

**Polyurethan-Präpolymere auf der Basis von  
Sacchariden und Saccharid-Derivaten  
– Von der Selektivität zur anwendungstechnischen Prüfung –**

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Rainer Kohlstrung  
aus Frankfurt am Main

Berichterstatter:	Prof. Dr. Dr. h.c. F. W. Lichtenthaler
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. E. Gruber
Tag der Einreichung:	06.11.2000
Tag der mündlichen Prüfung:	15.01.2001

Darmstadt 2001

D 17

*Für meine Eltern*

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. F.W. Lichtenthaler und Herrn Prof. Dr. M. Kunz am Institut für Organische Chemie des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Darmstadt sowie in der Zentralabteilung für Forschung, Entwicklung und Services (ZAFES) der Südzucker AG in Obrigheim/Pfalz in der Zeit von Oktober 1997 bis März 2000 durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. F. W. Lichtenthaler und Herrn Prof. Dr. M. Kunz danke ich für die interessante Aufgabenstellung und die stets freundliche Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Für die anregenden fachlichen Diskussionen und die Überlassung des Arbeitsplatzes bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. M. Kunz, Herrn Dr. J. Kowalczyk, Herrn Dr. A. R. Haji Begli von der Südzucker AG sowie bei Herrn Keller, Herrn Dr. J. Küster und Herrn Kaupp von der Zelu-Chemie.

Mein besonderer Dank gilt den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Chemische Katalyse / Polymerchemie der Südzucker AG, Frau A. Janßen, Frau G. Gutheil, Herrn K. Mantyk, Herrn R. Riemenschnitter und Herrn D. Schneickert für die Unterstützung und Hilfsbereitschaft sowie das stets gute Arbeitsklima. Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern der ZAFES / Südzucker AG für die stets freundliche Unterstützung.

Allen ehemaligen und jetzigen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Lichtenthaler danke ich für das überaus gute Arbeitsklima, die stete Hilfsbereitschaft sowie die anregenden fachlichen Diskussionen.

Mein besonderer Dank gilt ebenfalls meinen Eltern, die mir dieses Studium ermöglichten und mich immer unterstützt haben.

Tagungsbeiträge:

„Sugar Chemistry without Protecting Groups: Regioselective Addition of Isocyanates to Saccharides“

R. Kohlstrung, M. Kunz, A.R. Haji Begli, F.W. Lichtenthaler, Poster präsentiert beim *20<sup>th</sup> International Carbohydrate Symposium*, Hamburg, August **2000**; Abstract C 158.

## Inhaltsverzeichnis

### I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

1	Zur Situation nachwachsender Rohstoffe _____	1
1.1	Hydrophile polymere Materialien auf der Basis nachwachsender Rohstoffe ____	4
2	Industrieller Einsatz von Saccharose – Stand der Technik – _____	6
3	Selektivität und Reaktivität niedermolekularer Kohlenhydrate _____	9
3.1	Einstiegsreaktionen _____	9
3.2	Urethanbildung mit Sacchariden und Saccharid-Derivaten _____	13
4	Nachwachsende Rohstoffe für Polyurethane _____	16
4.1	Grundlagen der Polyurethan-Herstellung _____	16
4.2	Verwendung von Polyurethankunststoffen _____	19
4.3	Bedeutung von Kohlenhydraten für die Polyurethan-Herstellung _____	20
5	Problemstellung _____	23

### II. ERGEBNISSE

1	Reaktivitäts-Selektivitäts-Untersuchungen zur Isocyanat-Addition _____	24
1.1	Reaktivitäten und Selektivitäten von Mono- und Disacchariden bei der Isocyanat-Addition _____	24
1.1.1	Saccharose _____	25
1.1.2	Methyl- $\beta$ -maltosid _____	29
1.1.3	Methyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid _____	33
1.1.4	1- <i>O</i> - $\alpha$ -D-Glucosyl-D-mannitol und 6- <i>O</i> - $\alpha$ -D-Glucosyl-D-glucitol _____	35
1.1.5	D-Glucitol _____	37
1.2	Zur Struktur von Präpolymeren auf der Basis von Sacchariden _____	38
1.3	Katalysatoreinflüsse auf das Produktspektrum der Isocyanat-Addition an Saccharose _____	42
1.4	Lösungsmittelleffekte _____	46

---

2	Darstellung und Eigenschaften von Präpolymeren auf der Basis von Sacchariden und Diisocyanaten	47
2.1	Löslichkeit von Saccharose in verschiedenen Flammenschutzmitteln für Polyurethane	48
2.2	Herstellung von Diisocyanat-Präpolymeren auf Basis von Saccharose und D-Glucitol im Flammenschutzmittel Diethylethylphosphonat	53
2.2.1	Präpolymer aus Saccharose und Hexamethylen-1,6-diisocyanat	53
2.2.2	Präpolymer aus Saccharose und Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat	54
2.2.3	Präpolymere aus Saccharose, Hexamethylen-1,6-diisocyanat und Phenylisocyanat	55
2.2.4	Allgemeine Synthesebedingungen von Präpolymeren auf Basis von Saccharose und Diisocyanaten	58
2.2.5	Präpolymere auf Basis von D-Glucitol und Diisocyanaten	59
2.3	Reaktionsverfolgung mittels Rheologie	61
2.4	Isolierung der Präpolymere auf Basis von Sacchariden	67
2.5	Eigenschaften der Präpolymere auf Basis von Sacchariden	69
2.5.1	Spektroskopische und analytische Untersuchungen Präpolymere	69
2.5.2	Hydroxylzahl	77
2.5.3	Molmassenbestimmung mittels Gelpermeationschromatographie (GPC)	78
2.5.4	Hydrolysestabilität der Präpolymere	83
2.5.5	Staudinger-Index	86
2.5.6	Löslichkeiten	88
3	Verfahren und Kostenrechnung zur Herstellung von Präpolymeren auf der Basis von Sacchariden und Diisocyanaten	89
3.1	Verfahrenskonzept zur Präpolymer-Synthese	90
3.2	Kostenschätzung und Verfahrensbewertung für eine technische Anlage	91
3.3	Präpolymere aus Saccharose und D-Glucitol im Kostenvergleich	99
4	Anwendungstechnik	101
4.1	Anwendungstechnische Untersuchungen von Präpolymer-Lösungen im Flammenschutzmittel DEEP	102
4.2	Eigenschaften der Präpolymere aus Sacchariden und Diisocyanaten – Einfluss auf die Matrix von Polyurethan-Produkten	103

4.2.1	Variation des Equivalentindex in Polyurethan-Gießharzen _____	104
4.2.2	Variation der Präpolymer-Konzentration in Polyurethan-Gießharzen ____	111
4.3	Zusammenfassung der eingeführten Variationen _____	115
4.4	Hartschaum _____	116
4.4.1	Mechanische Eigenschaften von PUR-Hartschaumprodukten mit Präpolymeren auf der Basis von Sacchariden und Diisocyanaten _____	117
4.4.2	Extraktion von Hartschaumproben _____	125
4.4.3	Brandverhalten _____	127
4.5	Weichschaum _____	129
4.5.1	Mechanische Eigenschaften von PUR-Weichschaumprodukten mit Kohlenhydrat-Diisocyanat-Präpolymeren _____	129
4.5.2	Hydrolysetest – Künstliche Alterung _____	134
4.6	Zellige PUR-Elastomere _____	136
4.6.1	Mechanische Eigenschaften von PUR-Elastomerprodukten mit Präpolymeren auf der Basis von Sacchariden und Diisocyanaten _____	137
4.7	Zusammenfassung und Bewertung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften von PUR-Produkten unter Zusatz von Präpolymeren auf der Basis von Sacchariden und Diisocyanaten _____	141
5	Zusammenfassung _____	144

### III. EXPERIMENTE

	Allgemeine Vorbemerkungen _____	148
(1)	<i>N</i> -Phenylcarbamoyl-saccharosen _____	154
	<i>N</i> -Ethylcarbamoyl-saccharosen	
(2)	a) $\beta$ -D-Fructofuranosyl-2- <i>O</i> -( <i>N</i> -ethylcarbamoyl)- $\alpha$ -D-glucofuranosid [2- <i>O</i> -( <i>N</i> -Ethylcarbamoyl)-saccharose] ( <b>27</b> ) durch Umsetzung von Saccharose mit Ca(OH) <sub>2</sub> _____	156
(3)	b) unter Verwendung von Bariumhydroxid als basischem Katalysator _____	157

(4)	Methyl- $\beta$ -maltosid [Methyl-4- <i>O</i> -( $\alpha$ -D-glucopyranosyl)- $\beta$ -D-glucopyranosid] ( <b>14</b> )	158
(5)	Methyl-( <i>N</i> -phenylcarbamoyl)- $\beta$ -maltoside ( <b>29-31</b> )	159
(6)	Methyl-2'- <i>O</i> -( <i>N</i> -ethylcarbamoyl)- $\beta$ -maltosid [Methyl-2'- <i>O</i> -( <i>N</i> -ethylcarbamoyl- $\alpha$ -D-glucopyranosyl)- $\beta$ -D- glucopyranosid] ( <b>32</b> )	161
(7)	Methyl-( <i>N</i> -phenylcarbamoyl)- $\alpha$ -D-glucopyranoside ( <b>34-36</b> )	162
(8)	1- <i>O</i> -( <i>N</i> -Phenylcarbamoyl)- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-D-mannitole ( <b>37-39</b> )	164
(9)	6- <i>O</i> -( <i>N</i> -Phenylcarbamoyl)- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-D-glucitole ( <b>40-41</b> )	167
(10)	<i>N</i> -Phenylcarbamoyl-D-glucitole ( <b>42-43</b> )	168
(11)	Bis-[ $\beta$ -D-fructofuranosyl-2- <i>O</i> -( <i>N,N'</i> -hexamethylen-1,6-dicarbamoyl)- $\alpha$ -D-glucopyranosid] {Bis-[2- <i>O</i> -( <i>N,N'</i> -hexamethylen-1,6-dicarbamoyl)-saccharose]} ( <b>44</b> )	170
(12)	Bis-[(1,3,4,6-tetra- <i>O</i> -acetyl- $\beta$ -D-fructofuranosyl)-3,4,6-tri- <i>O</i> -acetyl- 2- <i>O</i> -( <i>N,N'</i> -hexamethylen-1,6-dicarbamoyl)- $\alpha$ -D-glucopyranosid] {Bis-[2- <i>O</i> -( <i>N,N'</i> -hexamethylen-1,6-dicarbamoyl)- saccharosetetradecaacetat]} ( <b>47</b> )	172
(13)	Bis-[( $\beta$ -D-fructofuranosyl)-6- <i>O</i> -( <i>N,N'</i> -phenyl-1,4-dicarbamoyl)- $\alpha$ -D- glucopyranosid] {Bis-[6- <i>O</i> -( <i>N,N'</i> -phenyl-1,4-dicarbamoyl)-saccharose]} ( <b>48</b> )	173
(14)	Katalysatoreinfluss auf die Isocyanat-Addition	174
(15)	Katalysatorfreie Umsetzung von Saccharose mit Ethylisocyanat	174
(16)	Lösungsmittelleffekte	175
(17)	Synthese und Isolierung des Präpolymers aus Saccharose und Hexamethylen-1,6-diisocyanat ( <b>53</b> )	175
(18)	Synthese und Isolierung des Präpolymers aus Saccharose und Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat ( <b>54</b> )	176
(19)	Synthese und Isolierung des niedermolekularen Präpolymers aus Saccharose, Hexamethylen-1,6-diisocyanat und Phenylisocyanat ( <b>55</b> )	177
(20)	Synthese und Isolierung des höhermolekularen Präpolymers aus Saccharose, Hexamethylen-1,6-diisocyanat und Phenylisocyanat ( <b>56</b> )	177
(21)	Synthese und Isolierung des Präpolymers aus D-Glucitol und Hexamethylen-1,6-diisocyanat ( <b>57</b> )	178



---

(22)	Synthese und Isolierung des Präpolymers aus D-Glucitol und Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (58)	179
(23)	Synthese und Isolierung des niedermolekularen Präpolymers aus D-Glucitol, Hexamethylen-1,6-diisocyanat und Phenylisocyanat (59)	179
(24)	Synthese und Isolierung des höhermolekularen Präpolymers aus D-Glucitol, Hexamethylen-1,6-diisocyanat und Phenylisocyanat (60)	180
(25)	Kontinuierliche Viskositätsmessung der Reaktion zwischen verschiedenen Sacchariden und Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat	180
(26)	Hydroxylzahlbestimmung nach DIN 53 240	181
(27)	Hydrolysestabilität der Präpolymere auf Basis von Sacchariden und Diisocyanaten	182
(28)	Bestimmung der Staudinger-Indizes von Präpolymeren auf Basis von Sacchariden und Diisocyanaten	182
(29)	Allgemeines Herstellungsverfahren von PUR-Produkten PUR-Produkte unter Zusatz von Präpolymerlösungen im Flammschutzmittel Diethylethylphosphonat	183
(30)	Hartschaum	183
(31)	Weichschaum	184
(32)	Elastomer Gießharze	185
(33)	Variation des Equivalentindex von Polyurethan-Gießharzen	187
(34)	Shore-Härte A für Elastomere und Gießharze nach DIN 53505, ISO/R 868	187
(35)	Zugfestigkeit und Bruchdehnung für Elastomere und Gießharze nach DIN 53 504	187
(36)	Variation der Präpolymer-Konzentration von Polyurethan-Gießharzen Hartschäume unter Zusatz von Präpolymeren auf Basis von Sacchariden und Diisocyanaten	188
(37)	Herstellung von Hartschäumen	188
(38)	Druckspannungsmessungen an Hartschaumteilen nach DIN 53 421	190
(39)	Drei-Punkt-Biegefestigkeit von Hartschäumen nach DIN 53423	190
(40)	Bestimmung der Dimensionsstabilität/Formstabilität nach DIN 53431	191
(41)	Hydrolysestabilität von Hartschäumen	192

---

(42)	Prüfung des Brandverhaltens von Baustoffen nach der Brandklasse B2 nach DIN 4102 _____	193
	Weichschäume unter Zusatz von Präpolymeren auf Basis von Sacchariden und Diisocyanaten	
(43)	Herstellung von Weichschäumen _____	193
(44)	Zugfestigkeit und Bruchdehnung von Weichschäumen nach DIN 53571 ____	195
(45)	Stauchhärte und Federkennlinie von Weichschäumen nach DIN 53 577 ____	196
(46)	Bestimmung des Druckverformungsrestes von Weichschaumteilen nach konstanter Verformung nach DIN 53572 _____	197
(47)	Künstliche Alterung nach DIN 53578 _____	198
	Elastomere unter Zusatz von Präpolymeren auf Basis von Sacchariden und Diisocyanaten	
(48)	Herstellung von Elastomeren _____	198
IV.	LITERATUR _____	201

## Erläuterungen und Abkürzungen

Im Text fett gedruckte Zahlen bezeichnen die zugehörigen Strukturformeln und werden auch an der Stelle der Verbindungsnamen verwendet. Hochgestellte Zahlen verweisen auf die Literaturzitate. Vor dem linken Textrand aufgeführte Zahlen verweisen auf die im experimentellen Teil beschriebenen Versuche.

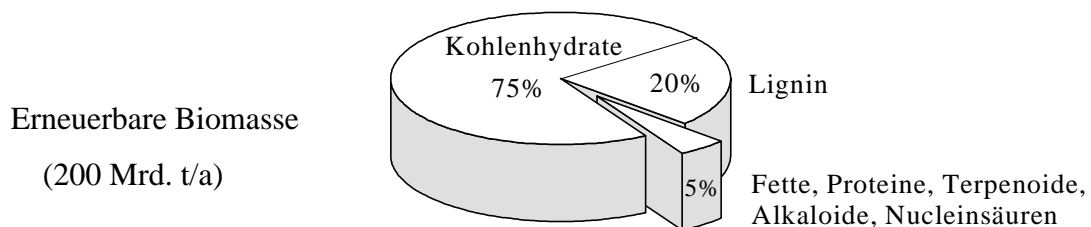
In Formelbildern und im Text finden sich folgende Abkürzungen:

Abb.	Abbildung
BS	Biegeschwinger
DABCO	Diazabicyclo-[2.2.2]-octan
DEEP	Diethylethylphosphonat
DPG	Dipropylenglycol
DMAc	Dimethylacetamid
DMAP	4- <i>N,N'</i> -Dimethylaminopyridin
DMSO	Dimethylsulfoxid
DVR	Druckverformungsrest
HDI	Hexamethylen-1,6-diisocyanat
hm	höher molekular
HMPT	Hexamethylphosphorsäuretriamid
KH	Kohlenhydrat
MDI	Methylendiphenyl-4,4'-diisocyanat oder Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat
MS	Molekularsieb
nm	niedermolekular
NMP	<i>N</i> -Methyl-pyrrolidon
PUR	Polyurethan
RT	Raumtemperatur
RZ	Reaktionszeit

# **I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG**

## 1 Zur Situation nachwachsender Rohstoffe

Kohlenhydrate stellen hinsichtlich ihrer Biosynthese die wichtigste Klasse organischer Verbindungen der Erde dar, insbesondere da sie zu 95 % der jährlich nachwachsenden Biomasse von ca. 200 Mrd. t beitragen. Nur 3-4 % dieses immensen Rohstoff-Potenzials werden, vor allem im Nahrungsmittelbereich, durch Menschen genutzt, der weitaus größte Teil verrottet und recycelt auf natürlichem Wege. Eine gezielte Ausschöpfung der Syntheseverleistung der Natur, d.h. der Einsatz von Kohlenhydraten als organischer Rohstoff in der chemischen Industrie im *Non-Food*-Bereich, liegt noch in den Anfängen<sup>[1]</sup>.



Die deutsche chemische Industrie setzt jährlich insgesamt etwa 22 Mio. t Rohstoffe ein. Davon entfallen ca. 20 Mio. t auf Erdöl und Erdgas (89 %), 0.5 Mio. t auf Kohle (2 %) und 1.8 Mio. t auf nachwachsende Rohstoffe. Dies sind 9 % des gesamten Rohstoffverbrauchs<sup>[2]</sup>.

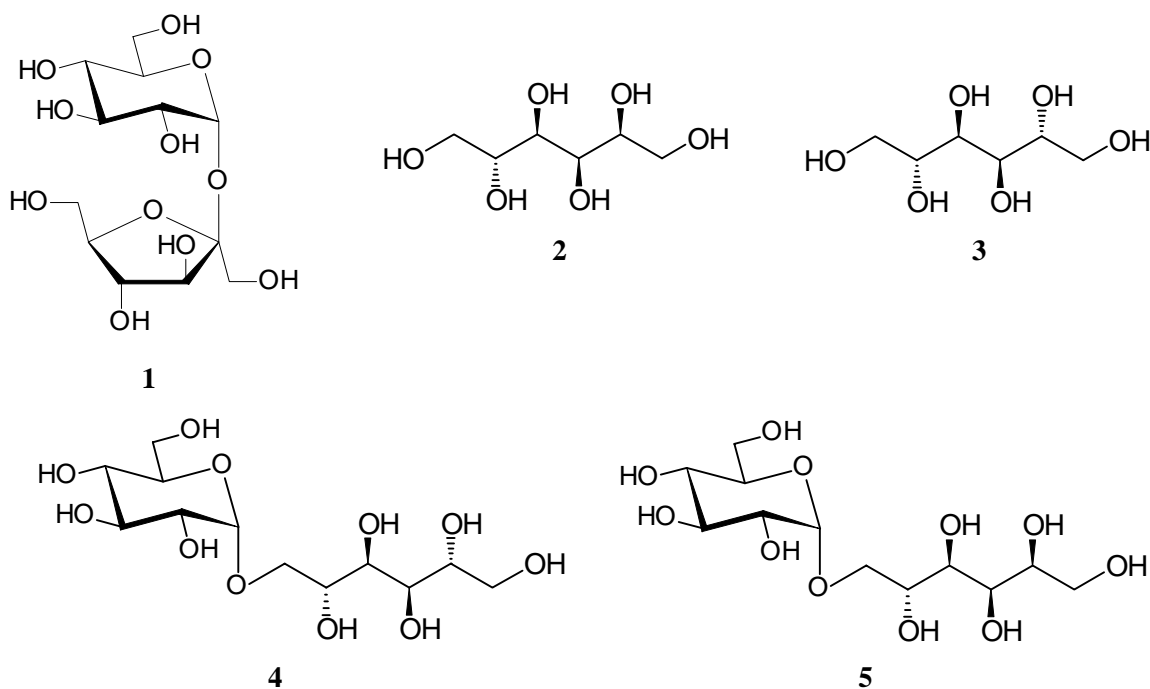
Im Hinblick auf eine ökonomisch und ökologisch tragfähige Bewältigung des zukünftigen Rohstoff- und Energiebedarfs kommt nachwachsenden Rohstoffen eine besondere Bedeutung zu. Gegenwärtig bilden nach wie vor fossile Rohstoffe die Grundlage der chemischen Industrie, langfristig sind sie aber aufgrund ihrer begrenzten Verfügbarkeit und ihres negativen Einflusses auf den globalen Kohlendioxid-Haushalt<sup>[3]</sup> problematisch. So gilt der Anstieg des Kohlendioxidanteils in der Atmosphäre als eine der entscheidenden Ursachen für den sogenannten Treibhauseffekt und der damit verbundenen Erwärmung der Erde<sup>[4]</sup>. Nachwachsende Rohstoffe sind demgegenüber Kohlendioxid neutral.

Die Herausforderung für die Chemie besteht zunehmend darin, interessante Einsatzgebiete für nachwachsende Rohstoffe aufzuzeigen, so dass fossile Rohstoffressourcen ersetzt und geschont werden. Neben den natürlichen Polysacchariden, wie

Stärke und Cellulose, stehen dabei eine Reihe an niedermolekularen Kohlenhydraten in industriellem Maßstab zur Verfügung.

Saccharose (1) stellt mit einer gesicherten Weltjahresproduktion von über 110 Mio. t/a<sup>[5]</sup> die am meisten produzierte, definierte organische Verbindung überhaupt dar. Die Gewinnung erfolgt, je nach den klimatischen Verhältnissen im Anbaugebiet, aus der Zuckerrübe (*Beta vulgaris*), die einen Reingehalt an Saccharose von 16 – 20 % besitzt, oder dem Zuckerrohr (*Saccharum officinarum*) mit einem Gehalt zwischen 14 – 16 %<sup>[6]</sup>. Im Pflanzenreich ist die Saccharose nicht nur das mit Abstand am häufigsten vorkommende Disaccharid sondern auch als Speicher-<sup>[7]</sup> und Transportform<sup>[8,9]</sup> von Kohlenhydraten an einer Vielzahl biologisch relevanter Prozesse beteiligt.

Im Hinblick auf die hohe Reinheit und gute Verfügbarkeit gilt ähnliches auch für die C-2-epimeren Zuckeralkohole D-Glucitol<sup>1</sup> (2) und D-Mannitol (3) sowie die aus Saccharose durch enzymatische  $O^{2'} \rightarrow O^{6'}$ -Transglucosylierung zu Isomaltulose und anschließende Hydrierung erhältlichen epimeren Disaccharidalkohole D-Glucopyranosyl- $\alpha(1 \rightarrow 1)$ -D-mannitol (4) und D-Glucopyranosyl- $\alpha(1 \rightarrow 6)$ -D-glucitol<sup>[10-12]</sup> (5).



Die Attraktivität der Mono- und Disaccharide als organischer Rohstoff für die chemische Industrie wird durch den Preisvergleich mit Grundchemikalien, die vorwiegend fossilen Ursprungs sind, sowie anderen enantiomerenreinen Verbindungen,

<sup>1</sup> Trotz Empfehlung der IUPAC in: *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 1919-2008, Kapitel 2-Carb-19.1. wird industriell der Trivialname D-Sorbit oder D-Sorbitol verwendet.

offenbart (Tab. 1). Die Zucker sind nicht nur billiger als die enantioreinen Aminosäuren, sondern können auch mit Basischemikalien wie Anilin und Benzaldehyd konkurrieren. Ein weiterer Vorteil niedermolekularer Kohlenhydrate ist die nahezu unbegrenzte Verfügbarkeit als hochreine, oftmals in kristalliner Form vorkommende Verbindungen, die so in großer Anzahl in industriellem Maßstab zur Verfügung stehen<sup>[13,14]</sup>.

Tab. 1: Verfügbarkeit und Weltmarktpreis niedermolekularer Kohlenhydrate im Vergleich zu organischen Basischemikalien und Lösungsmitteln aus petrochemischer Quelle

		Weltproduktion <sup>1)</sup>	Preis <sup>2)</sup>	Quelle
		[t/a]	[DM/kg]	(Hersteller)
<b>Zucker</b>	Saccharose	128.000.000	0.75	Weltmarkt
	D-Glucose	5.000.000	1.15	Cerestar
	D-Fructose	60.000	2.00	Südzucker AG
	Isomaltulose (Palatinose <sup>®</sup> )	50.000	5.–	Südzucker AG
	Maltose	3.000	5.–	Cerestar
	<b>Zuckeralkohole</b>	Isomalt <sup>®</sup>	35.000	5.–
	D-Glucitol	650.000	2.–	Merck
	D-Mannitol	20.000	6.–	Cerestar
<b>Aminosäuren</b>	L-Glutaminsäure	250.000	15. –	
	L-Lysin	40.000	20. –	
<b>Basischemikalien</b>	Anilin	1.320.000	1.50	
	Acetaldehyd	900.000*	1.–	
	Benzaldehyd	50.00	3.60	
<b>Lösungsmittel</b>	Methanol	26.500.000*	0.30	
	Toluol	6.500.000*	0.50	
	Aceton	3.200.000	0.75	

1) Genaue Daten sind nur für die Produktion von Saccharose erhältlich, in diesem Fall für die Kampagne 1998/99<sup>[15]</sup>. Alle anderen Angaben sind Schätzungen der Produzenten und/oder Anbieter.

2) Die Preise beziehen sich auf den Weltmarkt Mitte 1997 (Lieferungen im Bulk-Bereich), oder auf den Handel in der Europäischen Union nach Rückerstattung von Subventionen.

\* Angaben aus "The Chemical Industry in 1994", UN Annual Review, New York/Geneva, 1995.

Die systematische Erschließung des *Non-Food*-Anwendungspotenzials der hier aufgeführten niedermolekularen Kohlenhydrate ist weniger auf die molekulare Information als vielmehr im Hinblick auf die Wasserlöslichkeit sowie die zu erwartende gute biologische Abbaubarkeit der Produkte interessant, was z.B. für Detergenzien und Kunststoffadditive gefordert wird. Im Vergleich zu anderen, großtechnisch zugänglichen Industriechemikalien ist der Einsatz von Saccharose nur wenig verbreitet: so wurden 1992 nur ca. 1.3 %<sup>[16]</sup> der in Deutschland produzierten Saccharose als Industriezucker weiterverarbeitet; der überwiegende Teil wird nach wie vor in der Getränke- und Nahrungsmittelindustrie verwendet.

Für den durch Überproduktion gekennzeichneten Agrarmarkt bieten sich dadurch zusätzlich neue Perspektiven als industrieller Rohstofflieferant<sup>[17]</sup>. Ein weiterer Vorteil beim Einsatz der aufgeführten Kohlenhydrate besteht in der Ausnutzung der Synthesevorleistung der Natur für verbesserte bzw. neue Produkteigenschaften mit chiralen Informationen, die sonst nur mit erheblichem technischen Mehraufwand erreichbar wären.

### **1.1 Hydrophile Polymere Materialien auf der Basis nachwachsender Rohstoffe**

Neben einer ganzen Reihe von natürlichen Polymeren auf Basis nachwachsender Rohstoffe wie Stärke und Cellulose können technisch einsetzbare Polymere wie Poly- $\beta$ -hydroxybutyrat/-valerat und Polymilchsäure auch fermentativ erzeugt werden<sup>[18]</sup>. Der Aufbau von definierten Polymeren aus niedermolekularen Kohlenhydraten ist aufgrund der Überfunktionalisierung mit Hydroxylgruppen sehr schwierig und bisher nur in geringem Umfang realisiert. Stark verzweigte Polymere wie Polydextrose, die aus D-Glucose, D-Glucitol und Zitronensäure durch Kondensation hergestellt wird, sowie ein Handelsprodukt mit dem Namen Ficoll<sup>®</sup> (mit Epichlorhydrin vernetzte Saccharose) sind die Ausnahmen, bei denen ein unregelmäßiger Aufbau in Kauf genommen wird.

Die mikrobielle Darstellung verschiedener Monomere aus D-Glucose, Saccharose und anderen Kohlenhydraten sowie aus Melasse ist leicht möglich und führt beispielsweise zu Milchsäure und schließlich zum wichtigen Polylactid, einem im Körper abbaubaren Kunststoff. Ein weiteres viel beachtetes Markenprodukt ist Biopol<sup>®</sup>, das Itacon- und Aconitsäure als Co-Monomere enthält.



Zur Überwindung der Polyfunktionalität von Kohlenhydraten stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung, die in Tab. 2 aufgeführt sind. Wenn auf diese Weise einsetzbare Monomere auf einfachem und technisch gut zugänglichem Weg herstellbar wären, würde dies die Nutzbarkeit von Kohlenhydraten zum gezielten Aufbau von Polymeren erheblich verbessern.

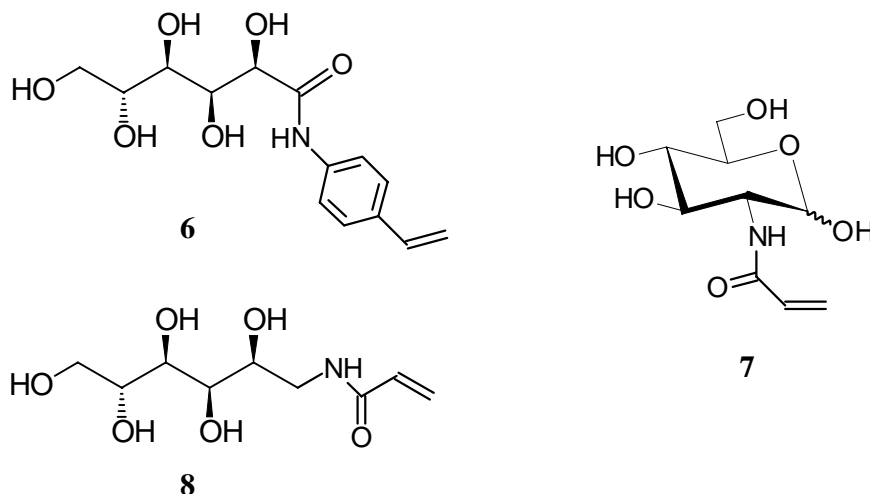
Tab. 2: Möglichkeiten zur Überwindung der Polyfunktionalität von Kohlenhydraten

<b>Technik</b>	<b>Bewertung</b>	<b>Beispiel</b>
Schutzgruppen	umständlich, vielstufig, kostenintensiv	Isopropylidenderivate
Intramolekulare Kondensation	technisch realisiert, nicht überall anwendbar	1,4:3,6-Dianhydroglucitol Hydroxymethylfurfural
Selektive Reaktionen	kostengünstig, technisch	D-Glucuronsäure- $\gamma$ -lacton,
reduktive Aminierung	noch problematisch	1-Amino-1-desoxy-D-glucitol,
Oxidation		Saccharosecarbonsäuren

Für spezielle Polyurethan-Elastomere werden 1,4:3,6-Dianhydroglucitol und Dihydroxymethylfuran als Diol-Komponente angeboten, aber auch die Herstellung von Polyestern, Polycarbonaten, Polyethern und Polyetherpolyolen aus diesen Diolen ist möglich.

Die Umwandlung der Hydroxylgruppen in Amino- oder Carboxylfunktionen führt zu Produkten, die als Monomere zur Polyamid-Herstellung eingesetzt werden können. Furandicarbonsäure<sup>[19]</sup> ist bereits als Ausgangskomponente für Polyester und Polyamide<sup>[20]</sup> erprobt.

Polymerisierbare Vinylsaccharide, d.h. Acrylate und Methacrylate von Kohlenhydraten, und deren Derivate sind seit längerem bekannt. Isopropyliden geschützte Vinylsaccharide werden radikalisch polymerisiert und ergeben nach Abspaltung der Schutzgruppen wasserlösliche Polymere<sup>[21-23]</sup>. Von besonderem Interesse sind schutzgruppenfreie Vinylsaccharide wie **6**, **7** und **8**, die sich leicht aus den entsprechenden Zuckern synthetisieren lassen<sup>[24]</sup>, bzw. aminierte Mono- und Disaccharide, die zu den entsprechenden Acrylaten umgesetzt und polymerisiert werden können<sup>[25]</sup>.



Wulff et. al. verfolgen eine Strategie von Polyvinylsacchariden aus Monomeren ohne Heteroatome in der Verknüpfung der Hauptkette, bei denen die unverzweigten Kohlenhydratreste in den Seitenketten stehen<sup>[26,27]</sup>. Jedoch ist auch hier je nach Art der Polymerisationsbedingungen eine umfangreiche Schutzgruppenchemie nötig, und Anwendungen der Polymere sind bisher nicht bekannt.

## 2 Industrieller Einsatz von Saccharose – Stand der Technik –

Saccharose, "the royal carbohydrate"<sup>[28]</sup>, ist die am besten verfügbare, jährlich nachwachsende, niedermolekulare organische Verbindung und dies zu einem Preis, in dem üblicherweise organische Chemie industriell betrieben wird. Aufgrund ihrer Reinheit und Verträglichkeit sowie der hydrophilen Eigenschaft und chiralen Information ist sie nicht nur als Lebensmittel hervorragend, sondern eignet sich vielmehr auch als Biomaterial mit industriellem Anwendungspotenzial in der chemischen und pharmazeutischen Industrie.

Bereits in den 60er Jahren begannen Bestrebungen der Zuckerindustrie, Saccharose im *Non-Food-Bereich*<sup>[29,30]</sup> einzusetzen und damit den Einsatz nachwachsender Rohstoffe zu fördern. Aufgrund dieser Bemühungen ist eine große Anzahl von Einsatzmöglichkeiten für die Saccharose im industriellen Bereich entwickelt worden<sup>[31,32]</sup>.

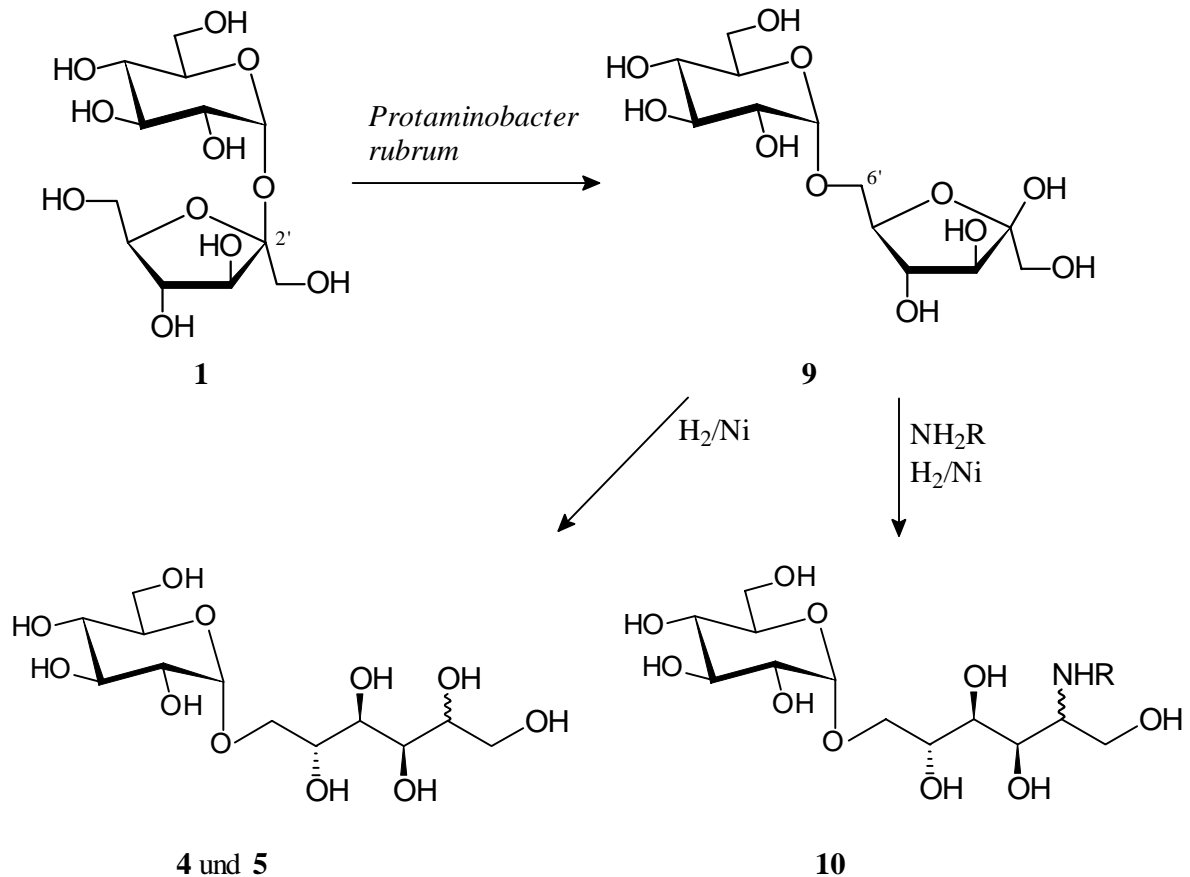
Unterschieden wird hierbei nach

- direkter Verwendungsmöglichkeit ohne Derivatisierung
- Saccharose-Folgeprodukten durch Abbau des Kohlenhydratgerüsts
- Erhalt des Saccharosegerüsts
- metallorganischen Saccharose-Derivaten
- Reaktionen unter Anwendung von Schutzgruppen
- biotechnologischer Verwendung

Durch Spaltung der glycosidischen Bindung sowie durch anschließende oxidative und reduktive Verfahren werden zahlreiche Verbindungen mit interessantem Eigenschaftsprofil, wie Carbonsäuren und Zuckeralkohole erhalten. Insbesondere die platinkatalysierte Oxidation von Saccharose<sup>[33]</sup> sowie anderer niedermolekularer Kohlenhydrate<sup>[34]</sup> nach einem kontinuierlichen Verfahren führt zu Carbonsäuren mit interessantem Eigenschaftsprofil in Bezug auf das Komplexierungsverhalten von Kationen. Ein weiteres Produkt ist das carbonyl- und hydroxylgruppenhaltige Hydroxymethylfurfural (HMF), welches durch dreifache Wasserabspaltung aus wässrigen Fructose-Lösungen gewonnen wird und eine Schlüsselsubstanz zwischen Kohlenhydrat- und Petrochemie darstellt<sup>[35-37]</sup>.

Ether und Ester der Saccharose erfüllen je nach ihrem Substitutionsgrad in den unterschiedlichsten Anwendungen ihren Zweck. Beispielsweise werden Octafettsäureester der Saccharose<sup>[38,39]</sup> als diätische Fettersatzstoffe (Olestra<sup>®</sup>)<sup>[40,41]</sup>, deren Partialester als Tenside in der Lebensmitteltechnologie und in der Kosmetik eingesetzt. Ebenso werden Partialester, deren Jahreserzeugung 1983 bereits auf 8000 t geschätzt wurde<sup>[32]</sup>, für pharmazeutische Produkte verwendet.

Die biotechnologische Verwendung von Saccharose eröffnet neben dem Einsatz als Nährmedium in biotechnologischen Prozessen, die Möglichkeit zur selektiven Modifikation des Kohlenhydratgerüsts, woraus Zwischenprodukte für die weitere Anwendung chemisch-technischer Synthesewege anwendungsnaher Produkte gewonnen werden<sup>[42,43]</sup>. Insbesondere die enzymatische  $O^{2'} \rightarrow O^{6'}$ -Transglucosylierung der Saccharose mittels *Protaminobacter rubrum* zu Isomaltulose (**9**)<sup>[44-47]</sup> und die anschließende metallkatalysierte Hydrierung zu den epimeren Disaccharidalkoholen D-Glucopyranosyl- $\alpha(1 \rightarrow 1)$ -D-mannitol (**4**) und D-Glucopyranosyl- $\alpha(1 \rightarrow 6)$ -D-glucitol<sup>[48,49]</sup> (**5**) zeigt die Relevanz solcher Methodenkombinationen.



Neben der lebensmitteltechnischen Anwendung als niederkalorischer Süßstoff (Isomalt<sup>®</sup>) sind industriell interessante Folgeprodukte oberflächenaktive Agenzien<sup>[50]</sup> und polymerisationsfähige Acrylamido-Disaccharide<sup>[51]</sup>, die nach reduktiver Aminierung zum Isomaltamin<sup>[52]</sup> **10** durch weitere Derivatisierung gewonnen werden. Eine weitere Anwendung ist die enzymatische Spaltung der Saccharose mittels Invertase zu D-Glucose und D-Fructose<sup>[53]</sup> und die anschließende Isomerisierung zum "High-fructose-syrup",<sup>[54]</sup> der als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Hydroxymethylfurfural<sup>[37,55]</sup> dient. Die Synthese verschiedener Oligosaccharide kann durch die Übertragung von Glucosyl- oder Fructosylresten aus der Saccharose auf andere Akzeptoren mit Hilfe der Enzyme Dextranucrase bzw. Fructosyltransferase erfolgen<sup>[56]</sup>. Dabei entstehen sogenannte Dextrane bzw. Fructooligosaccharide, die wiederum für chemische Derivatisierungen zur Verfügung stehen. Die enzymatische Oxidation der Saccharose mittels *Agrobacterium tumefaciens* liefert regioselektiv 3-Ketosaccharose<sup>[56-58]</sup>, ein Produkt, das den Zugang zu einer Reihe an C-3 modifizierter Saccharosen<sup>[59,60]</sup> eröffnet. Die regioselektive Transacylierung mit dem Enzym Subtilisin führt zu 1'-O-Acyl-Saccharosen<sup>[61,62]</sup>. Die drei letztgenannten Derivatisierungen finden bisher jedoch noch keine technische Anwendung.

### 3 Selektivität und Reaktivität niedermolekularer Kohlenhydrate

#### 3.1 Einstiegsreaktionen

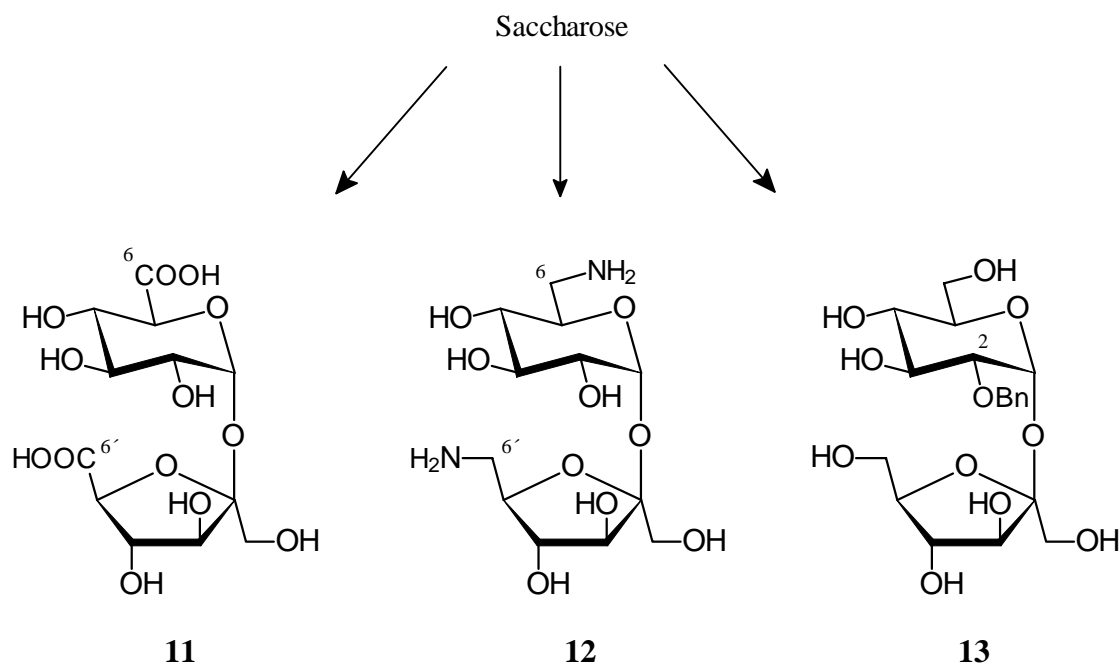
Die großtechnische Nutzung von niedermolekularen Kohlenhydraten, insbesondere der Saccharose, als Biomaterial, d.h. Bulk-Chemikalie und nicht als Lebensmittel, für die chemische Industrie ist problematisch, da sie gegenüber petrochemischen Rohstoffen eine Reihe von Nachteilen besitzen. Speziell das Struktur-Eigenschaftsbild der Saccharose zeigt eine Überfunktionalisierung des Moleküls mit acht nahezu gleichartigen und chemisch schwierig zu differenzierenden Hydroxylgruppen sowie eine säurelabile glycosydische Bindung, aufgrund derer saure Reaktionsbedingungen vermieden werden müssen, wenn die Disaccharidstruktur erhalten werden soll. Wichtige funktionelle Gruppen, wie Carbonyl- und Doppelbindungsfunktionen, an denen eine breite Folgechemie mit selektiven Reaktionen entwickelt werden kann, fehlen hingegen. Kohlenhydrat-Derivate sind vor allem dann für die Industrie interessant, wenn die biologisch vorgebildete Molekülstruktur und chirale Information, d.h. die biologische und optische Aktivität, vollständig erhalten bleibt oder die Verbindungen ökonomische, ökologische und anwendungstechnische Vorteile gegenüber herkömmlichen Produkten aufweisen. Dabei sind die hohe Hydrophilie, die biologische Abbaubarkeit, die benetzenden Eigenschaften sowie die gute Verträglichkeit dieser Verbindungen zu nennen.

Voraussetzung für den Einsatz von niedermolekularen Kohlenhydrat-Derivaten beispielsweise als Monomere zur Herstellung von Kunststoffprodukten, ist die Entwicklung möglichst schutzgruppenfreier, hochregioselektiver Einstiegsreaktionen, die chemisch einheitliche Produkte ermöglichen. Diese Modifizierungen sollten zudem praktikabel für eine Umsetzung in den Großmaßstab sein, so dass die Produkte konkurrenzfähig gegenüber rein synthetischen Substanzen werden.

Aus der allgemeinen Reaktivitätsabstufung der Hydroxylgruppen für Kohlenhydrate lassen sich viele Umsetzungen bereits voraussagen. So werden primäre gegenüber sekundären OH-Gruppen bevorzugt alkyliert, acyliert, oxidiert und gegen Halogene ausgetauscht; die hierbei erzielbaren Regioselektivitäten sind jedoch nur bedingt als Einstiegsreaktionen nutzbar. Für den Fall der Saccharose sind in den letzten zwölf Jahren dennoch eine Reihe chemisch selektiv funktionalisierter Derivate ohne eine

umfangreiche Schutzgruppenchemie dargestellt worden<sup>[57-62]</sup>. Aufgrund der bekannten Reaktivitätsabstufung der acht Hydroxylgruppen von 6-OH > 6'-OH ≥ 1'-OH >> sek. OH<sup>[63]</sup> können die Reaktionen nach primären und sekundären Derivatisierungen unterschieden werden.

So sind durch Tieftemperaturacetylierung<sup>[64]</sup> bzw. Umsetzung mit dem sterisch anspruchsvollen Mitsunobu-Reagenz<sup>[65]</sup> die entsprechenden (Fettsäure-)Monoester zugänglich. Langkettige Ester in der 6'-Position werden durch Reaktion mit milden heterocyclischen Acylierungsreagenzien<sup>[66]</sup> erhalten. Ebenso liefert die Silylierung mit dem sterisch gehinderten *t*-Butyldiphenylsilylchlorid (*t*-BDPS-Chlorid) den 6'-Silylether in 49proz. Ausbeute<sup>[67]</sup>. Durch die Sauerstoffoxidation der Saccharose am Platin-Katalysator werden neben den drei Mono- auch die drei Dicarbonsäuren sowie die Tricarbonsäure im Gemisch erhalten<sup>[33,68,69]</sup>. Durch eine kontinuierliche Reaktionsführung und Abtrennung der entstandenen Produkte nach einem von der Firma Südzucker entwickeltem Verfahren<sup>[70]</sup> können die 6-, 6'- und 1'-Saccharosemonocarbonsäuren im Verhältnis 9 : 9 : 1 mit einer Selektivität von 95 % erhalten werden. Ebenfalls ist die Saccharose-6,6'-dicarbonsäure (**11**) mit dem gleichen Verfahren durch veränderte Reaktionsbedingungen zugänglich<sup>[71]</sup>. Das Saccharose-6,6'-diamin (**12**) ist via Austausch der 6-OH und 6'-OH gegen Chlor bzw. Brom durch Umsetzung der Saccharose mit Triphenylphosphin/Tetrachlorkohlenstoff<sup>[72,73]</sup> oder Tetrabromkohlenstoff<sup>[74]</sup> in Pyridin und anschließender Azidolyse<sup>[73]</sup> und Hydrierung<sup>[75-77]</sup> synthetisierbar.



Die selektive Derivatisierung einer der fünf sekundären Hydroxylgruppen ohne aufwendige Schutzgruppenchemie ist weitaus problematischer, da die Reaktivitätsunterschiede nur minimal sind. Neben enzymatischen Einstiegsreaktionen (siehe Kapitel 2) sind basen-<sup>[78]</sup> und elektrochemisch<sup>[79]</sup> induzierte Alkylierungen sowie Veresterungen mit heterocyclischen Acylierungsreagenzien<sup>[80,81]</sup> bekannt. Besonders effizient ist die selektive 2-*O*-Benzylierung<sup>[82]</sup> (**13**), die durch weitere Schutzgruppenchemie eine Reihe Saccharose-derivierter Synthesebausteine<sup>[83]</sup> zugänglich macht.

Die Entwicklung selektiver Einstiegsreaktionen und Ausnutzung der Reaktivitätsabstufungen der Hydroxylgruppen anderer niedermolekularer Kohlenhydrate und Saccharidalkohole, wie D-Glucitol / D-Mannitol, D-Glucopyranosyl- $\alpha(1\rightarrow1)$ -D-mannitol und D-Glucopyranosyl- $\alpha(1\rightarrow6)$ -D-glucitol sowie Maltose<sup>[84]</sup> ist dagegen nur wenig bekannt.

Die Reaktivitätsabstufungen der Hydroxylgruppen der Saccharose unter basischen Bedingungen können mit Hilfe von Kraftfeldberechnungen<sup>[85,86]</sup>, die die Vorzugskonformere liefern, und den aus den Atomladungen abgeleiteten, molekularen elektrostatischen Potenzialen (MEP)<sup>[87]</sup> auf der Kontaktoberfläche<sup>[88]</sup> dieser Strukturen erklärt werden<sup>[89,90]</sup>. Die zunächst für den Vakuum-Fall berechneten Vorzugskonformationen der Saccharose stimmen in ihren Geometrien mit den in polaren, aprotischen Lösungsmitteln gefundenen Strukturen überein.

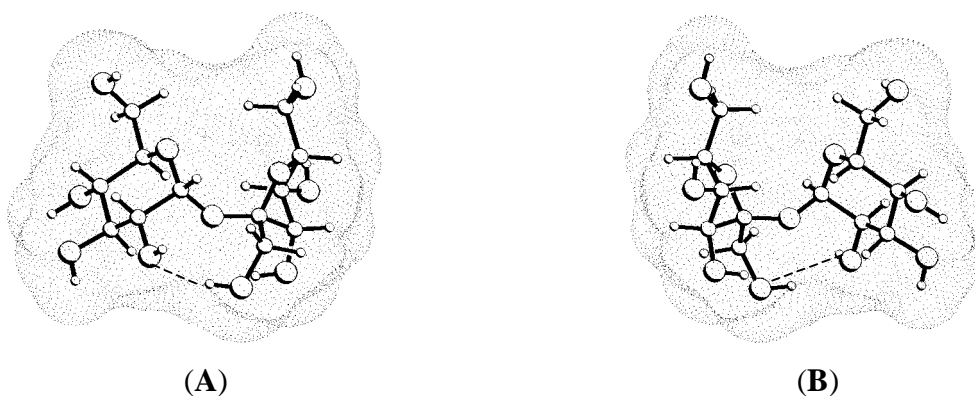


Abb. 1: Kugel-Stab-Modelle der durch Kraftfeldberechnungen gefundenen Saccharose-Vorzugskonformerer (A) und (B). Zur Verdeutlichung sind die Kontaktoberflächen der für Lösungsmittelmoleküle zugänglichen Oberflächenregionen dargestellt<sup>[89,90]</sup>.

Durch SIMPLE  $^1\text{H}$  NMR-Messungen in Dimethylsulfoxid<sup>[91]</sup> wurde das Vorliegen der in Abb. 2 dargestellten Formen (A) und (B) nachgewiesen, die das gefundene hohe positive Potenzial im Bereich des 2-OH-Protons erklären.

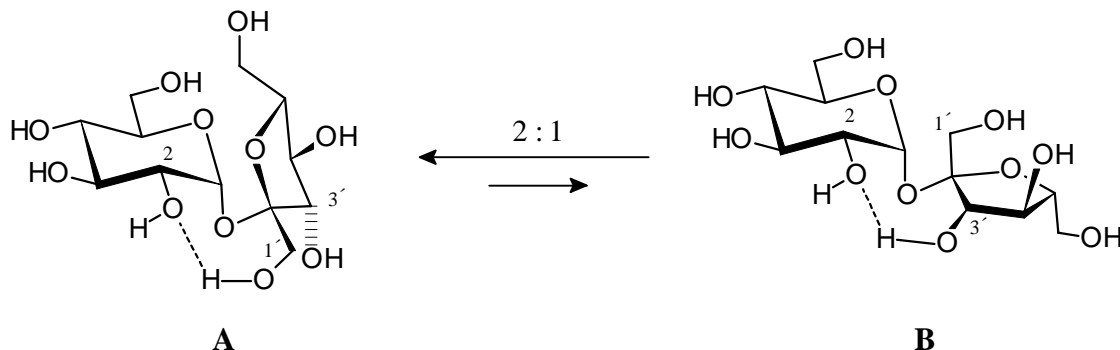
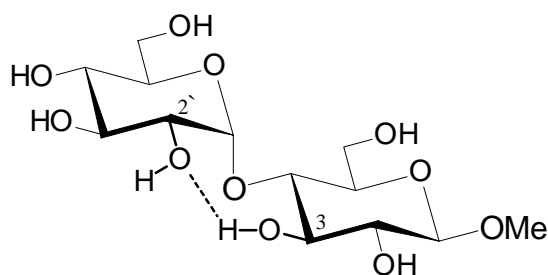


Abb. 2: Molekulare Geometrien, der durch Kraftfeldberechnungen und durch SIMPLE  $^1\text{H}$  NMR-Messungen in Dimethylsulfoxid<sup>[91]</sup> bestimmte Vorzugskonformationen der Saccharose.

Aufgrund der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen 2-O ... HO-1' und 2-O ... HO-3' wird die Akzeptorfunktion der 2-OH-Gruppe deutlich, so dass dieses Proton das acideste aller acht Saccharose-Hydroxylgruppen sein sollte. Unter basischen Bedingungen wird diese Hydroxylgruppe als erstes deprotoniert, was durch zahlreiche experimentelle Befunde<sup>[78-82]</sup> und semiempirische Berechnungen<sup>[91]</sup> bestätigt wird.

Die Konformation (A) stimmt weitestgehend mit der Röntgenstruktur der Saccharose<sup>[92]</sup> überein, die zusätzlich eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Positionen 5-O und HO-6' aufweist.

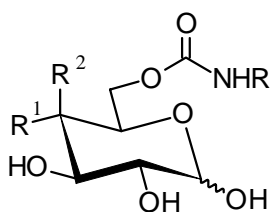
Eine vergleichbare Beobachtung kann für Methyl- $\beta$ -maltosid (**14**) gegeben werden. Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[93]</sup> sowie die Konformationsanalyse<sup>[94]</sup> und NMR-spektroskopische<sup>[95,96]</sup> Untersuchungen zeigen eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen den Positionen 2'-O und HO-3, so dass hier ebenfalls die Bildung eines Monoanions der 2'-OH-Gruppe unter basischen Reaktionsbedingungen angenommen werden kann und selektive Reaktionen möglich sind.





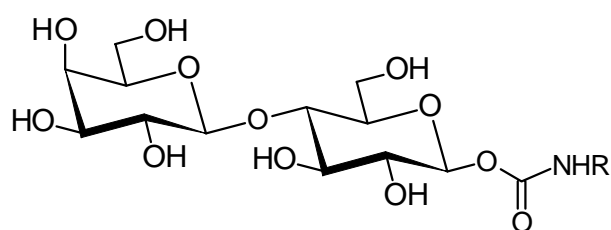
### 3.2 Urethanbildung mit Sacchariden und Saccharid-Derivaten

Die Erarbeitung von Synthesebedingungen zur Herstellung von Urethan- bzw. Polyurethan-Verbindungen ausgehend von Isocyanaten und Kohlenhydraten sind in der Literatur bisher nur unzureichend beschrieben. Im Hinblick auf den Einsatz von Kohlenhydraten als echte Polyol-Komponente für Polyurethane sind Untersuchungen hierzu jedoch unabdingbar, da aufgrund der Überfunktionalisierung der Kohlenhydrate die Reaktionsführung eine Gelbildung durch übermäßige Quervernetzung verhindern muss. Schutzgruppen sind aus technischer und ökonomischer Sicht hierbei unerwünscht. Arbeiten über die Addition von Alkylmonoisocyanaten an D-Glucose, D-Galactose und Methyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid von Plusquellec et al.<sup>[97]</sup> zeigen, dass die Monosaccharide in Pyridin bei moderaten Reaktionsbedingungen in guten Ausbeuten von 50 – 92 % ausschließlich an der primären Hydroxylgruppe angegriffen werden wobei aus den freien Zuckern die Verbindungen **15** und **16** entstehen. Eine geringe sterische Hinderung der primären Hydroxylgruppe wie im Fall der D-Galactose durch die axial-ständige Hydroxylgruppe an C-4 führt zu verminderten Ausbeuten von 34 %. Untersuchungen am Disaccharid Lactose zeigen dagegen, dass bei einer geringen sterischen Hinderung der primären Hydroxylgruppen die Addition der aliphatischen Isocyanate in dieser Position unterbleibt: unter gleichen Reaktionsbedingungen werden Alkylisocyanate ausschließlich am anomeren Zentrum zur 1-O-(N-Alkylcarbamoyle)- $\beta$ -lactose (**17**) addiert<sup>[98]</sup>.



**15**  $R^1 = \text{OH}, R^2 = \text{H}$

**16**  $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{OH}$



**17**

Spätere Untersuchungen<sup>[80]</sup> zur Umsetzung von ungeschützter Saccharose mit langkettigen, aliphatischen Monoisocyanaten ( $C_7$  und  $C_{11}$ ) in DMF zeigen in Abhängigkeit vom Katalysator hohe Regioselektivitäten insbesondere an der 2-OH-Gruppe der Saccharose. Hierbei führt die selektive Deprotonierung mit den Basen DBU,

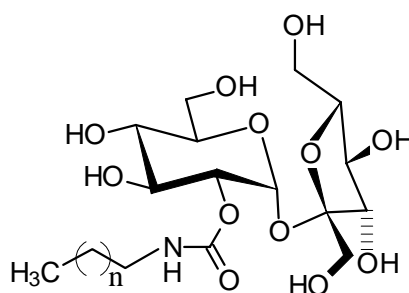
DABCO, 1,8-Bis-(dimethylamino)-naphthalin und insbesondere mit Triethylamin oder trockenem Cäsiumfluorid nach 6 – 22 h bei RT bzw. bis zu 95 °C zu Ausbeuten von 30 – 50 % an 2-*O*-(*N*-Alkylcarbamoyl)-saccharosen.

In Tab. 3 sind die Ergebnisse der Synthese bei entsprechenden Reaktionsbedingungen dargestellt. Die Identifizierung und Charakterisierung von Nebenprodukten erfolgte bei diesen Untersuchungen nicht.

Tab. 3: Synthese aliphatischer 2-*O*-(*N*-Alkylcarbamoyl)-saccharosen nach Plusquellec et al.<sup>[97]</sup>

Reagenz	Reaktionsbedingungen			Ausbeuten [%]
	Base	RZ [h]	RT [°C]	2- <i>O</i> -( <i>N</i> -Alkylcarbamoyl)- saccharosen
Undecylisocyanat	DBU	22	RT	<b>18:</b> 30
Undecylisocyanat	DABCO	8.5	RT	<b>18:</b> 33
Undecylisocyanat	1,8-Bis-(dimethyl- amino)-naphthalin	6	95	<b>18:</b> 35
Undecylisocyanat	Trockenes CsF	20	RT	<b>18:</b> 42
Undecylisocyanat	NEt <sub>3</sub>	8	95	<b>18:</b> 52
Heptylisocyanat	NEt <sub>3</sub>	8	95	<b>19:</b> 50

<sup>a</sup> Protonenschwamm: 1,8-Bis-(dimethylamino)-naphthalin



**18:** n = 5

**19:** n = 9

Von der Arbeitsgruppe um Kurita wurden Polyurethane und Polyharnstoffurethane auf der Basis von Cellobiose<sup>[99-101]</sup>, α,α'-Trehalose<sup>[102]</sup> und D-Glucosamin in der

Hauptkette<sup>[103,104]</sup> mit aliphatischen und aromatischen Diisocyanaten in polaren, aprotischen Lösungsmitteln wie DMSO, DMAc, NMP und HMPT hergestellt und auf ihre physikalischen Eigenschaften wie Thermostabilität, Löslichkeit, Reaktivität gegenüber Acetylierungen, Wasserabsorption und Kristallinität untersucht. Ziel der Arbeiten war es einen Vergleich bzgl. der Charakteristika der synthetischen Polymere mit den korrespondierenden Polysacchariden herauszuarbeiten. Die Umsetzungen der Disaccharide erfolgten ohne Katalysatorzusätze bei 17 °C über 24 h. Höhere Temperaturen sowie basische Katalysatoren führten zur Gelbildung durch Quervernetzung, da unter diesen Bedingungen auch die sekundären Hydroxylgruppen für die Urethanbildung gegenüber den Isocyanaten reaktiv wurden. Eine strukturelle Aufklärung der wasserlöslichen Polymere hinsichtlich der Verknüpfungspunkte an den Kohlenhydraten mittels NMR-Spektroskopie und der Beweis, dass nur primäre Hydroxylgruppen zur Polyaddition beitragen konnte nicht erbracht werden. Saccharose sowie weitere Kohlenhydrate wurden von Kurita et al. nicht in diese Untersuchungen einbezogen; ebenso wurden keine anwendungstechnischen Experimente durchgeführt.

Vergleichbare Untersuchungen mit Saccharose in der Hauptkette eines Polyurethans wurden hingegen von Jhurry und Deffieux durchgeführt<sup>[105]</sup>. Hierbei zeigte sich, dass bei äquimolaren Mengen von 1,4-Phenylendiisocyanat und Saccharose eine Gelbildung eintritt, die hauptsächlich auf das Vorhandensein der drei primären Hydroxylgruppen zurückgeführt wurde. Das maximal einsetzbare Verhältnis von Diisocyanat zu Saccharose wurde zu 0.98 bestimmt. Das reaktionsträgere und flexiblere Hexamethylen-1,6-diisocyanat führte dagegen bei äquimolaren Einsatzmengen aufgrund von Nebenreaktionen, d.h. intramolekularen Verknüpfungen, nicht zur Gelbildung, was durch eine bimodale Verteilung des Gelpermeationschromatogramms bewiesen wurde. Die Vermutung, dass nur die primären Hydroxylgruppen in 6- und 6'-Position der Saccharose an der Reaktion mit Isocyanaten teilnehmen, wurde durch die Polyaddition von 6,6'-Dichlorsaccharose mit Hexamethylen-1,6-diisocyanat widerlegt. Durch den Austausch der Hydroxylgruppen gegen Chlorsubstituenten standen hierbei diese Positionen nicht für die Polyaddition zur Verfügung, und dennoch wurde, obwohl nur eine primäre Hydroxylgruppe in 1'-Position im Kohlenhydratgerüst vorhanden war, ein Polyadditions-Produkt erhalten, was belegt, dass unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen ebenfalls sekundäre Hydroxylgruppen an der Reaktion teilnehmen. Die so erhaltenen Polyadditions-Produkte sind stark verzweigt.

Unverzweigte, ebenfalls auf Kohlenhydratbasis hergestellte Polyurethane lassen sich durch Lösungspolymerisation der Diole 1:4,3:6-Dianhydro-D-glucitol bzw. -mannitol sowie 3,6-Anhydrogluconsäure-1,4-lacton mit verschiedenen Diisocyanaten in quantitativen Ausbeuten herstellen<sup>[101]</sup>. In der ersten Stufe sind hierbei die starren Diole durch Dehydratisierung der entsprechenden Kohlenhydratbausteine in Gegenwart saurer Katalysatoren erhältlich<sup>[106]</sup>. Die in der zweiten Stufe aus diesen Diolen erhaltenen Polyurethane können in den gleichen Applikationen wie konventionelle Polyurethane eingesetzt werden<sup>[107]</sup>.

## 4 Einsatz nachwachsender Rohstoffe für Polyurethane

Polyurethane sind eine Gruppe von Polymerwerkstoffen sehr unterschiedlicher Zusammensetzung mit vielfältigem Eigenschaftsbild, die vor allem im Bereich der Bau- und Autoindustrie aber auch für Spezialaufgaben in der Technik eingesetzt werden. Sie werden unterteilt in Duroplaste, Elastomere, thermoplastisch verarbeitbare Elastomere sowie in die entsprechenden Schaumstoffe<sup>[108]</sup>.

### 4.1 Grundlagen der Polyurethan-Herstellung

Die Reaktion eines Alkohols mit einem Isocyanat ist eine einfache Addition unter gleichzeitiger Wasserstoffverschiebung; dabei entsteht eine Urethangruppe, die auch Carbamoylgruppe genannt wird. Diese Reaktion ist seit 1848<sup>[109]</sup> bekannt.



Die Prinzipien der Polymerchemie auf diesem Gebiet wurden 1937 durch Otto Bayer nach Erweiterung der Reaktion auf di- und polyfunktionelle Isocyanate bzw. Hydroxylkomponenten entwickelt<sup>[110]</sup>.

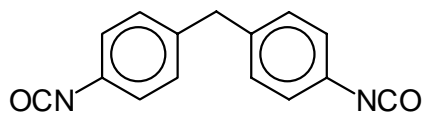
Bei der Herstellung von Polyurethan-Materialien spielen noch weitere Reaktionen eine wichtige Rolle, die durch den gezielten Einsatz von Katalysatoren gesteuert werden<sup>[111]</sup>. Diisocyanate können mit primären und sekundären Aminen oder auch mit Wasser unter Entwicklung von Kohlendioxid zu Polyharnstoffen reagieren bzw. durch Umsetzung mit Dicarbonsäuren Polyamide bilden. Die Urethangruppen in der bereits gebildeten Polymerkette können wiederum mit überschüssigem Isocyanat zu verzweigten

Molekülen führen: Allophanate aus Urethanen, Biuret aus Harnstoffgruppierungen und Acylurethane aus Amiden.

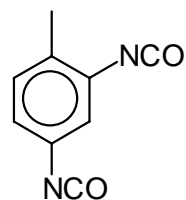
Verschiedene Additionsreaktionen der Isocyanate untereinander können nebeneinander ablaufen, von denen jeweils eine in Abhängigkeit der Wahl des Katalysators bevorzugt abläuft. Dabei entstehen durch Dimerisierung Uretidone, durch Trimerisierung Isocyanurate sowie Carbodiimide und Uretonimine, die insbesondere bei Hartschäumen zur Flammhemmung wichtig sind.

Polyurethane werden allgemein durch Polyaddition von Di- oder Polyisocyanaten, der sog. B-Komponente, mit Verbindungen, die mindestens zwei reaktive Wasserstoffatome enthalten, hergestellt<sup>[110-112]</sup>. Dazu gehören Verbindungen, welche Hydroxyl- oder Aminogruppen enthalten. Dies können Diole oder Diamine, aber auch Polyole oder Polyamine bzw. sonstige hydroxylgruppenhaltige Polymere sein. Diese Verbindungen werden üblicherweise mit Additiven wie Wasser, Katalysatoren, Stabilisatoren, Treibmitteln und/oder Flammschutzmitteln gemischt. Die jeweilige Mischung wird als A- oder allgemein als Polyol-Komponente bezeichnet.

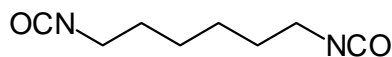
Als Di- bzw. Polyisocyanate<sup>[113]</sup> werden hauptsächlich aromatische und gegenüber Wasser und Hydroxylgruppen reaktive Isocyanate zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt. Hierbei werden insbesondere isomere Gemische von Diphenylmethan-4,4'-**(20)** und Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat (MDI) sowie Toluylen-2,4- **(21)** und Toluylen-2,6-diisocyanat (TDI) bevorzugt, die ebenfalls trifunktionelle Komponenten enthalten und hauptsächlich als polymere Typen in den Handel kommen. Bei aliphatischen Polyisocyanaten finden hauptsächlich Hexamethylen-1,6-diisocyanat **(22)** (HDI) und Isophorondiisocyanat **(23)** (IPDI) Verwendung.



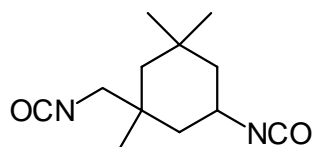
**20**



**21**



**22**



**23**

Polyole für die Polyurethan-Herstellung sind hauptsächlich Polyetherpolyole<sup>[114]</sup> aber auch Polyesterpolyole und andere Oligomere bzw. Polymere mit funktionellen Gruppen (-OH, -SH, -COOH, -NHR) finden ihren Einsatz. Handelsübliche Polyetherpolyole werden durch Addition von Ethylenoxid- bzw. insbesondere Propylenoxid an polyfunktionelle Startermoleküle, z.B. Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Bisphenol A, Glycerin, Pentaerythrit, D-Glucitol, Saccharose, abgebaute Stärke, Wasser, Ethylendiamin, etc., erhalten. Die Polykondensation von Dicarbonsäuren oder deren Anhydride mit di- oder trifunktionellen Polyolen führen zu Polyesterpolyolen<sup>[115]</sup>.

Üblicherweise wird neben dem "One-Shot"-Prozess, bei dem alle Komponenten des Systems, d.h. Polyol, Isocyanat und weitere Zusätze, gleichzeitig miteinander vermischt und zur Reaktion gebracht werden, heute der sogenannte „Präpolymer-Prozess“ bevorzugt. Hierbei wird das Polyol mit einer Isocyanat-Komponente in einer Vorreaktion zu Oligomeren umgesetzt, die dann mit anderen Komponenten des Systems zur eigentlichen Polyurethan-Herstellung eingesetzt werden. Je nach Überschuss des Polyols oder des Isocyanats sind Polyol- bzw. Isocyanatpräpolymere erhältlich. In Abb. 3 ist die Synthese eines Polyol-Präpolymers anhand eines einfachen Beispiels mit einem Diol und einem Diisocyanat dargestellt<sup>[111,116]</sup>.

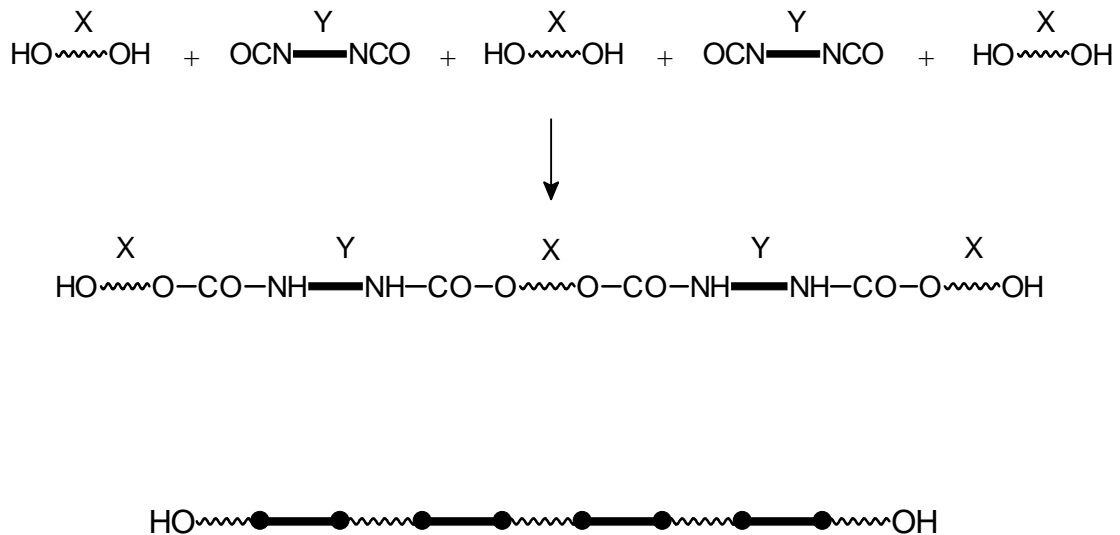


Abb. 3: Zur Bildung von Präpolymeren

Der Vorteil des Präpolymer-Prozesses im Vergleich zum One-Shot-Prozess liegt in der vielfältigen Variation der Polymerkomponenten X und Y, so dass durch die

vorgebildeten Strukturen der Präpolymere die Eigenschaften der Endprodukte gezielt eingestellt werden können<sup>[117]</sup>. Da es sich bei den Präpolymeren meist um viskose Flüssigkeiten (> 250 mPas) handelt, die keine Monomereinheiten von giftigen und leichtflüchtigen Isocyanaten mehr enthalten, ist zudem ein Vorteil der Nicht-Toxizität dieser Produkte gegeben.

#### 4.2 Verwendung von Polyurethan-Kunststoffen

Nach den Kunststoff-Massenprodukten Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC) und Polystyrol (PS) gehören Polyurethane (PUR) mit einem weltweiten Jahresverbrauch von ca. 7.5 Mio t (1998)<sup>[118,119]</sup> zu den wirtschaftlich wichtigsten Spezialkunststoffen. Ihre vielseitige Anwendbarkeit hat dazu geführt, dass kaum ein Bereich des Alltags ohne diese Werkstoffe vorstellbar ist. So kommen Polyurethane als Hart-, Weich- und Halbhartschäume sowie Integralschäume in der Möbel- und Matratzenindustrie, im Transportwesen, im Bauwesen, bei der technischen Dämmung (Schall- und Wärmeisolierung), im Automobilsektor und im Verpackungsbereich zum Einsatz. Darüber hinaus finden sie Anwendung als Anstrichstoffe, Beschichtungen und Ummantelungen, Klebstoffe, Bindemittel und Elastomerfasern<sup>[117]</sup>. Durch spezielle Herstellungsverfahren wie die Reaktions-spritzgusstechnik RIM ("reaction injection molding") werden sehr harte Werkstoffe mit geringem Gewicht für Computergehäuse und Automobilteile erhalten.

Je nach den strukturellen Eigenschaften der Edukte entstehen hierbei lineare, verzweigte oder vernetzte Produkte (Abb. 4).

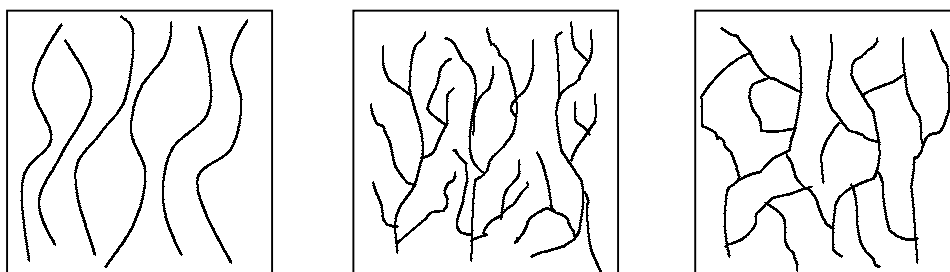


Abb. 4: Lineare, verzweigte und vernetzte Strukturen von Polyurethanen.

Hauptsächlich Diole und Polyole stellen die variablen Komponenten von PUR-Rohstoffen dar und beeinflussen durch den Aufbau des Polymergerüsts, der relativen

molekularen Masse und der Anzahl der Hydroxylgruppen, festgelegt durch die Funktionalität des Startermoleküls, das Eigenschaftsbild der Produkte (Abb. 5). Die größte Bedeutung haben auf dem Gebiet der Polyole die Polyetherpolyole, die durch Addition von Epoxiden, insbesondere Propylenoxid, an di- bzw. polyfunktionelle Startermoleküle hergestellt werden<sup>[114,121-124]</sup>.

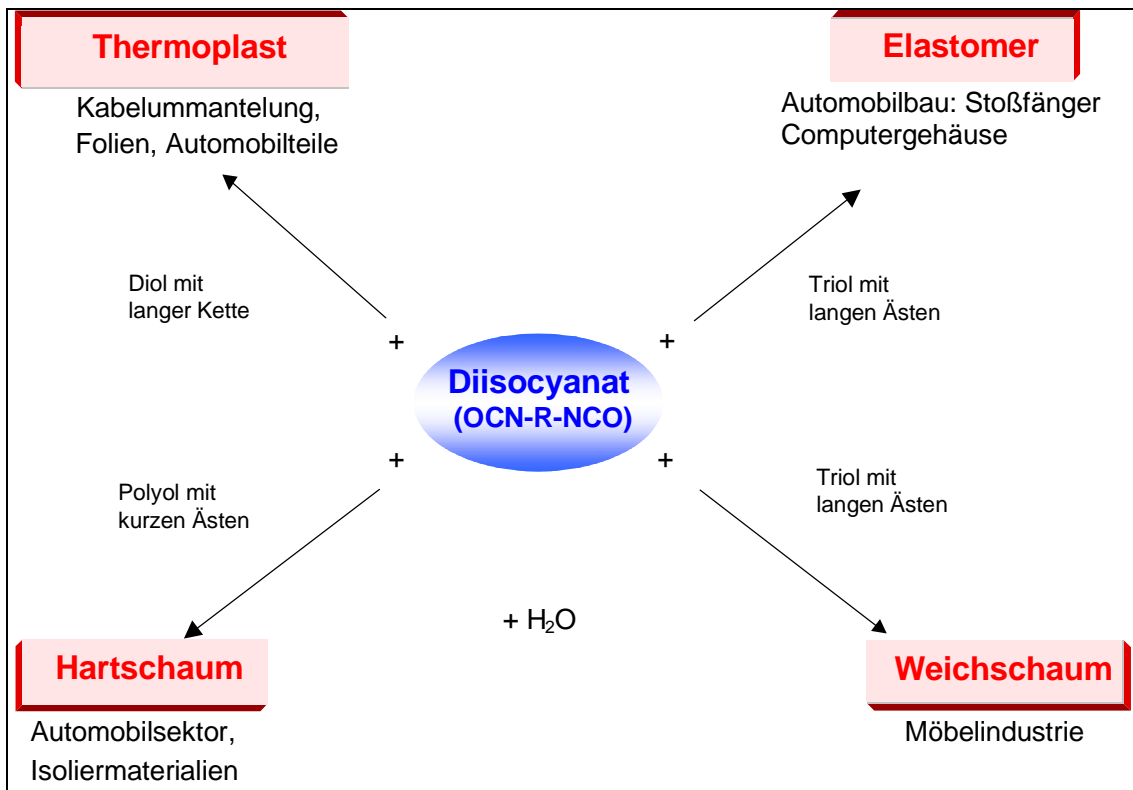


Abb. 5: Einsatzgebiete von Polyurethanen.

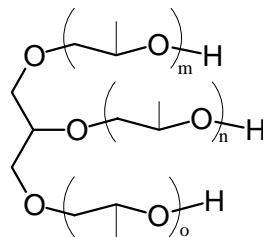
### 4.3 Bedeutung von Kohlenhydraten für die Polyurethan-Herstellung

Neben den auf petrochemischer Basis hergestellten Ausgangsmaterialien für die Polyurethanchemie spielen Produkte auf der Basis nachwachsender Rohstoffe aufgrund ihrer guten biologischen Abbaubarkeit eine immer größer werdende Bedeutung<sup>[120]</sup>, da die Produkte nach ihrer Endverwendung größtenteils entsorgt werden müssen<sup>[18]</sup>. Eine Möglichkeit zur Schonung fossiler Ressourcen liegt in der partiellen bzw. vollständigen Substitution mineralischer Ausgangsstoffe für die Polyurethan-Herstellung durch nachwachsende Rohstoffe.



Nachwachsende Rohstoffe werden in Polyurethanen aus verschiedenen Gründen und in unterschiedlichen Variationen eingesetzt. Bei Kohlenhydraten werden insbesondere die Polyhydroxy-Charakteristika, d.h. die hohe Funktionalität und damit die starke Vernetzung, die zur Stabilität von Polyurethanen beiträgt, ausgenutzt<sup>[18,125,126]</sup>. Die gute Verfügbarkeit sowie niedrige Preise sind neben der flammhemmenden Wirkung<sup>[127]</sup> weitere Argumente für den Einsatz nachwachsender Rohstoffe. Die Eignung von natürlich vorkommenden Fettsäureestern<sup>[123,124,128-130]</sup>, Lignin<sup>[123]</sup>, Polysacchariden<sup>[122]</sup> und Chitin als Rohstoffbasis wurde bereits untersucht.

Seit ca. 25 Jahren werden Polyetherpolyole auf Ethylen- und Propylenoxidbasis mit Glycerin (40 %), D-Glucitol (20 %) oder Saccharose (40 %) als Startermoleküle industriell hergestellt, wobei zur Herstellung dieser Verbindungen 80.000 – 100.000 t/a nachwachsende Rohstoffe eingesetzt werden<sup>[119]</sup>. Bei einer Gesamtjahresproduktion von 6 Mio. t Polyurethanen (1991) entspricht dies jedoch nur 1.3 %. Abgebaute Stärken<sup>[131,132]</sup> und Cyclodextrine<sup>[133]</sup> werden ebenfalls als Startermoleküle für die Polyolherstellung eingesetzt und führen zu Nischenprodukten mit Spezialanwendungen.



Polyetherpolyol auf Glycerinbasis

Die Verwendung von Kohlenhydraten nicht nur als Initiator, sondern als echte Polyol-Komponente wurde in den vergangenen Jahren verstärkt untersucht<sup>[134]</sup>. Es ist bekannt, dass durch den Einbau von Stärke in das System Polyurethane mit verbesserten Eigenschaften, insbesondere betreffend der Härte und der Entflammbarkeit, erhältlich sind<sup>[135-137]</sup>. Problematisch ist jedoch, dass sich unmodifizierte Stärken<sup>[138]</sup> bzw. wässrige Kohlenhydratlösungen<sup>[139]</sup> nur schlecht verarbeiten lassen und aufgrund des hohen Wassergehalts von 10-16 % nur zellige Polyurethane erhalten werden können. Ein weiterer Nachteil nativer Stärken und Saccharose ist die schlechte Verträglichkeit mit anderen Komponenten der Polyurethan-Formulierungen bzgl. der Mischbarkeit sowie der starke Anstieg der Viskosität der Polyol-Komponente durch unlösliche Partikel<sup>[139]</sup>. Außerdem stehen die als Feststoff vorliegenden Kohlenhydrate bei der Polyurethan-Reaktion hauptsächlich als Füllstoff und nicht als uneingeschränkter Reaktionspartner der Isocyanatgruppen zur Verfügung, so dass der chemische Einbau in die Polyurethan-Matrix nur unvollständig ist<sup>[132,140,141]</sup>. Solche und andere Füllstoffe wie Kaolin, Kreide,

etc. beeinflussen jedoch die Eigenschaften der resultierenden Materialien nachhaltig. Ein neueres Verfahren ist der partielle Ersatz einer Polyol-Komponente bzw. von toxischen Flammschutzmittel durch sehr feinverteilten Puderzucker in Anteilen bis zu 40 % zur Flammschutzverbesserung und Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften der Endprodukte<sup>[142]</sup>. Der verbesserte Einbau der Saccharose in die Polyurethan-Matrix wird hierbei durch die große Oberfläche der Partikel ( $\varnothing < 30 \mu\text{m}$ ) gefördert.

Um die Löslichkeit, Verträglichkeit und Reaktivität der Kohlenhydrate für den Einsatz in Polyurethan-Systemen zu erhöhen, werden diese derivatisiert<sup>[143,144]</sup> bzw. in Präpolymermischungen eingebracht. Dabei werden Kohlenhydrate wie Saccharose als solche<sup>[145]</sup> bzw. mit Ethylenglycol<sup>[146]</sup> mit Ethylen- oder Propylenoxid polyalkoxyliert<sup>[145]</sup> und als Polyolersatz für Polyether- und Polyesterpolyole auf Erdölbasis eingesetzt. Weiterhin sind Synthesen zur Herstellung von Isocyanat-Präpolymer-Mischungen bekannt, wobei Diisocyanate und teilweise abgebaute Stärke bzw. Mono- und Disaccharide sowie Polyole miteinander umgesetzt werden. Diese Präpolymere werden anschließend für die Herstellung von Polyurethanen verwendet<sup>[147-149]</sup>. Neben solchen auf Kohlenhydraten basierende Polyetherpolyole werden auch Polyester auf Basis von Stärken und Polysacchariden in Polyurethan-Mischungen eingebracht<sup>[150]</sup>. Probleme bereiten die zur Herstellung der Polyester benötigten hohen Temperaturen, welche Spaltungsreaktionen, Isomerisierungen und Oxidationsreaktionen in der Stärke verursachen<sup>[151]</sup>.

Die in der Literatur bekannten Isocyanat-Komponenten auf der Basis nachwachsender Rohstoffe sind die MDI-Analoga ausgehend von Furfural sowie das Lysin-ethylesterdiisocyanat (LDI)<sup>[152]</sup>, welches durch Fermentation der dreibasigen Lysinsäure aus Melasse und anschließender Veresterung und Umsetzung mit Phosgen hergestellt wird<sup>[153]</sup>. Als Füll- und Verbundmaterialien werden Naturfasern wie Flachs, Jute, Sisal und Hanf eingesetzt.

Die Entwicklung von Kohlenhydrat-Isocyanat-Präpolymeren begann bereits Ende der 70er Jahre. Es handelt sich um kurzkettenartige Oligomere mit Kohlenhydratkomponenten in der Hauptkette und Hydroxylendgruppen, die für die Isocyanat-Polyaddition zur Verfügung stehen. Untersuchungen zur Herstellung dieser Polymere im großtechnischen Maßstab bzw. zum Einsatz dieser Verbindungen als Präpolymere auf dem Sektor der Polyurethanchemie haben bisher noch nicht stattgefunden.

## 5 Problemstellung

Der Anteil nachwachsende Rohstoffe in der Produktion von Polyurethanen – jährlich ca. 7.5 Mio t/a – beläuft sich auf lediglich 3 %, d.h. hier steht ein erhebliches, noch ungenutztes Potenzial zur Verfügung. Um diesen Anteil zu erhöhen und kommerzielle, auf Erdölbasis hergestellte Ausgangsstoffe in stärkerem Maße zu substituieren, ist es nötig, neuartige Präpolymere durch Modifizierung von Kohlenhydraten zu synthetisieren, die die Eigenschaften herkömmlicher Polyole sowie die der Endprodukte verbessern.

Regioselektive Untersuchungen der Urethanreaktion an Zuckern und Zuckerderivaten sind im Vergleich zu Acylierungen mit Carbonsäurederivaten und Alkylierungen als einfache Einstiegsreaktionen bislang nur unzufriedenstellend untersucht worden. Für die Durchführung präparativ tragfähiger Ansätze und struktureller Interpretationen von Polymereigenschaften mit Kohlenhydratbausteinen, die auf Polyurethanbasis beruhen, sind regioselektive Betrachtungen jedoch unabdingbar.

Die vorliegende Arbeit hat vor diesem Hintergrund daher folgende Zielsetzung:

- Untersuchung der Reaktivität und des Regioselektivitätsverhalten der Urethanreaktion gegenüber Saccharose, D-Glucitol und dem Disaccharidalkohol-Gemisch D-Glucopyranosyl- $\alpha(1\rightarrow1)$ -D-mannitol und D-Glucopyranosyl- $\alpha(1\rightarrow6)$ -D-glucitol mit dem Ziel der Polyaddition der Komponenten.
- Erarbeitung von Reaktionsbedingungen zur Herstellung neuartiger Präpolymere auf Basis von Mono- und Disacchariden sowie Diisocyanaten für die Polyurethan-Synthese sowie deren Charakterisierung. Im Hinblick auf eine technische Realisierbarkeit sollten die Modifizierungen in Komponenten der Polyurethan-Rohstoff-Formulierung, wie z.B. herkömmliche Flammschutzmittel, durchgeführt werden.
- Umsetzung der neuartigen Präpolymere in Polyurethan-Endprodukte und Prüfung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften der Materialien unter industriell relevanten Bedingungen.
- Planung einer verfahrenstechnischen Anlage zur Herstellung von Präpolymeren aus Sacchariden und Diisocyanaten.