 x 3 cm, EtOAc/MeOH 10:1) gereinigt. Einengen der Fraktion mit $R_f = 0.9$ liefert nach Trocknen i.Vak. 140 mg (86 %) Peracetat **103** als farblosen Hartschaum; $[\alpha]_D^{20} = +90.3$ ($c = 1.0$, CHCl_3).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.01, 2.06, 2.06, 2.17, 2.22$ (5s, 15H, 5 COCH_3), 3.38 (dd, 1H, 6'-H_a), 3.49 (dd, 1H, 6'-H_b), 3.80 (dd, 1H, 5-H_a), 4.07-4.13 (m, 2H, 5'-H, 5-H_b), 4.52 (ddd, 1H, 4-H), 4.89 (dd, 1H, 2'-H), 4.98 (t, 1H, 4'-H), 5.15 (d, 1H, 1'-H), 5.45 (t, 1H, 3'-H), 5.51 (t, 1H, 3-H), 5.68 (d, 1H, 2-H); $J_{2,3} = J_{3,4} = 6.4$, $J_{4,5a} = 2.8$, $J_{4,5b} = 3.8$, $J_{5a,5b} = 11.7$, $J_{1',2'} = 3.8$, $J_{2',3'} = J_{3',4'} = J_{4',5'} = 9.8$, $J_{5',6'a} = 6.9$, $J_{5',6'b} = 2.6$, $J_{6'a,6'b} = 11.3$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.3$ -21.6 (5 COCH_3), 32.1 (C-6'), 67.7 (C-5), 69.9 (C-5'), 71.0 (C-3'), 71.5 (C-2'), 72.0 (C-4'), 73.0 (C-2), 74.1 (C-3), 79.8 (C-4), 97.3 (C-1'), 169.5-171.3 (C-1, 5 COCH_3).

MS (ESI): $m/z = 605$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{BrO}_{14}$	(583.33)	Ber.	C 43.24	H 4.67
		Gef.	C 44.15	H 4.95

(46) **5-O-(6-Azido-6-desoxy- α -D-glucopyranosyl)-D-arabinono-1,4-lacton (104)**
[6'-Azido-6'-desoxy-GPA-lacton]

6'-Brom-GPA-Lacton **102** (624 mg, 1.67 mmol) wird in 25 mL abs. DMF gelöst und mit frisch geglühtem Molekularsieb 4 Å getrocknet. Nach Zugabe von 546 mg (8.4 mmol) Natriumazid wird unter Schutzgasatmosphäre für 24 h auf 100 °C erhitzt. Man lässt auf Raumtemp. abkühlen, entfernt die anorganischen Salze mittels Filtration über Kieselgur und wäscht gründlich mit absolutem DMF nach. Man entfernt das Lösungsmittel i.Vak. und reinigt den verbleibenden sirupösen Rückstand an Kieselgel (2 x 35 cm, EtOAc/EtOH/H₂O 45:5:3). Einengen der Fraktion mit $R_f = 0.36$ liefert nach Trocknen i.Vak. 409 mg (73 %) **104** als farblosen Hartschaum.

^1H NMR (300 MHz, D_2O): δ = 3.45 (t, 1H, 4'-H), 3.58 (dd, 1H, 6'-H_a), 3.61 (dd, 1H, 2'-H), 3.70 (dd, 1H, 6'-H_b), 3.71 (t, 1H, 3'-H), 3.86 (ddd, 1H, 5'-H), 4.00 (m, 2H, 5-H₂), 4.34 (t, 1H, 3-H), 4.54 (ddd, 1H, 4-H), 4.65 (d, 1H, 2-H), 5.01 (d, 1H, 1'-H); $J_{2,3} = 9.0$, $J_{3,4} = 9.0$, $J_{4,5a} = 3.1$, $J_{4,5b} = 4.8$, $J_{5a,5b} = 8.1$, $J_{1',2'} = 3.7$, $J_{2',3'} = J_{3',4'} = J_{4',5'} = 9.5$, $J_{5',6'a} = 6.1$, $J_{5',6'b} = 2.4$, $J_{6'a,6'b} = 13.4$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, D_2O): δ = 53.6 (C-6'), 68.2 (C-5), 73.1 (C-4'), 73.6 (C-5'), 73.9 (C-2'), 75.4 (C-3'), 75.6 (C-3), 76.4 (C-2), 82.3 (C-4), 101.1 (C-1'), 178.7 (C-1).

MS (ESI): $m/z = 358$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

(47) **5-O-(2,3,4-Tri-O-acetyl-6-azido-6-desoxy- α -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-D-arabinono-1,4-lacton (105)**
[2,3,2',3',4'-Penta-O-acetyl-6'-azido-6'-desoxy-GPA-lacton]

Eine Lösung des 6'-Azido-GPA-Lactons **104** (54 mg, 0.16 mmol) in 2.5 mL abs. Pyridin wird mit frisch geglühtem Molekularsieb 4 Å getrocknet und unter Eiskühlung mit 0.5 mL Acetanhydrid versetzt. Nach 1 h wird das Eisbad entfernt und man lässt bei Raumtemp. über Nacht rühren. Zum Zerstören von überschüssigem Acetanhydrid werden unter Eiskühlung 0.5 mL Ethanol hinzugefügt und für 1 h gerührt. Das Molekularsieb wird abfiltriert und das Lösungsmittel i.Vak. eingedampft. Nach Koevaporation mit Toluol (3 x 10 mL) und Trocknen i.Vak. erhält man quantitativ 86 mg des peracetylierten Azids **105** als farblosen Hartschaum; $[\alpha]_D^{20} = +89.9$ ($c = 1.0$, CHCl_3), $R_f = 0.3$ (Toluol/EtOAc 2:1).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.01, 2.04, 2.06, 2.17, 2.22 (5s, 15H, 5 COCH_3), 3.34 (d, 2H, 6'-H₂), 3.81 (dd, 1H, 5-H_a), 4.06 (m, 2H, 5'-H, 5-H_b), 4.52 (m, 1H, 4-H), 4.88 (dd, 1H, 2'-H), 5.05 (t, 1H, 4'-H), 5.15 (d, 1H, 1'-H), 5.44 (t, 1H, 3'-H), 5.51 (t, 1H, 3-H), 5.68 (d, 1H, 2-H); $J_{2,3} = J_{3,4} = 6.5$, $J_{4,5a} = 2.7$, $J_{5a,5b} = 11.6$, $J_{1',2'} = 3.8$, $J_{2',3'} = J_{3',4'} = J_{4',5'} = 10.0$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 20.3-20.7 (5 COCH_3), 51.1 (C-6'), 67.0 (C-5), 69.2 (C-5'), 69.7 (C-4'), 70.0 (C-3'), 70.6 (C-2'), 72.1 (C-2), 73.2 (C-3), 79.0 (C-4), 96.5 (C-1'), 168.6-170.4 (C-1, 5 COCH_3).

MS (FD): $m/z = 546 [M + H]^+$.

$C_{21}H_{27}N_3O_{14}$	(545.46)	Ber.	C 46.24	H 4.99	N 7.70
		Gef.	C 46.26	H 5.10	N 7.54

(48) **Versuch zur Ringöffnung des 6'-Azido-GPA-Lacton 104 in Methanol**

Eine Lösung des 6'-Azido-GPA-Lactons **104** (62 mg, 0.18 mmol) in 2 mL abs. MeOH wird bei Raumtemp. für 5 h gerührt, bis im DC (EtOAc/EtOH/H₂O 45:5:3) zwei etwa gleich intensive Flecken mit $R_f = 0.32$ und 0.23 zu erkennen sind. Man engt die Lösung zu einem dünnflüssigen Sirup ein, versetzt mit 5 mL abs. Pyridin und kühlt auf dem Eisbad. Nach Zugabe von 3 mL Acetanhydrid rührt man über Nacht, wobei nach 1 h das Eisbad entfernt wird. Nach Standardaufarbeitung erhält man ein Rohprodukt, das im DC (Toluol/EtOAc 2:1) nur einen Fleck mit $R_f = 0.3$ zeigt. Reinigung an Kieselgel (1.5 x 10 cm, Toluol/EtOAc 2:1) liefert 56 mg eines Produkts als farblosen Hartschaum, das NMR-spektroskopisch untersucht wird: Dabei zeigt sich, dass der isolierte Fleck mit $R_f = 0.3$ aus Methyl-5-*O*-(2,3,4-tri-*O*-acetyl-6-azido-6-desoxy- α -D-glucopyranosyl)-2,3,4-tri-*O*-acetyl-D-arabinonat (**106**) und Pentaacetyl-6'-azido-GPA-lacton **105** im Verhältnis 5:1 besteht, was durch Vergleich der Signalintensitäten des anomeren Signals (1'-H) im ¹H-NMR bestimmt wurde.

Spektroskopische Daten von **106**:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.01, 2.04, 2.07, 2.09, 2.11, 2.17$ (6s, 18H, 6 COCH₃), 3.28-3.37 (m, 2H, 6'-H₂), 3.69 (m, 2H, 5-H₂), 3.75 (s, 3H, OCH₃), 3.95 (ddd, 1H, 5'-H), 4.84 (dd, 1H, 2'-H), 4.97 (dd, 1H, 4'-H), 5.12 (d, 1H, 1'-H), 5.22 (ddd, 1H, 4-H), 5.30 (d, 1H, 2-H), 5.43 (dd, 1H, 3'-H), 5.64 (dd, 1H, 3-H); $J_{2,3} = 2.2, J_{3,4} = 8.8, J_{4,5a} = 5.2, J_{4,5b} = 3.5, J_{1',2'} = 3.7, J_{2',3'} = J_{3',4'} = J_{4',5'} = 9.8, J_{5',6'a} = 6.4, J_{5',6'b} = 3.2$ Hz.

¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 21.7, 21.8, 4 \times 21.9$ (6 COCH₃), 52.3 (C-6'), 54.1 (OCH₃), 67.3 (C-5), 69.8 (C-4), 70.4 (C-5'), 70.6 (C-3), 71.0 (C-2, C-3', C-4'), 72.0 (C-2'), 96.9 (C-1'), 168.9 (C-1), 170.6, 170.7, 171.0, 2 x 171.3, 171.6 (6 COCH₃).

(49) Hydrierung des 6'-Azido-GPA-Lacton 104 in Methanol

Zu einer Lösung des Azids **104** (104 mg, 0.31 mmol) in 12 mL abs. MeOH tropft man 0.06 mL (1 mmol) abs. Essigsäure. Nach Zugabe von 10proz. Palladium auf Aktivkohle (30 mg) hydriert man unter Wasserstoffatmosphäre unter intensivem Rühren bei Raumtemp. für 14 h, bis im DC (EtOAc/EtOH/H₂O 45:5:3) nur noch ein Startfleck zu erkennen ist. Man filtriert über Kieselgur und wäscht gründlich mit MeOH. Nach Eindampfen des Lösungsmittels i.Vak ohne Wärmezufuhr, acetyliert man den verbleibenden Rückstand (10 mL abs. Pyridin, 2.5 mL Acetanhydrid, 24 h). Nach üblicher Aufarbeitung erhält man ein Rohprodukt, das im DC (CHCl₃/MeOH 30:1) zwei Flecken mit $R_f = 0.49$ und 0.34 im ungefähren Verhältnis 5:1 aufweist. Bei der anschließenden Trennung an Kieselgel (1,5 x 10 cm, CHCl₃/MeOH 30:1) konnte aber nur die schneller laufende Verbindung isoliert werden:

Einengen der Fraktion mit $R_f = 0.49$ (CHCl₃/MeOH 30:1) und Trocknen i.Vak. liefert 54 mg (27 %) Methyl-5-*O*-(6-acetamido-2,3,4-tri-*O*-acetyl-6-desoxy- α -D-glucopyranosyl)-2,3,4-tri-*O*-acetyl-D-arabinonat (**109**) als farblosen Hartschaum; $[\alpha]_D^{20} = +97.6$ ($c = 1.0$, CHCl₃).

Spektroskopische Daten von **109**:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.00, 2.00, 2.06, 2.08, 2.09, 2.12, 2.18$ (7s, 21H, 6 COCH₃, NHCOCH₃), 3.28-3.42 (m, 1H, 6'-H_a), 3.50-3.60 (m, 1H, 6'-H_b), 3.72 (dd, 2H, 5-H₂), 3.75 (s, 3H, OCH₃), 3.89 (m, 1H, 5'-H), 4.80 (dd, 1H, 2'-H), 4.86 (dd, 1H, 4'-H), 5.04 (d, 1H, 1'-H), 5.16 (m, 1H, 4-H), 5.32 (d, 1H, 2-H), 5.42 (dd, 1H, 3'-H), 5.64 (dd, 1H, 3-H), 5.95 (dd, 1H, NHCOCH₃); $J_{2,3} = 2.3$, $J_{3,4} = 9.0$, $J_{1',2'} = 3.7$, $J_{2',3'} = J_{3',4'} = J_{4',5'} = 9.9$ Hz.

¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 20.4, 20.7, 4 \times 20.8, 23.2$ (6 COCH₃, NHCOCH₃), 39.3 (C-6'), 52.9 (OCH₃), 66.3 (C-5), 68.8 (C-5'), 69.0 (C-4), 69.5 (C-4'), 69.6 (C-3), 69.8 (C-2, C-3'), 71.1 (C-2'), 96.0 (C-1'), 167.6 (C-1), 169.5, 169.7, 2 x 170.0, 170.1, 170.3, 170.5 (6 COCH₃, NHCOCH₃).

MS (FD, 16 mA): $m/z = 330$ [6-Acetamido-tri-*O*-acetyl-glucopyranosyl]⁺, 635 [M]⁺.

(50) **Poly[5-O-(6-desoxy-6-imino- α -D-glucopyranosyl)-D-arabinonyl] (111)**
[Polyamid aus 6'-Amino-6'-desoxy-GPA-methylester/-lacton]

a)

Zu einer Lösung des Azids **104** (149 mg, 0.44 mmol) in 18 mL abs. MeOH tropft man 0.12 mL (2.00 mmol) abs. Essigsäure. Nach Zugabe einer Spatelspitze 10proz. Palladium auf Aktivkohle hydriert man unter Wasserstoffatmosphäre unter intensivem Rühren bei Raumtemp. für 14 h, bis im DC (EtOAc/EtOH/H₂O 45:5:3) nur noch ein Startfleck zu erkennen ist. Man filtriert über Kieselgur und wäscht gründlich mit MeOH. Nach dem Eindampfen des Lsm. i.Vak wird für 6 h i.Vak. getrocknet, um möglichst viel überschüssige Essigsäure zu entfernen. Das Rohprodukt wird danach in 4.4 mL abs. MeOH ($c = 0.1 \text{ mol/L}$) gelöst und bis zur basischen Reaktion mit Triethylamin versetzt. Unter Rühren erwärmt man für 48 h auf 40 °C, wobei sich schon teilweise Polyamid abscheidet. Zur Aufarbeitung lässt man auf Raumtemp. abkühlen und fällt das restliche Polyamid durch tropfenweise Zugabe von Aceton aus. Man saugt das Polyamid ab, wäscht gründlich mit Aceton und trocknet, wodurch 78 mg (57 %) Polyamid **111** als farbloses Pulver erhalten wird; Schmp. 164 °C.

¹H NMR (300 MHz, D₂O): $\delta = 2.98$ (m, 2H, 6'-CH₂-NH₂), 3.33 (m, 1H, 4'-H), 3.61-4.04 (m, 9H, 3-H, 4-H, 5-H₂, 2'-H, 3'-H, 5'-H, 6'-H₂), 4.49 (s, 1H, 2-H), 4.99 (s, 1H, 1'-H); $I(1'-H) : I(6'-CH_2-NH_2) = 3.6 : 1$.

¹³C NMR (75.5 MHz, D₂O): $\delta = 42.2$ (C-6'), 42.6 (H₂N-CH₂-6'), 70.8 (C-5), 72.8-76.2 (C-2, C-3, C-4, C-2', C-3', C-4', C-5'), 100.7 (C-1'), 178.0 (C-1).

IR (KBr): 2931 (CH₂, v, C-H), 1653 (Amid I, v, C=O), 1558 (Amid II, δ , N-H).

b)

Die Versuchsdurchführung erfolgt analog Vorschrift (50a) durch Hydrierung von 150 mg (0.45 mmol) Azid **104**. Das Rohprodukt wird in 2.25 mL abs. MeOH ($c = 0.2 \text{ mol/L}$) gelöst und durch Zugabe von Triethylamin bei 40 °C für 48 h polykondensiert. Man erhält 110 mg (79 %) **111** als farbloses Pulver, das in seinen spektroskopischen Daten dem nach Vorschrift (50a) erhaltenen Produkt entspricht; Schmp. 161 °C; $I(1'-H) : I(6'-CH_2-NH_2) = 7.2 : 1$.

c)

Die Versuchsdurchführung erfolgt analog Vorschrift (50a) durch Hydrierung von 168 mg (0.50 mmol) Azid **104**. Das Rohprodukt wird in 1.7 mL abs. MeOH ($c = 0.3$ mol/L) gelöst und durch Zugabe von Triethylamin bei 40 °C für 48 h polykondensiert. Man erhält 126 mg (81 %) **111** als farbloses Pulver, das in seinen spektroskopischen Daten dem nach Vorschrift (50a) erhaltenen Produkt entspricht; $I(1\text{'-H}) : I(6\text{'-CH}_2\text{-NH}_2) = 9 : 1$.

(51) **Natrium-6-amino-6-desoxy-L-gulonat (115)**

Eine Suspension von 10.0 g (46 mmol) Natrium-D-Glucuronat (**114**) in 125 mL Methanol wird unter Rühren mit 125 mL Hydrazinhydrat versetzt, wobei sofort eine klare Lösung entsteht. Nach Zugabe von Raney-Nickel rührt man bis zum Ende der Gasentwicklung (24 h) bei Raumtemp., bevor man den Katalysator über Kieselgur absaugt. Man wäscht mit Wasser nach und dampft das Lösungsmittel i.Vak. ein. Nach dem Trocknen i.Vak. erhält man 9.8 g (quant.) des Amins **115** als gelblichen Hartschaum.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, D_2O): $\delta = 2.71$ (dd, 1H, 6- H_a), 2.83 (dd, 1H, 6- H_b), 3.76 (m, 2H, 4-H, 5-H), 3.88 (dd, 1H, 3-H), 4.14 (d, 1H, 2-H); $J_{2,3} = 5.1$, $J_{3,4} = 2.8$, $J_{5,6a} = 7.6$, $J_{5,6b} = 3.4$, $J_{6a,6b} = 13.3$ Hz.

$^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, D_2O): $\delta = 45.6$ (C-6), 74.2 (C-4), 75.0 (C-3), 75.8 (C-5), 76.4 (C-2), 181.6 (C-1).

MS (FD): $m/z = 218$ $[\text{M} + \text{H}]^+$, 240 $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

(52) **6-Amino-6-desoxy-L-gulono-1,4-lacton-hydrochlorid (116)**

6-Amino-L-gulonat **115** (10.0 g, 46 mmol) wird mit 400 mL methanolischer HCl versetzt, wobei sofort ein farbloser Niederschlag von anorganischen Salzen entsteht. Man rührt für 14 h bei Raumtemp. und erhitzt anschließend für weitere 5 h zum Rückfluss. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemp., wird der

Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wird i.Vak. eingengt und getrocknet. Man erhält analysenrein 9.8 g (quant.) des Hydrochlorids **116** als gelblichen Hartschaum, der aber noch geringe Mengen an anorganischen Salzen enthält; Schmp. 84 °C (Zersetzung).

^1H NMR (300 MHz, D_2O): $\delta = 3.10$ (dd, 1H, 6- H_a), 3.33 (dd, 1H, 6- H_b), 4.27 (m, 1H, 5-H), 4.50 (dd, 1H, 4-H), 4.58 (dd, 1H, 3-H), 4.76 (unter D_2O -Signal, 2-H); $J_{2,3} = 4.7$, $J_{3,4} = 3.0$, $J_{4,5} = 7.7$, $J_{5,6a} = 10.0$, $J_{5,6b} = 2.8$, $J_{6a,6b} = 13.0$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, D_2O): $\delta = 42.7$ (C-6), 68.7 (C-5), 71.5 (C-3), 73.0 (C-2), 83.8 (C-4), 180.0 (C-1).

MS (FD): $m/z = 178$ [$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_5 + \text{H}$] $^+$.

IR (KBr): 1780 (Lacton, v, C=O).

(53) **6-Acetamido-2,3,5-tri-O-acetyl-6-desoxy-L-gulono-1,4-lacton (117)**

Eine Lösung des Lactons **116** (432 mg, 2.02 mmol) in 50 mL Pyridin wird unter Eiskühlung und Rühren mit 3.2 mL Acetanhydrid versetzt. Man rührt für 1 h, entfernt das Eisbad und rührt bei Raumtemp. für weitere 23 h. Zur Aufarbeitung versetzt man die Reaktionslösung mit 2 mL Ethanol und dampft das Lösungsmittel i.Vak. ein. Zur Entfernung von Pyridinresten wird mehrmals mit Toluol (3 x 30 mL) koevaporiert. Man erhält 683 mg Rohprodukt, das aus 13 mL Wasser kristallisiert wird. Man erhält so 595 mg (86 %) Peracetat **117** in Form von farblosen Nadeln; Schmp. 160 °C, $[\alpha]_D^{20} = +44.2$ ($c = 1.0$, CHCl_3), $R_f = 0.55$ (EtOAc/MeOH 10:1).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.98$, 2.12, 2.13, 2.17 (4s, 12H, 4 COCH_3), 3.39 (m, 1H, 6- H_a), 3.52 (m, 1H, 6- H_b), 4.73 (dd, 1H, 4-H), 5.33 (m, 1H, 5-H), 5.78 (d, 1H, 2-H), 5.91 (dd, 1H, 3-H), 6.42 (t, 1H, NH); $J_{2,3} = 5.0$, $J_{3,4} = 3.4$, $J_{4,5} = 8.3$, $J_{\text{NH},6} = 6.2$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.1$, 20.4, 20.9, 22.9 (4 COCH_3), 38.8 (C-6), 68.1 (C-2), 69.4 (C-3), 70.1 (C-5), 77.1 (C-4), 169.1, 169.6, 169.8, 170.1, 171.0 (C-1, 4 COCH_3).

MS (FD): $m/z = 346 [M + H]^+$.

$C_{14}H_{19}NO_9$	(345.31)	Ber.	C 48.69	H 5.55	N 4.06
		Gef.	C 48.40	H 5.53	N 3.97

(54) **6-Benzoylamido-2,3,5-tri-O-benzoyl-6-desoxy-L-gulono-1,4-lacton (118)**

Zu einer eisgekühlten Lösung von 1.0 g (4.68 mmol) des Lactons **116** in 50 mL Pyridin tropft man unter Rühren langsam 2.61 mL (22.6 mmol) Benzoylchlorid. Man entfernt das Eisbad und rührt bei Raumtemp. für 24 h, bevor man mit 20 mL Eiswasser hydrolysiert. Man verdünnt mit 500 mL CH_2Cl_2 und wäscht mit 2 N H_2SO_4 (2 x 300 mL), 2 N $NaHCO_3$ (300 mL) und Wasser (300 mL). Einengen der organischen Phase liefert 2.52 g Rohprodukt, das an Kieselgel gereinigt wird (3 x 30 cm, Toluol/EtOAc 2:1). Eindampfen der Fraktion mit $R_f = 0.48$ liefert 2.06 g (74 %) **118** als farblose Kristalle; Schmp. 192 °C, $[\alpha]_D^{20} = +77.1$ ($c = 1.0$, $CHCl_3$).

1H NMR (300 MHz, $[D_6]DMSO$): $\delta = 3.75$ (m, 2H, 6- H_2), 5.37 (dd, 1H, 4-H), 5.81 (m, 1H, 5-H), 6.45 (dd, 1H, 3-H), 6.50 (d, 1H, 2-H), 7.43-8.11 (m, 20H, 4 C_6H_5), 8.85 (t, 1H, NH); $J_{2,3} = 5.2$, $J_{3,4} = 3.3$, $J_{4,5} = 7.6$, $J_{NH,6} = 5.9$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, $[D_6]DMSO$): $\delta = 39.2$ (C-6), 68.9 (C-2), 70.1 (C-5), 70.7 (C-3), 77.3 (C-4), 127.1-134.1 (4 C_6H_5), 163.8-170.2 (C-1, 4 COC_6H_5).

MS (FD): $m/z = 594 [M + H]^+$.

$C_{34}H_{27}NO_9$	(593.58)	Ber.	C 68.79	H 4.58	N 2.36
		Gef.	C 68.79	H 4.46	N 2.19

(55) 6-Amino-6-desoxy-L-gulono-lactam (113)

Lacton **116** (10.0 g, 46 mmol) wird mit 400 mL methanolischer HCl versetzt, wobei sofort ein farbloser Niederschlag von anorganischen Salzen entsteht. Man rührt für 14 h bei Raumtemp. und erhitzt anschließend für weitere 5 h zum Rückfluss. Man lässt die Reaktionslösung auf Raumtemp. abkühlen und filtriert vom Niederschlag ab. Das Filtrat wird i.Vak. eingengt und der erhaltene Rückstand über eine Säule (4.5 x 35 cm, H₂O) mit schwach basischem Ionentauscher Amberlite IRA-68 (OH⁻-Form) eluiert. Man dampft das Wasser i.Vak. ein und reinigt den Rückstand durch Flash-Chromatographie (3 x 10 cm, Acetonitril/H₂O 6:1). Einengen der Fraktion mit $R_f = 0.44$ liefert 7.51 g (92 %) Lactam **113** als gelbe Kristalle; Schmp. 196 °C (Zersetzung), $[\alpha]_D^{20} = +42.7$ ($c = 1.05$, H₂O).

Lit.^[163]: 195 °C (Zersetzung), $[\alpha]_D^{20} = +49$ ($c = 1.0$, H₂O).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 3.35$ (dd, 1H, 6-H_a), 3.65 (d, 1H, 6-H_b), 3.80 (t, 1H, 5-H), 3.99 (d, 1H, 3-H), 4.07 (t, 1H, 4-H), 4.77 (s, 1H, 2-H); $J_{3,4} = J_{4,5} = J_{5,6a} = 5.0$, $J_{6a,6b} = 15.6$ Hz.

¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 43.1$ (C-6), 72.3 (C-2, C-5), 74.0 (C-4), 77.0 (C-3), 178.7 (C-1).

MS (FD): $m/z = 178$ [M + H]⁺.

IR (KBr): 1660 (Amid I, ν , C=O).

(56) 2,3,4,5-Tetra-O-acetyl-6-amino-6-desoxy-L-gulono-lactam (119)

Lactam **113** (124 mg, 0.70 mmol) wird in 5 mL abs. Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit 1 mL Acetanhydrid versetzt. Man entfernt das Eisbad und rührt für 24 h bei Raumtemp. weiter. Zur Aufarbeitung wird erneut mit Eis gekühlt und mit 2 mL Ethanol versetzt. Man entfernt das Eisbad und rührt 1 h bei Raumtemp., bevor man das Lsm. i.Vak. eindampft. Der verbleibende Rückstand wird durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (1.5 x 5 cm, CHCl₃/MeOH 20:1) gereinigt, wodurch man 207 mg (86 %) Lactam **119** als gelbe Kristalle erhält; Schmp. 196 °C (Zersetzung), $[\alpha]_D^{20} = +42.7$ ($c = 1.05$, H₂O).

peracetyliertes Lactam **119** als farblose Kristalle erhält; Schmp. 203-205 °C, $[\alpha]_D^{20} = +89.9$ ($c = 1.0$, CHCl_3).

Lit^[163]: Schmp. 214-215 °C, $[\alpha]_D^{20} = +75$ ($c = 1.0$, H_2O).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.09, 2.11, 2.17, 2.19$ (4s, 12H, 4 COCH_3), 3.48 (m, 1H, 6- H_a), 3.70 (dd, 1H, 6- H_b), 4.73 (t, 1H, 5-H), 5.23 (m, 1H, 3-H), 5.27 (m, 1H, 4-H), 5.73 (s, 1H, 2-H), 5.85 (t, 1H, NH); $J_{5,6a} = 4.4$, $J_{6a,6b} = 16.3$, $J_{6b,\text{NH}} = 5.4$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.7, 20.8$ (4 COCH_3), 38.9 (C-6), 67.7 (C-4), 68.5 (C-5), 69.6 (C-2, C-3), 167.9, 168.3, 169.4, 170.1 (C-1, 4 COCH_3).

MS (FD): $m/z = 346$ $[\text{M} + \text{H}]^+$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_9$	(345.31)	Ber.	C 48.70	H 5.55	N 4.06
		Gef.	C 48.25	H 5.64	N 3.82

(57) Bis(5-formyl-furfuryl)-ether (**121**)

a) Durch Kondensation am Wasserabscheider

Eine Lösung von 3.42 g (27.20 mmol) HMF (**38**) in 50 mL abs. Toluol wird mit einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat versetzt und 8 h am Wasserabscheider erhitzt. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemp. abgekühlt und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Der so erhaltene schwarze Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (4 x 25 cm, Toluol/EtOAc 5:1). Einengen der Fraktion mit $R_f = 0.15$ und Kristallisation aus EtOH ergibt 1.59 g (50 %) **121** in Form hellgelber Nadeln; Schmp. 111-112 °C.

b) Durch Kondensation in der Schmelze

In einem 250 mL Rundkolben wird eine Mischung aus 42.0 g (0.34 mol) HMF (**38**) und mehreren Spatelspitzen *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat am Rotationsverdampfer bei 40 °C geschmolzen. Man legt für 1 h ein Hochvakuum an. Die erhaltene schwarze harte Masse wird im Mörser zerkleinert und an Kieselgel getrennt (15 x 30 cm, $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}$ 20:1), wobei man zwei Fraktionen erhält. Die Fraktion mit $R_f = 0.2$ liefert nach

Einengen des Laufmittels i.Vak. 12.51 g (0.1 mol) des Edukts **38**, das so direkt für die nächste Kondensation eingesetzt werden kann. Einengen der Fraktion mit $R_f = 0.5$ liefert dagegen 25.35 g (89 % bezogen auf umgesetztes **38**) des Dialdehyds **121** als hellgelbe Nadeln; Schmp. 112 ° C.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.61$ (s, 4H, 2 OCH_2), 6.54, 7.19 (je d, je 2H, 2 3-H, 2 4-H), 9.60 (s, 2H, 2 CHO); $J_{3,4} = 3.5$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 64.7$ (2 OCH_2), 112.0, 122.1 (je 2 C-3, C-4), 152.9 (2 C-5), 157.3 (2 C-2), 177.8 (2 CHO).

MS (FD, 0 - 20 mA): $m/z = 234$ $[\text{M}]^+$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5$	(234.21)	Ber.	C 61.53	H 4.30
		Gef.	C 61.64	H 4.21

(58) Bis(5-aminomethyl-furfuryl)-ether (**49**)

Man löst 590 mg (2.52 mmol) des Ethers **121** in 30 mL Hydrazinhydrat, wobei nach ca. 3 min ein farbloser Niederschlag ausfällt. Durch kurzes Erhitzen zum Rückfluss erhält man erneut eine klare Lösung, der beim Abkühlen 30 mL Methanol zugesetzt werden, um eine weitere Niederschlagsbildung zu vermeiden. Nach Zugabe von Raney-Nickel wird bis zum Ende der Gasentwicklung bei Raumtemp. gerührt (12 h). Man saugt den Katalysator über Kieselgur ab, wäscht mit MeOH nach (3 x 10 mL) und verdampft das Lösungsmittel. Man erhält einen graufarbenen Sirup aus dem sich zum Teil farblose Kristalle abscheiden. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (3 x 15 cm, EtOH/ NH_3 6:1) erhält man 510 mg (89 %) **49** als farblose Kristalle; Schmp. 40-42 °C, $R_f = 0.55$ (EtOH/ NH_3 6:1).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.52$ (s, 4H, 2 NH_2), 3.80 (s, 4H, 2 NCH_2), 4.44 (s, 4H, 2 OCH_2), 6.08 (d, 2H, 2 3-H), 6.23 (d, 2H, 2 4-H); $J_{3,4} = 3.0$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 39.4$ (2 NCH_2), 63.7 (2 OCH_2), 105.7 (2 C-3), 110.4 (2 C-4), 150.4 (2 C-5), 157.2 (2 C-2).

MS (FD, 0 - 20 mA): $m/z = 237 [M + H]^+$.

(59) **Bis(5-carboxy-furfuryl)-ether (122)**

Eine Suspension von 14.0 g (60.41 mmol) frischem Silberoxid (mit Wasser vorgewaschen) in 0.38 N NaOH (250 mL) wird auf ca. 95 °C erhitzt und auf einmal mit 6.8 g (29.0 mmol) Dialdehyd **121** versetzt. Man erhitzt für 1 h am Rückfluss und lässt die Reaktionslösung danach auf Raumtemp. abkühlen. Nach dem Filtrieren über Kieselgur engt man das Lösungsmittelvolumen i.Vak. auf ca. 50 mL ein und fällt das Produkt durch Zugabe von 30 mL konzentrierter Salzsäure aus. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Eiswasser nachgewaschen (200 mL) und aus 1.2 L Wasser kristallisiert. Man erhält so 6.7 g (87 %) **122** als hellgelbe Nadeln; Schmp. 208 °C (Zersetzung).

^1H NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 4.54$ (s, 4H, 2 OCH₂), 6.64 (s, 2H, 2 3-H), 7.18 (s, 2H, 2 4-H).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 63.3$ (2 OCH₂), 111.7 (2 C-3), 118.2 (2 C-4), 144.8 (2 C-5), 155.0 (2 C-2), 159.1 (2 CO₂H).

MS (FD, 20 mA): $m/z = 266 [M]^+$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_7$	(266.21)	Ber.	C 54.14	H 3.79
		Gef.	C 54.05	H 3.75

(60) **Bis(5-chlorocarbonyl-furfuryl)-ether (123)**

Eine Suspension der Dicarbonsäure **122** (338 mg, 1.27 mmol) in 30 mL abs. CH_2Cl_2 wird mit Molekularsieb 4 Å getrocknet. Unter Eiskühlung werden 1.7 mL Oxalylchlorid hinzugefügt. Man rührt für 12 h bei Raumtemp., wobei man eine klare Lösung erhält. Man filtriert die Reaktionslösung und entfernt das Lösungsmittel. Das Rohprodukt von **123** wird aus 20 mL abs. Toluol kristallisiert, wodurch man 315 mg (82 %) der farblosen Nadeln von **123** erhält; Schmp. 92 °C.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 4.62 (s, 4H, 2 OCH_2), 6.59 (d, 2H, 2 3-H), 7.45 (d, 2H, 2 4-H); $J_{3,4}$ = 3.6 Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 64.8 (2 OCH_2), 112.5 (2 C-3), 125.6 (2 C-4), 146.0 (2 C-5), 155.5 (2 C-2), 159.1 (2 COCl).

MS (FD, 20 mA): m/z = 303 $[\text{M}]^+$.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_5$	(303.10)	Ber.	C 47.55	H 2.66
		Gef.	C 47.55	H 2.61

(II) **Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Polyamide 124-126 aus Dicarbonsäure 122 und aromatischen Diaminen**

Eine Mischung von Disäure **122** (1 mmol), aromatischem Diamin (1 mmol) und Triphenylphosphit (2.2 mmol) wird in 5.88 mL eines 5:1 Gemisches (Volumenanteile) aus abs. NMP und abs. Pyridin gelöst ($c(\text{Monomere}) = 0.17$ mol/L). Nach der Zugabe eines 1.1:1 Gemisches (Molanteile) von CaCl_2 und LiCl (0.4 mmol Salz / mmol Pyridin) erhitzt man unter starkem Rühren und Argonatmosphäre für 20 h auf 90 °C. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemp. abgekühlt und unter starkem Rühren langsam in Methanol getropft, wobei das Polyamid als feines Pulver ausfällt, das nach dem Absaugen intensiv mit Methanol gewaschen wird. Die Polyamide fallen so nach Trocknen i.Vak. als farblose Pulver an.

(61) **Poly[*p*-phenylen-bis(5-iminocarbonyl-furfuryl)-ether] (124)**
[Polyamid aus Disäure 122 und 1,4-Phenylendiamin]

Nach der allgemeinen Vorschrift (II) werden 500 mg (1.88 mmol) **122**, 203 mg (1.88 mmol) *p*-Phenylendiamin und 1.28 g (4.14 mmol) Triphenylphosphit in einer Lösung aus 9.25 mL abs. NMP und 1.85 mL (23 mmol) abs. Pyridin umgesetzt, die 535 mg (4.82 mmol) CaCl_2 und 186 mg (4.38 mmol) LiCl enthält. Man fällt in 200 mL

Methanol aus und erhält nach weiterer Aufarbeitung in quantitativer Ausbeute 649 mg des Polyamids **124** als farbloses feines Pulver; Schmp. > 360 °C.

^1H NMR (500 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 4.61 (s, 4H, 2 OCH₂), 6.70 (d, 2H, 2 3-H), 7.32 (d, 2H, 2 4-H), 7.71 (s, 4H, 2'-H, 3'-H, 5'-H, 6'-H), 10.12 (s, 2H, 2 CONH); $J_{3,4}$ = 2.9 Hz.

^{13}C NMR (125.8 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 63.3 (2 OCH₂), 111.7 (2 C-3), 115.0 (2 C-4), 120.7 (C-2', C-3', C-5', C-6'), 134.3 (C-1', C-4'), 147.5 (2 C-5), 153.8 (2 C-2), 155.9 (2 CONH).

IR (KBr): 1670 (Amid I, ν , C=O), 1610 (C₆H₄, ν , C=C), 1560 (Amid II, δ , N-H), 1512 (C₆H₄, ν , C=C), 811 (C₆H₄, γ , C-H).

(62) **Poly[4,4'-methylenbisphenylen-bis(5-iminocarbonyl-furfuryl)-ether] (125)**
[Polyamid aus Disäure 122 und 4,4'-Diaminodiphenylmethan]

Nach der allgemeinen Vorschrift (II) werden 250 mg (0.94 mmol) **122**, 186 mg (0.94 mmol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan und 642 mg (2.07 mmol) Triphenylphosphit in einer Lösung aus 4.63 mL abs. NMP und 0.93 mL (11.5 mmol) abs. Pyridin umgesetzt, die 268 mg (2.41 mmol) CaCl₂ und 93 mg (2.19 mmol) LiCl enthält. Man fällt in 100 mL Methanol aus und erhält nach weiterer Aufarbeitung 390 mg (97 %) des Polyamids **125** als beigefarbenes feines Pulver; Schmp. > 360 °C.

^1H NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 3.87 (s, 2H, Ph-CH₂-Ph), 4.59 (s, 4H, 2 OCH₂), 6.68 (s, 2H, 2 3-H), 7.18 (d, 4H, 2 2'-H, 2 6'-H), 7.30 (s, 2H, 2 4-H), 7.65 (d, 4H, 2 3'-H, 2 5'-H), 10.09 (2 CONH).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 40.4 (Ph-CH₂-Ph), 65.8 (2 OCH₂), 114.2 (2 C-3), 117.5 (2 C-4), 123.0 (2 C-3', 2 C-5'), 131.2 (2 C-2', 2 C-6'), 138.8 (2 C-4'), 139.2 (2 C-1'), 149.9 (2 C-5), 156.2 (2 C-2), 158.4 (2 CONH).

IR (KBr): 1664 (Amid I, ν , C=O), 1603 (C₆H₄, ν , C=C), 1542 (Amid II, δ , N-H), 1509 (C₆H₄, ν , C=C), 808 (C₆H₄, γ , C-H).

(63) **Poly[4,4'-oxybisphenylen-bis(5-iminocarbonyl-furfuryl)-ether] (126)**
[Polyamid aus Disäure 122 und 4,4'-Diaminodiphenylether]

Nach der allgemeinen Vorschrift (II) werden 250 mg (0.94 mmol) **122**, 188 mg (0.94 mmol) 4,4'-Diaminodiphenylether und 642 mg (2.07 mmol) Triphenylphosphit in einer Lösung aus 4.63 mL abs. NMP und 0.93 mL (11.50 mmol) abs. Pyridin umgesetzt, die 268 mg (2.41 mmol) CaCl₂ und 93 mg (2.19 mmol) LiCl enthält. Man fällt das Produkt in 100 mL Methanol aus und erhält nach weiterer Aufarbeitung 358 mg (88 %) des Polyamids **126** als farbloses feines Pulver; Schmp. > 360 °C.

¹H NMR (300 MHz, [D₆]DMSO): δ = 4.61 (s, 4H, 2 OCH₂), 6.70 (s, 2H, 2 3-H), 7.00 (d, 4H, 2 2'-H, 2 6'-H), 7.32 (s, 2H, 2 4-H), 7.75 (d, 4H, 2 3'-H, 2 5'-H), 10.18 (s, 2H, 2 CONH).

¹³C NMR (75.5 MHz, [D₆]DMSO): δ = 63.4 (2 OCH₂), 111.8 (2 C-3), 115.1 (2 C-4), 118.6 (2 C-2', 2 C-6'), 122.2 (2 C-3', 2 C-5'), 133.9 (2 C-4'), 147.5 (2 C-5), 152.9 (2 C-1'), 153.8 (2 C-2), 156.0 (2 CONH).

IR (KBr): 1660 (Amid I, ν, C=O), 1607 (C₆H₄, ν, C=C), 1549 (Amid II, δ, N-H), 1497 (C₆H₄, ν, C=C), 812 (C₆H₄, γ, C-H).

(64) **Poly[(tetra-*O*-acetyl-D-galacteryl)-bis(5-iminomethyl-furfuryl)-ether] (127)**
[Polyamid aus 49 und Tetra-*O*-acetyl-galactarsäuredichlorid]

Zu einer 0.33 M Lösung des Diamins **49** (423 mg, 1.79 mmol) in 5.37 mL Wasser wird Na₂CO₃ (424 mg, 4.0 mmol) gegeben. Unter starkem Rühren gibt man eine 0.2 M Lösung des Dichlorids **11** (743 mg, 1.79 mmol) in 8.95 mL CHCl₃ zu, wobei sofort ein farbloser Niederschlag entsteht. Man rührt für 1 h bei Raumtemp. weiter, filtriert das ausgefallene Polyamid über eine Fritte ab und wäscht gründlich mit Wasser (2 x 25 mL), Aceton (2 x 25 mL) und CHCl₃ (2 x 25 mL) nach. Man erhält nach Trocknen i.Vak. 724 mg (70 %) Polyamid **127** als farbloses Pulver; Schmp. 295 °C (Zersetzung).

^1H NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 1.86, 1.93 (2s, 12H, 4 COCH_3), 4.07 (d, 2H, 2 NCH_a), 4.31 (d, 2H, 2 NCH_b), 4.35 (s, 4H, 2 OCH_2), 4.95 (s, 2H, 3'-H, 4'-H), 5.49 (s, 2H, 2'-H, 5'-H), 6.12 (s, 2H, 2 3-H), 6.36 (s, 2H, 2 4-H); $J_{1a,1b}$ = 13.2 Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 20.4, 21.0 (4 COCH_3), 35.9 (2 NCH_2), 63.2 (2 OCH_2), 68.4 (C-2', C-5'), 70.8 (C-3', C-4'), 108.0 (2 C-3), 110.9 (2 C-4), 150.8 (2 C-5), 152.5 (2 C-2), 166.3, 168.9, 170.1 (4 COCH_3 , C-1', C-6').

IR (KBr): 2938, 2862 (CH_2 , v, C-H), 1760 (COCH_3 , v, C=O), 1655 (Amid I, v, C=O), 1560 (Amid II, δ , N-H), 1375 (COCH_3 , δ , C-H).

(65) **Poly[galactoryl-bis(5-iminomethyl-furfuryl)-ether] (128)**
[entschütztes Polyamid 127]

Eine Suspension des Polyamids **128** (100 mg, 0.17 mmol) in 30 mL konzentrierter Ammoniaklösung wird bei Raumtemp. für 6 h gerührt. Man dampft das Lösungsmittel i.Vak. ein, trocknet i.Vak. und erhält so quantitativ 69 mg des hydroxylierten Polyamids **128** als farbloses Pulver; Schmp. 170 °C (Zersetzung).

^1H NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 4.02 (s, 2H, 3'-H, 4'-H), 4.07 (d, 2H, 2 NCH_a), 4.30 (d, 2H, 2 NCH_b), 4.34 (s, 4H, 2 OCH_2), 4.48 (s, 2H, 2'-H, 5'-H), 6.15 (s, 2H, 2 3-H), 6.40 (s, 2H, 2 4-H), 8.65 (s, 2H, 2 CONH).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 35.8 (2 NCH_2), 63.1 (2 OCH_2), 108.0 (2 C-3), 110.9 (2 C-4), 111.0 (C-3', C-4'), 150.8 (2 C-5), 150.3 (C-2', C-5'), 152.0 (2 C-2), 169.5 (C-1', C-6').

IR (KBr): 1559 (Amid I, v, C=O), 1417 (Amid II, δ , N-H).

(III) **Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Polyamide 129-135 aus Dicarbonsäuredichlorid 123 und aliphatischen Diaminen**

Man löst Dicarbonsäuredichlorid **123** (1 mmol) in 10 mL abs. CHCl_3 ($c(\mathbf{123}) = 0.1 \text{ mol/L}$) in einem Glaszylinder mit abgerundetem Boden (3.5 x 5 cm), der mit einem mechanischen Propellerrührer versehen ist und kühlt unter Schutzgasatmosphäre auf dem Eisbad. Unter sehr intensivem Rühren (4000 rpm) tropft man zügig eine Lösung von 1 mmol der Diaminokomponente und 2.1 mmol Natriumcarbonat in 10 mL Wasser ($c(\text{Diamin}) = 0.1 \text{ mol/L}$) zu. Nach 30 min entfernt man das Eisbad und lässt auf Raumtemp. erwärmen. Nach 3 h weiterem Rühren wird die zähflüssige Reaktionsmischung, die schon ausgefallenes Polyamid enthält, mit 50 mL Aceton versetzt und durch eine Fritte abgesaugt. Man wäscht das Polyamid gründlich mit Wasser (150 mL) und Aceton (150 mL) und trocknet i.Vak., wobei die Polyamide **129-135** als farblose Pulver anfallen.

(66) **Poly[hexamethylen-bis(5-iminocarbonyl-furfuryl)-ether] (129)**
[Polyamid aus Dicarbonsäuredichlorid 123 und Hexamethyldiamin]

Nach der allgemeinen Vorschrift (III) wird Dicarbonsäuredichlorid **123** (241 mg, 0.80 mmol) mit Hexamethyldiamin (93 mg, 0.80 mmol) umgesetzt. Man erhält so 200 mg (72 %) des Polyamids **129** als farbloses feines Pulver; Schmp. 148-158 °C.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.29$ (s, 4H, 3'-H₂, 4'-H₂), 1.48 (s, 4H, 2'-H₂, 5'-H₂), 3.20 (s, 4H, 1'-H₂, 6'-H₂), 4.51 (s, 4H, 2 OCH₂), 6.58 (s, 2H, 2 3-H), 7.03 (s, 2H, 2 4-H), 8.21 (s, 2H, 2 CONH).

$^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 26.5$ (C-3', C-4'), 29.5 (C-2', C-5'), 38.8 (C-1', C-6'), 63.6 (2 OCH₂), 111.9 (2 C-3), 113.9 (2 C-4), 148.4 (2 C-2), 153.3 (2 C-5), 157.9 (2 CONH).

IR (KBr): 2938, 2856 (CH₂, v, C-H), 1654 (Amid I, v, C=O), 1551 (Amid II, δ , N-H).

(67) Poly[ethylen-bis(5-iminocarbonyl-furfuryl)-ether] (130)**[Polyamid aus Dicarbonsäuredichlorid 123 und 1,2-Ethylendiamin]**

Nach der allgemeinen Vorschrift (III) wird Dicarbonsäuredichlorid **123** (250 mg, 0.83 mmol) mit 1,2-Ethylendiamin (50 mg, 0.83 mmol, 56 μ L) umgesetzt. Man erhält so 140 mg (58 %) des Polyamids **130** als farbloses feines Pulver; Schmp. 155-170 °C.

^1H NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 3.37 (s, 4H, 1'-H₂, 2'-H₂), 4.50 (s, 4H, 2 OCH₂), 6.58 (d, 2H, 2 3-H), 7.04 (s, 2H, 2 4-H), 8.46 (bs, 2H, 2 CONH); $J_{3,4}$ = 3.3 Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 37.8 (C-1', C-2'), 62.6 (2 OCH₂), 111.0 (2 C-3), 113.3 (2 C-4), 147.3 (2 C-2), 152.4 (2 C-5), 157.3 (2 CONH).

IR (KBr): 2852 (CH₂, v, C-H), 1655 (Amid I, v, C=O), 1544 (Amid II, δ , N-H).

(68) Poly[tetramethylen-bis(5-iminocarbonyl-furfuryl)-ether] (131)**[Polyamid aus Dicarbonsäuredichlorid 123 und Tetramethylendiamin]**

Nach der allgemeinen Vorschrift (III) wird Dicarbonsäuredichlorid **123** (251 mg, 0.83 mmol) mit Tetramethylendiamin (73 mg, 0.83 mmol, 84 μ L) umgesetzt. Man erhält so 130 mg (49 %) des Polyamids **131** als farbloses feines Pulver; Schmp. 150-165 °C.

^1H NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 1.50 (s, 4H, 2'-H₂, 3'-H₂), 3.22 (s, 4H, 1'-H₂, 4'-H₂), 4.50 (s, 4H, 2 OCH₂), 6.57 (s, 2H, 2 3-H), 7.02 (s, 2H, 2 4-H), 8.32 (bs, 2H, 2 CONH).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 26.7 (C-2', C-3'), 38.2 (C-1', C-4'), 63.2 (2 OCH₂), 111.5 (2 C-3), 113.6 (2 C-4), 148.0 (2 C-2), 152.9 (2 C-5), 157.4 (2 CONH).

IR (KBr): 2862 (CH₂, v, C-H), 1655 (Amid I, v, C=O), 1543 (Amid II, δ , N-H).

(69) **Poly[octamethylen-bis(5-iminocarbonyl-furfuryl)-ether] (132)**
[Polyamid aus Dicarbonsäuredichlorid 123 und Octamethyldiamin]

Nach der allgemeinen Vorschrift (III) wird Dicarbonsäuredichlorid **123** (252 mg, 0.83 mmol) mit Octamethyldiamin (120 mg, 0.83 mmol) umgesetzt. Man erhält so 126 mg (41 %) des Polyamids **132** als farbloses feines Pulver; Schmp. 130-143 °C.

^1H NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 1.26 (s, 8H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 6'-H₂), 1.47 (s, 4H, 2'-H₂, 7'-H₂), 3.17 (d, 4H, 1'-H₂, 8'-H₂), 4.49 (s, 4H, 2 OCH₂), 6.57 (d, 2H, 2 3-H), 7.02 (d, 2H, 2 4-H), 8.27 (bs, 2H, 2 CONH).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 25.4 (C-4', C-5'), 27.7 (C-3', C-6'), 28.1 (C-2', C-7'), 37.4 (C-1', C-8'), 62.2 (2 OCH₂), 110.5 (2 C-3), 112.5 (2 C-4), 147.1 (2 C-2), 151.9 (2 C-5), 156.5 (2 CONH).

IR (KBr): 2926, 2848 (CH₂, v, C-H), 1653 (Amid I, v, C=O), 1559 (Amid II, δ , N-H).

(70) **Poly[decamethylen-bis(5-iminocarbonyl-furfuryl)-ether] (133)**
[Polyamid aus Dicarbonsäuredichlorid 123 und Decamethyldiamin]

Nach der allgemeinen Vorschrift (III) wird Dicarbonsäuredichlorid **123** (251 mg, 0.83 mmol) mit 1,10-Diaminodecan (142 mg, 0.83 mmol) umgesetzt. Man erhält so 209 mg (63 %) des Polyamids **133** als farbloses feines Pulver; Schmp. 139-150 °C.

^1H NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 353 K): δ = 1.26 (s, 12H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 6'-H₂, 7'-H₂, 8'-H₂), 1.49 (s, 4H, 2'-H₂, 9'-H₂), 3.20 (dd, 4H, 1'-H₂, 10'-H₂), 4.50 (s, 4H, 2 OCH₂), 6.51 (d, 2H, 2 3-H), 6.98 (d, 2H, 2 4-H), 7.97 (bs, 2H, 2 CONH); $J_{3,4} = 3.0$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 353 K): δ = 26.8 (C-5', C-6'), 29.0, 29.2, 29.5 (C-2', C-3', C-4', C-7', C-8', C-9'), 39.0 (C-1', C-10'), 63.8 (2 OCH₂), 111.5 (2 C-3), 113.7 (2 C-4), 148.6 (2 C-2), 153.4 (2 C-5), 158.0 (2 CONH).

IR (KBr): 2921, 2849 (CH₂, v, C-H), 1658 (Amid I, v, C=O), 1543 (Amid II, δ , N-H).

(71) **Poly[*m*-xylylen-bis(5-iminocarbonyl-furfuryl)-ether] (134)**
[Polyamid aus Dicarbonsäuredichlorid 123 und *m*-Xylylendiamin]

Nach der allgemeinen Vorschrift (III) wird Dicarbonsäuredichlorid **123** (250 mg, 0.83 mmol) mit *m*-Xylylendiamin (113 mg, 0.83 mmol, 108 μ L) umgesetzt. Man erhält so 150 mg (49 %) des Polyamids **134** als farbloses feines Pulver; Schmp. 145-180 °C.

^1H NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 4.39 (s, 4H, 2 PhCH₂), 4.49 (s, 4H, 2 OCH₂), 6.58 (s, 2H, 2 3-H), 7.10 (s, 2H, 2 4-H), 7.19 (m, 4H, C₆H₄), 8.88 (bs, 2H, 2 CONH).

^{13}C NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 41.1 (2 PhCH₂), 62.4 (2 OCH₂), 110.8 (2 C-3), 113.2 (2 C-4), 125.0 (C-4', C-6'), 125.5, 127.4 (C-2', C-5'), 138.7 (C-1', C-3'), 147.0 (2 C-2), 152.3 (2 C-5), 156.8 (2 CONH).

IR (KBr): 2926, 2856 (CH₂, ν , C-H), 1653 (Amid I, ν , C=O), 1605 (C₆H₄, ν , C=C), 1558 (Amid II, δ , N-H), 1502 (C₆H₄, ν , C=C), 811, 758 (*m*-C₆H₄, γ , C-H).

(72) **Poly[bis(5-methylen-furfuryl)-ether-bis(5-iminocarbonyl-furfuryl)-ether] (135)**
[Polyamid aus Dicarbonsäurechlorid 123 und Diamin 49]

Nach der allgemeinen Vorschrift (III) wird Dicarbonsäuredichlorid **123** (252 mg, 0.83 mmol) mit Diamin **49** (196 mg, 0.83 mmol) umgesetzt. Man erhält so 186 mg (48 %) des Polyamids **135** als farbloses feines Pulver; Schmp. 142-172 °C.

^1H NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) δ = 4.36-4.54 (3s, je 4H, 2 OCH₂, 2 OCH₂, 2 NCH₂), 6.21 (dd, 2H, 2 3'-H), 6.35 (dd, 2H, 2 4'-H), 6.61 (dd, 2H, 2 3-H), 7.11 (dd, 2H, 2 4-H), 8.89 (t, 2H, 2 CONH); $J_{3,4} = 3.1$, $J_{3',4'} = 2.9$ Hz.

^{13}C NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) δ = 35.7 (2 NCH₂), 63.2, 63.6 (2 OCH₂, 2 OCH₂), 108.0 (2 C-3'), 111.0 (2 C-4'), 112.1 (2 C-3), 114.6 (2 C-4), 147.9 (2 C-2), 150.7 (2 C-5), 152.9 (2 C-2'), 153.6 (2 C-5'), 157.8 (2 CONH).

IR (KBr): 1632 (Amid I, ν , C=O), 1560 (Amid II, δ , N-H).

(73) Potentiometrische Endgruppentitration*Probenvorbereitung:*

In einem 100 mL Becherglas werden etwa 15-75 mg des zu untersuchenden Polyamids unter Erwärmen in 50 mL *m*-Kresol gelöst. Zur Verbesserung der Leitfähigkeit werden ca. 25 mL Isopropanol hinzugefügt.

Durchführung der Titrationsen:

Unter ständigem Rühren dosiert der Titrationsautomat 0.05 M Perchlorsäure zu der Polyamidlösung, die sich während der Messdauer von anfangs ca. 90 °C auf 60 °C abkühlt. Die Bestimmung des Endpunkts der Titration erfolgt potentiometrisch. Die Berechnung der Endgruppenkonzentration C [$\mu\text{mol/g}$] erfolgt über die Einwaage m [mg] und das zudosierte Volumen V [mL] an Perchlorsäure mittels einer internen Rechenroutine des Titrationsautomaten und wird im Messprotokoll festgehalten. Durch Titration einer Standardprobe wird bei jeder Messung der Titer X der Maßlösung bestimmt.

Auswertung der Titrationsen:

Um die theoretische Endgruppenkonzentration C_0 bei einem Umsatz $U=0$ zu bestimmen, wird zunächst das theoretische Dosiervolumen V_0 berechnet, das nötig wäre, bei einer stöchiometrischen Einwaage m der Edukte die Aminogruppen zu titrieren. Nach Gleichung (I) kann so C_0 errechnet werden. Aus dem durch Gleichung (II) bestimmten Umsatz U der Reaktion kann mittels Gleichung (III) der Polymerisationsgrad n erhalten werden.^[170] Das mittlere Molekulargewicht M_n wird schließlich durch Gleichung (IV) bestimmt.

$$C_0 = \frac{1000 \cdot 0.05 \text{ mol/L} \cdot V_0 \cdot X}{m} \quad (\text{I})$$

$$U = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (\text{II})$$

$$n = \frac{1}{1 - U} \quad (\text{III})$$

$$M_n = n \cdot (\text{Masse der Reptiereinheit}) \quad (\text{IV})$$

Die gemessenen und berechneten Parameter der Endgruppentitration sind in Tabelle 10 zusammengefasst:

Tab. 10: Zur Auswertung der Endgruppentitrationen: links gemessene, rechts errechnete Werte

Polyamid	m [mg]	V [mL]	C [$\mu\text{mol/g}$]	X	V_0 [mL]	C_0 [$\mu\text{mol/g}$]	U [%]	n	M_n
124	46.9	0.064	70	1.0259	5.011	5481	99	100	33882
125	73.2	0.193	149	1.1302	6.304	4867	97	33	14139
126	61.5	0.120	110	1.1275	5.274	4835	98	50	21521
130	16.3	0.149	517	1.1312	1.795	6229	92	13	3787
131	12.3	0.092	423	1.1311	1.258	5784	93	14	4457
129	47.3	0.273	295	1.0222	4.510	4873	94	17	5889
132	42.8	0.359	429	1.0229	3.827	4573	91	11	4573
133	64.8	0.100	87	1.1275	5.542	4743	98	50	20125

IV. LITERATUR

- [1] M.I. Kohan, *Ullmann's Encyclop. Ind. Chem.*, 4th Ed., VCH Publishers, Weinheim/New York, **1992**, A20, S. 189-193.
- [2] H. Domininghaus, *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, 5. Auflage, Springer Verlag, **1998**, S. 603-656.
- [3] W.H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 2548-2559; W.H. Carothers, J.A. Arvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 2560-2570.
- [4] P. Matthies, W.F. Seydl, in: *High Performance Polymers: Their Origin and Development*, Elsevier, New York, **1986**, S. 39-53.
- [5] H.-P. Weiß, W. Sauerer, *Kunststoffe* **1999**, 89, 68-74.
- [6] G. Ramlow, *Kunststoffe* **1989**, 79, 916-917.
- [7] A. Karbach, in: *Technische Thermoplaste, Polyamide*, (Hrsg.: L. Bottenbruch, R. Binsack), Hanser Verlag, München/Wien, **1998**, S. 165-193.
- [8] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, VCH Verlagsges., Weinheim/New York, **1994**, S. 257-258.
- [9] M.I. Kohan, *Ullmann's Encyclop. Ind. Chem.*, 4th Ed., VCH Publishers, Weinheim/New York, **1992**, A20, S. 200.
- [10] H. Hofmann, P. Orth, A. Schmiemann, in: *Technische Thermoplaste, Polyamide*, (Hrsg.: L. Bottenbruch, R. Binsack), Hanser Verlag, München/Wien, **1998**, S. 531-542.
- [11] C. Okkerse, H. van Bekkum, *Green Chemistry* **1999**, 4, 107-114.
- [12] G.A. Reinhardt, in: *Energie und CO₂-Bilanzierung nachwachsender Rohstoffe*, F. Vieweg Verlagsges., Braunschweig, **1993**.
- [13] W. Umbach, in: *Perspektiven nachwachsender Rohstoffe in der Chemie* (Hrsg.: H. Eierdanz), VCH Verlagsges., Weinheim/New York, **1996**, XXIX-XLI.
- [14] F.-J. Feiter, in: *Perspektiven nachwachsender Rohstoffe in der Chemie* (Hrsg.: H. Eierdanz), VCH Verlagsges., Weinheim/New York, **1996**, XVII-XXI.
- [15] R. Datta, S.-P. Tsai, P. Bonsignore, S.-H. Moon, J.R. Frank, *FEMS Microbiol. Rev.* **1995**, 16, 221-231.
- [16] K.E. Gonsalves, P.M. Mungara, *Trends Polymer Sci.* **1996**, 4, 25-31.
- [17] D.W. Urry, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 859-883; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 819-841.
- [18] F.W. Lichtenthaler, *Carbohydr. Res.* **1998**, 313, 69-89.
- [19] J. Thiem, F. Bachmann, *Trends Polymer Sci.* **1994**, 2, 425-432.
- [20] a) M.B. Steinbrunn, G. Wenz, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2274-2277; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2139-2141.

- b) G. Wenz, M.B. Steinbrunn (Technische Universität Karlsruhe), *Ger. Offen. DE 196 08 354 A1*, **1997**.
- [21] L. Huang, E. Allen, A.E. Tonelli, *Polymer* **1999**, *40*, 3211-3221.
- [22] T. Miyata, K. Nakamae, *Trends Polymer Sci.* **1997**, *5*, 198-206.
- [23] G. Wulff, in: *Nachwachsende Rohstoffe - Perspektiven für die Chemie* (Hrsg.: M. Eggersdorfer, S. Warwel, G. Wulff), VCH Verlagsges., Weinheim/New York, **1993**, 367-374.
- [24] G. Wulff, J. Schmid, T. Venhoff, in: *Carbohydrates as Organic Raw Materials* (Hrsg.: F.W. Lichtenthaler), VCH Verlagsges., Weinheim/New York, **1991**, 311-322.
- [25] G. Lang, T. Clausen, *Thema Forschung TU Darmstadt* **1997**, *1*, 98-103.
- [26] J. Thiem, F. Bachmann, *Makromol. Chem.* **1993**, *194*, 1035-1057.
- [27] T.P. Bird, W.A.P. Black, E.T. Dewar, J.B. Hare, *J. Chem. Soc. (London)* **1963**, 1208-1212.
- [28] T.P. Bird, W.A.P. Black, E.T. Dewar, J.B. Hare, *Chem. Ind. (London)* **1961**, 1077.
- [29] J. Thiem, F. Bachmann, *Makromol. Chem.* **1991**, *192*, 2163-2182.
- [30] K. Hashimoto, M. Okada, N. Honjou, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1990**, *11*, 393.
- [31] D.E. Kiely, L. Chen, T.-H. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 571-578.
- [32] L.Chen, D.E. Kiely, *J. Carbohydr. Chem.* **1994**, *13*, 585-601.
- [33] D.E. Kiely, L. Chen, T.-H. Lin, *ACS Symp. Ser.* **1994**, *575*, 149-158.
- [34] D.E. Kiely, T.H. Lin, *US 4 833 230*, **1989**; *Chem. Abstr.* **1989**, *112*, 8070z.
- [35] L. Chen, D.E. Kiely, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5847-5851.
- [36] N. Ogata, K. Sanui, Y. Hosoda, H. Nakamura, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1976**, *14*, 783-791.
- [37] E.S.M.E. Mansour, S.H. Kandil, H.H.A.M. Hassan, M.A.E. Shaban, *Eur. Polym. J.* **1990**, *26*, 267-278.
- [38] F. Bachmann, J. Thiem, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1992**, *30*, 2059-2069.
- [39] K. Kefurt, K. Capek, Z. Kefurtová, J. Jarý, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1979**, *44*, 2526-2535.
- [40] K. Kefurt, K. Capek, Z. Kefurtová, J. Jarý, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1986**, *51*, 391-400.
- [41] K. Kefurt, Z. Kefurtová, J. Jarý, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1988**, *53*, 1795-1805.
- [42] S. Hanessian, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 675-681.

- [43] F. Cramer, H. Otterbach, H. Springmann, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 384-391.
- [44] K. Kefurt, Z. Kefurtová, J. Jarý, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1984**, 49, 2665-2673.
- [45] M.B. Martínez, F. Zamora Mata, M.T. Ugalde Donoso, J.A. Galbis Pérez, *Carbohydr. Res.* **1992**, 230, 191-195.
- [46] M. Bueno, J.A. Galbis, M.G. Garcia-Martin, M.V. de Paz, F. Zamora, S. Muñoz-Guerra, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.* **1995**, 33, 299-305.
- [47] D.D. Long, R.J.E. Stetz, R.J. Nash, D.G. Marquess, J.D. Lloyd, A.L. Winters, N. Asano, G.W.J. Fleet, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1999**, 901-908.
- [48] M. Bueno, J.A. Galbis, M.G. Garcia-Martin, M.V. de Paz, F. Zamora, J. Bou, S. Muñoz-Guerra, *Spec. Publ. Royal Soc. Chem.* **1992**, 109 (*Biodegradable Polymers and Plastics*), 237-240.
- [49] M. Bueno, F. Zamora, M.T. Ugalde, J.A. Galbis, *Carbohydr. Res.* **1992**, 230, 191-195.
- [50] M. Bueno, J.A. Galbis, M.G. Garcia-Martin, M.V. de Paz, F. Zamora, S. Muñoz-Guerra, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.* **1995**, 33, 299-305.
- [51] I. Molina Pinilla, M. Bueno Martínez, J.A. Galbis, *Carbohydr. Res.* **1997**, 302, 241-244.
- [52] I. Molina Pinilla, M. Bueno Martínez, J.A. Galbis Pérez, *Macromolecules* **1995**, 28, 3766-3770.
- [53] F. Zamora, M. Bueno, I. Molina, J.I. Iribarren, S. Muñoz-Guerra, J.A. Galbis, *Macromolecules* **2000**, 33, 2030-2038.
- [54] M. Bueno, F. Zamora, I. Molina, H.A. Orgueira, O. Varela, J.A. Galbis, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1997**, 35(17), 3645-3653.
- [55] F. Zamora, M. Bueno, I. Molina, H.A. Orgueira, O. Varela, J.A. Galbis, *Tetrahedron Asymmetry* **1996**, 7(6), 1811-1818.
- [56] Eine Übersicht über Polyamid-Monomere aus Kohlenhydraten und ihrer Polykondensationsprodukte kann folgenden Review-Artikeln entnommen werden:
a) O. Varela, H.A. Orgueira, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **2000**, 55, 137-174.
b) J. Thiem, F. Bachmann, *Trends Polymer Sci.* **1994**, 2, 425-432.
- [57] Weltmarktbericht der Internationalen Zuckerorganisation (ISO) für das Kampagnejahr 1999/2000:
Zuckerind. **2000**, 125, 475.

- [58] P. Collins, R. Ferrier, *Monosaccharides - Their Chemistry and Their Roles in Natural Products*, J. Wiley, Chichester/New York, **1995**.
- [59] A. Hugill, in: *Sugar and all That. A History of Tate & Lyle*, Gentry Books, London, **1978**, Einleitung.
- [60] F.W. Lichtenthaler, *Carbohydrates as Organic Raw Materials*, VCH Verlagsges., Weinheim/New York, **1991**.
- [61] Nach Angaben der Zentralen Markt- und Preisberichtsstelle (ZMB), publ. in: *Zuckerind. (Berlin)* **2000**, 125, 78.
- [62] D.R. Patil, J.S. Dordick, D.G. Rethwisch, *Macromolecules* **1991**, 24, 3462-3463.
- [63] F.W. Lichtenthaler, P. Pokinskyj, S. Immel, *Zuckerind. (Berlin)* **1996**, 121, 174-190.
- [64] S. Jarosz, M. Mach, *Pol. J. Chem.* **1999**, 73, 981-988.
- [65] L.A. Edye, G.V. Meehan, G.N. Richards, *J. Carbohydr. Chem.* **1994**, 13, 273-283.
- [66] L.A. Edye, G.V. Meehan, G.N. Richards, *J. Carbohydr. Chem.* **1991**, 10, 11-23.
- [67] W. Fritsche-Lang, M. Schlingmann (Hoechst AG), *Ger. Offen. DE 3 535 720*, **1985**; *Chem. Abstr.* **1985**, 107, 10759408v.
- [68] H. van Bekkum, A.C. Besemer, *Carbohydr. in Europe* **1995**, 13, 16-21.
- [69] K. Schnatbaum, H.J. Schäfer, *Synthesis* **1999**, 5, 864-872.
- [70] S. Brochette-Lemoine, D. Jonnard, G. Descotes, A. Bouchu, Y. Queneau, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 150, 31-36.
- [71] S. Lemoine, C. Thomazeau, D. Joannard, S. Trombotto, G. Descotes, A. Bouchu, Y. Queneau, *Carbohydr. Res.* **2000**, 326, 176-184.
- [72] M. Kunz, H. Puke, C. Recker, L. Scheiwe, J. Kowalczyk (Südzucker, Mannheim/Ochsenfurt), *Ger. Offen. DE 4 307 388 A1*, **1993**; *Eur. Pat. EP 0 651 734 B1*, **1994**; *Int. Pat. WO 94/20448*, **1994**; *Chem. Abstr.* **1995**, 122, 56411q.
- [73] M. Kunz, C. Recker, *Carbohydr. Europe* **1995**, 13, 11-15.
- [74] S. Ehrhardt, M. Kunz, M. Munir (Südzucker, Mannheim/Ochsenfurt), *Ger. Offen. DE 195 42 303*, **1996**; *Chem. Abstr.* **1997**, 127, 52518c.
- [75] M. Kunz, A. Schwarz, J. Kowalczyk (Südzucker, Mannheim/Ochsenfurt), *Ger. Offen. DE 195 42 287*, **1995**; *Eur. Pat. EP 0 775 709*, **1996**; *Chem. Abstr.* **1997**, 127, 52504c.
- [76] a) M. Kunz, S. Ehrhardt, J. Kowalczyk (Südzucker, Mannheim/Ochsenfurt), *Eur. Pat. EP 0 731 161*, **1996**; *Chem. Abstr.* **1996**, 125, 279255.

- b) A. Haji Begli, S. Ehrhardt, M. Kunz (Südzucker, Mannheim/Ochsenfurt), *Ger. Offen. DE 196 24 345*, **1998**; *Eur. Pat. EP 814 088*, **1998**; *Chem. Abstr.* **1998**, 128, 103 627.
- [77] S. Mondel, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **1997**.
- [78] A. Vlach, *Diplomarbeit*, Technische Hochschule Darmstadt, **1997**.
- [79] L. Hough, L.V. Sinchareonkul, A.C. Richardson, *Carbohydr. Res.* **1988**, 174, 145-160.
- [80] J.M. García Fernández, C. Ortiz Mellet, J.L. Jiminéz Blanco, J. Fuentes Mota, A. Gadelle, A. Coste-Sarguet, J. Defaye, *Carbohydr. Res.* **1995**, 268, 57-71.
- [81] R.A. Khan, K.S. Mufti, K.J. Kenneth (Tate and Lyle Ltd.), *Brit. GB 1431559*, **1976**; *Chem. Abstr.* **1976**, 85, 47008.
- [82] E.J. Vandamme, W. Soetaert, *FEMS Microbiol. Rev.* **1995**, 16, 163-186.
- [83] M. Kunz, *Ullmann's Encyclop. Ind. Chem.*, 5th Ed., VCH Publishers, Weinheim/New York, **1994**, A25, S. 426-429.
- [84] T. Véronèse, P. Perlot, *Enzyme Microb. Technol.* **1999**, 24, 263-269.
- [85] H. Kakinuma, H. Yuasa, H. Hashimoto, *Carbohydr. Res.* **1998**, 312, 103-115.
- [86] H. Schiweck, M. Munir, K.M. Rapp, B. Schneider, M. Vogel, *Zuckerind. (Berlin)* **1990**, 115, 555-565.
- [87] H. Schiweck, *Ullmann's Encyclop. Ind. Chem.*, 4th Ed., VCH Publishers, Weinheim/New York, **1983**, A24, S. 780-781.
- [88] J. Shimizu, K. Suzuki, Y. Nakajima (Mitsui Sugar Co.), *Jap. Pat. Appl. 80/113.982*, **1980**; *Chem. Abstr.* **1982**, 97, 3994m.
- [89] H. Schiweck, M. Munir, K.M. Rapp, B. Schneider, M. Vogel, in: *Carbohydrates as Organic Raw Materials* (Hrsg.: F.W. Lichtenthaler), VCH Verlagsges., Weinheim/New York, **1991**, 57-94.
- [90] a) L. Guderjahn, M. Kunz, M. Schüttenhelm, *Tenside Surf. Det.* **1994**, 31, 146-150.
b) M. Kunz, L. Guderjahn, M. Schüttenhelm, J. Kowalczyk (Südzucker, Mannheim/Ochsenfurt), *Ger. Offen. DE 4310032*, **1994**; *Chem. Abstr.* **1995**, 122, 191050.
- [91] F.W. Lichtenthaler, D. Martin, T. Weber, H. Schiweck, *Liebigs. Ann. Chem.* **1993**, 967-974.
- [92] F.W. Lichtenthaler, D. Martin, T. Weber, H. Schiweck (Südzucker, Mannheim/Ochsenfurt), *Ger. Offen. DE 3936522*, **1989**; *Chem. Abstr.* **1991**, 115, 92826.
- [93] C. Müller, V. Diehl, F.W. Lichtenthaler, *Tetrahedron* **1998**, 54, 10703-10712.

- [94] F.W. Lichtenthaler, R. Klimesch, V. Müller, M. Kunz, *Liebigs. Ann. Chem.* **1993**, *9*, 975-980.
- [95] F.W. Lichtenthaler, R. Klimesch (Südzucker, Mannheim/Ochsenfurt), *Ger. Offen. DE 3248404*, **1984**; *Chem. Abstr.* **1985**, *102*, 7034.
- [96] H. Röger, H. Puke, M. Kunz, *Zuckerind. (Berlin)* **1990**, *115*, 174-181.
- [97] M. Kunz, in: *Carbohydrates as Organic Raw Materials* (Hrsg.: F.W. Lichtenthaler), VCH Verlagsges., Weinheim/New York, **1991**, 127-153.
- [98] T. Hanemann, E. Schumacher, W. Haase, F.W. Lichtenthaler, *Liquid Cryst.* **1997**, *22*, 47-50.
- [99] K. Buchholz, M. Kunz, *Zuckerind. (Berlin)* **1990**, *115*, 20-24.
- [100] M. Kunz, in: *Carbohydrates as Organic Raw Materials II* (Hrsg.: G. Descotes), VCH Verlagsges., Weinheim/New York, **1993**, 135-161.
- [101] A. Gandini, M.N. Belgacem, *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 1203-1379.
- [102] A. Khrouf, M. Abid, S. Boufi, R. El Gharbi, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 2755-2765.
- [103] S. Boufi, M.N. Belgacem, A. Gandini, *Polymer* **1995**, *36*, 1689-1696.
- [104] M.J. Antal, Jr., W.S.L. Mok, *Carbohydr. Res.* **1990**, *199*, 91-109.
- [105] K. Seri, Y. Inoue, H. Ishida, *Chem. Lett.* **2000**, 22-23.
- [106] H. Schiweck, M. Munir, K.M. Rapp, B. Schneider, M. Vogel, in: *Carbohydrates as Organic Raw Materials* (Hrsg.: F.W. Lichtenthaler), VCH Verlagsges., Weinheim/New York, **1991**, 78-82.
- [107] B.F.M. Kuster, *Starch/Stärke* **1990**, *42*, 314-321.
- [108] L. Cottier, G. Descotes, *Trends Heterocycl. Chem.* **1991**, *2*, 233-248.
- [109] M. Kunz, in: *Inulin and Inulin-containing Crops* (Ed.: A. Fuchs), Elsevier Science Publ., **1993**, 149-160.
- [110] F.W. Lichtenthaler, E. Cuny, D. Martin, S. Rönninger, T. Weber, in: *Carbohydrates as Organic Raw Materials* (Hrsg.: F.W. Lichtenthaler), VCH Verlagsges., Weinheim/New York, **1991**, S. 214.
- [111] P. Verdeguer, N. Merat, A. Gaset, *J. Mol. Catal.* **1993**, *85*, 327-344.
- [112] P. Vinke, H.E. van Dam, G.H. van Bekkum, in: *New Developments in Selective Oxidation* (Hrsg.: G. Centi, D.F. Trifiro), Elsevier Science Publ., Amsterdam, **1990**, 147-158.
- [113] G. Grabowski, J. Lewkowski, R. Skowronski, *Electrochim. Acta* **1991**, *36*, 1995; G. Grabowski, J. Lewkowski, R. Skowronski (Uniwersytet Lodzki), *Pol. PL 161831*, **1993**; *Chem. Abstr.* **1993**, *123*, 299957x.

- [114] L. Cottier, G. Descotes, R. Skowronski, J. Lewkowski, *Pol. J. Chem.* **1994**, *68*, 893-898.
- [115] N. Merat, P. Verdegeur, L. Rigal, A. Gaset, M. Delmas (Furchim S.r.l.), *Fr. Demande FR 2669634*, **1992**; *Chem Abstr.* **1992**, *118*, 38762t.
- [116] B.W. Lew (Atlas Chemical Industries), *U.S. 3326944*, **1967**; *Chem Abstr.* **1968**, *68*, 49434n.
- [117] E.I. Leupold, M. Wiesner, M. Schlingmann, K. Rapp (Hoechst AG), *DE 3826073 A1*, **1990**.
- [118] T. El Hajj, A. Masroua, J.-C. Martin, G. Descotes, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1987**, *5*, 855-860.
- [119] a) K.A. Malyshevskaja et al., *Materialy Konf. po. Itogam Nauchn.-Issled. Rabot za 1964 god* **1965**, 67-70; *Chem. Abstr.* **1966**, *65*, 3979h.
b) K.A. Malyshevskaja et al., *Materialy Konf. po. Itogam Nauchn.-Issled. Rabot za 1964 god* **1964**, 71; *Chem. Abstr.* **1966**, *65*, 3979h.
c) K.A. Malyshevskaja et al., *Fiz., Khim. Khim. Tekhnol., Sb. Mater. Nauch-Tekh. Konf. Rab. Nauki Proizvod.* **1968**, 237-239; *Chem. Abstr.* **1971**, *75*, 36732c.
d) M.G. Grishkova et al., *Fiz., Khim. Khim. Tekhnol.* **1969**, 240-244; *Chem. Abstr.* **1971**, *75*, 998835x.
- [120] H. von Hopf, A. Krieger, *Makromol. Chem.* **1961**, *47*, 93-113.
- [121] P.M. Hertjes, G.J. Kok, *Delft Progr. Rep.* **1974**, *A1*, 59-63.
- [122] A. Mitiakoudis, A. Gandini, *Macromolecules* **1991**, *24*, 830-835.
- [123] A. Mitiakoudis, A. Gandini, H. Cherdame, *Polym. Commun.* **1985**, *26*, 246-249.
- [124] A. Mitiakoudis, A. Gandini (Stamicarbon B.V.), *Eur. Pat. Appl. EP 256606*, **1988**; *Chem. Abstr.* **1988**, *109*, 38462j.
- [125] A.H. Kehayoglou, G.P. Karayannidis, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **1982**, *A18*, 237-250.
- [126] A.H. Kehayoglou, G.P. Karayannidis, I. Sideridou-Karayannidou, *Macromol. Chem.* **1982**, *183*, 293-302.
- [127] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, VCH Verlagsges., Weinheim/New York, **1994**, S. 422-425.
- [128] J.A. Moore, W.W. Bunting, *Polym. Sci. Technol. (Plenum)* **1985**, *31(Adv. Polym. Synth.)*, 51-91.
- [129] S. Gharbi, A. Gandini, *Acta Polym.* **1999**, *50*, 293-297.
- [130] M. Abid, R. El Gharbi, A. Gandini, *Polymer* **2000**, *41*, 3555-3560.
- [131] A. de Raadt, A.E. Stütz, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 189-192.

- [132] Y.G. Gobolobov, I.N. Zhmurova, L.F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 437-472.
- [133] a) N.D. Sachinvala, W.P. Niemczura, M.H. Litt, *Carbohydr. Res.* **1991**, *218*, 237-245.
b) N.D. Sachinvala (Hawaiian Sugar Planters' Ass.), *US 5120836*, **1992**; *Chem. Abstr.* **1992**, *117*, 151594g.
- [134] L. Hough, K.S. Mufti, *Carbohydr. Res.* **1972**, *21*, 144-147.
- [135] a) N.D. Sachinvala, H. Chen, W.P. Niemczura, E. Furusawa, R.E. Cramer, J.J. Rupp, I. Ganjian, *J. Med. Chem.* **1993**, *36*, 1791-1795.
b) N.D. Sachinvala, H. Chen, E. Furusawa (Hawaiian Sugar Planters' Ass.), *PCT Int. Appl. WO 94 00 465*, **1994**; *Chem. Abstr.* **1994**, *121*, 42715j.
- [136] M.S. Chowdhary, L. Hough, A.C. Richardson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1984**, 419-427.
- [137] H.-G. Elias, *Makromoleküle*, Band 1, 5. Auflage, Hüthig und Wepf, Basel/Heidelberg/New York, **1990**.
- [138] B. Vollmert, *Grundriss der Makromolekularen Chemie*, Band II, E. Vollmert Verlag, Karlsruhe, **1985**.
- [139] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim/New York, **1999**, S. 343-350.
- [140] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart/New York, **1991**.
- [141] a) J.N. BeMiller, G.V. Kumari, *Carbohydr. Res.* **1972**, *25*, 419-428.
b) P. Kovac, J. Hirsch, V. Kovacic, *Carbohydr. Res.* **1974**, *32*, 360-365.
- [142] a) E.L. Hirst, E. Percival, *Methods Carbohydr. Chem.* **1963**, *2*, 145-150.
b) R. Kuhn, H. Trischmann, I. Löw, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 32.
- [143] G.O. Aspinall, P.E. Barron, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 2203-2210.
- [144] W. von Rybinski, K. Hill, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1394-1412; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1328-1345.
- [145] K. Shinoda, A. Carlsson, B. Lindman, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1996**, 253-271.
- [146] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH Publ., Weinheim, **1994**.
- [147] a) F.M. Menger, C.A. Littau, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10083-10090.
b) M.J.L. Castro, J. Kovensky, A.F. Cirelli, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 12711-12722.
c) M.J.L. Castro, J. Kovensky, A.F. Cirelli, *Tetrahedr. Lett.* **1997**, *38*, 3995-3998.
d) J.M. Pestman, K.R. Terpstra, M.C.A. Stuart, H.A. van Doren, A. Brisson, R.M. Kellogg, J.B.F.N. Engberts, *Langmuir* **1997**, *13*, 6857-6860.

- [148] V. Maunier, P. Boullanger, D. Lafont, Y. Chevalier, *Carbohydr. Res.* **1997**, *299*, 49-57.
- [149] I. Söderberg, C.J. Drummond, D.N. Furlong, S. Godkin, B. Matthews, *Colloids Surfaces A: Physiochem. Eng. Aspects* **1995**, *102*, 91-97.
- [150] P. Jürgens, A. Turowski, in: *Perspektiven nachwachsender Rohstoffe in der Chemie* (Hrsg.: H. Eierdanz), VCH Publ., Weinheim, **1996**, S. 61-70.
- [151] J.N.C. Whyte, J.R. Englar, *Carbohydr. Res.* **1977**, *57*, 273-280.
- [152] K. Aisaka, O. Terada, *Agric. Biol. Chem.* **1981**, *45*, 2311-2316.
- [153] D.R. Kremer, J.B.M. Meiberg, *Carbohydr. in Europe* **1995**, *13*, 22-27.
- [154] J.W.W. Morgan, M.L. Wolfrom, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2496-2497.
- [155] M.M. Midland, G. Asirwatham, J.C. Cheng, J.A. Miller, L.A. Morell, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4438-4442.
- [156] A. Lewis, F. Smith, A.M. Stephen, *Methods Carbohydr. Chem.* **1963**, *2*, 38-46.
- [157] J.M.G. Fernández, A. Gadelle, J. Defaye, *Carbohydr. Res.* **1994**, *265*, 249-269.
- [158] S. Hanessian, D. Ducharme, R. Massé, M.L. Capmau, *Carbohydr. Res.* **1978**, *63*, 265-269.
- [159] O. Varela, H.A. Orgueira, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **2000**, *55*, 137-174.
- [160] a) Y. Orokki, M. Nakabayashi, *Makromol. Chem.* **1972**, *153*, 189-200.
b) J.E. Tanner, K.-J. Liu, *Makromol. Chem.* **1971**, *142*, 309-312.
- [161] M. Hoffman, H. Krömer, R. Kuhn, *Polymeranalytik I*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1977**.
- [162] H. Röper, in: *Carbohydrates as Organic Raw Materials* (Hrsg.: F.W. Lichtenthaler), VCH Verlagsges., Weinheim/New York, **1991**, S. 267-288.
- [163] H. Weidmann, E. Fauland, *Liebigs Ann. Chem.* **1964**, *679*, 192-194.
- [164] A. Fürst, R.C. Berlo, S. Hooton, *Chem. Rev.* **1965**, *65*, 51-68.
- [165] a) K. Udipi, R.S. Davé, R.L. Kruse, L.R. Stebbins, *Polymer* **1997**, *38*, 927-938.
b) R.S. Davé, R.L. Kruse, L.R. Stebbins, K. Udipi, *Polymer* **1997**, *38*, 939-947.
- [166] P. Kubisa, S. Penczek, *Prog. Polym. Sci.* **1999**, *24*, 1409-1437.
- [167] J. Ulbricht, *Grundlagen der Synthese von Polymeren*, 2. Auflage, Hüthig & Wepf Verlag, Basel/Heidelberg/New York, **1992**.
- [168] K. Kefurt, Z. Kefurtová, P. Trska, K. Bláha, I. Fric, J. Jarý, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1989**, *54*, 2156-2170.
- [169] F. Higashi, S.-I. Ogata, Y. Aoki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn.* **1982**, *20*, 2081-2087.

- [170] P. Rempp, E.W. Merrill, *Polymer Synthesis*, Hüthig & Wepf, Basel/Heidelberg/New York, **1986**, S. 17-68.

LEBENS LAUF

Persönliche Daten:

Andreas Vlach

geboren am 10.02.1972 in Darmstadt

ledig

Schulische Ausbildung:

1978 - 1982 Grundschule in Weiterstadt

1982 - 1984 Albrecht-Dürer-Schule in Weiterstadt

1984 - 1991 Justus-Liebig-Gymnasium in Darmstadt

Grundwehrdienst:

07/1991 - 09/1992 Stabskompanie Panzerbrigade 14 in Neustadt / Hessen

Studium:

10/1992 - 09/1997 Chemie an der Technischen Universität Darmstadt

09/1994 Diplom-Vorexamen

01/1997 Diplom-Hauptexamen

03/1997 - 09/1997 Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. h.c. F.W. Lichtenthaler:

Studien zur Darstellung hydrophiler Polyamide aus Saccharose, D-Glucose und D-Fructose

seit 10/1997 Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. h.c. F.W. Lichtenthaler

seit 10/1997 Wissenschaftlicher Assistent im organisch-chemischen Grund- und Fortgeschrittenenpraktikum für Chemiker

Darmstadt, 16.11.2000

Andreas Vlach
Frankfurter Landstr. 126
64291 Darmstadt

Darmstadt, 16. November 2000

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.