

### **III. EXPERIMENTE**

### Allgemeine Vorbemerkungen

Die **Schmelzpunkte** wurden mit einem Büchi SMP-20 Tauchgerät bestimmt und sind unkorrigiert.

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

Die  **$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren** wurden mit den Spektrometern AC-300 oder ARX-300 der Fa. Bruker bei 300 MHz bzw. 75.5 MHz am Institut für Organische Chemie der TU Darmstadt aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebungen erfolgt in ppm ( $\delta$ -Skala) mit Tetramethylsilan (TMS) bei Messungen in  $\text{CDCl}_3$  bzw. Natrium-2,2,3,3-tetra-deutero-3-trimethylsilylpropionat bei Messungen in  $\text{D}_2\text{O}$  als internen Standard. Die Signalmultiplizitäten (s = Singulett, d = Dublett, dd = Doppeldublett, t = Triplett, m = Multipllett), Intensitäten und die strukturelle Zuordnung sind in Klammern angegeben. Die Angabe der Kopplungskonstanten erfolgt in Hertz [Hz]. Die Auswertung der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren erfolgte nach erster Ordnung. Die Signalzuordnung der  $^1\text{H}$ -breitbandenkoppelten  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren gelang durch DEPT- sowie durch  $^1\text{H}/^1\text{H}$ - (COSY),  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -korrelierte Spektren und TOCSY Messungen.

Für die Aufnahme der **Massenspektren** dienten die Spektrometer Modell MAT 311 A (Datensystem SS-100 MS), MAT 212 der Fa. Varian sowie EsquireLC 1.6m der Fa. Bruker des Instituts für Organische Chemie der TU Darmstadt. Die Angaben sind in atomaren Masseneinheiten, die Ionisation erfolgte durch Felddesorption (FD) oder electron spray ionisation (ESI).

Die **Elementaranalysen** wurden mit einem Perkin-Elmer 240 Elemental Analyser im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für Organische Chemie der TU Darmstadt durchgeführt; bestimmt wurden Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Alle Angaben sind Massenprozent, die Molmassen besitzen die Dimension [g/mol].

Die **IR-Spektren** wurden mit einem Perkin Elmer FT-IR-Spektrometer 16 PC mit Kaliumbromid als Probenträger im Wellenlängenbereich von  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  in der

Zentralabteilung für Forschung, Entwicklung und Services (ZAFES) der Firma Südzucker in Offstein aufgenommen.

Die **DSC-Untersuchungen** erfolgten mit einem Perkin Elmer differential scanning calorimeter Pyris 1 in Aluminiumtiegel und einem leeren Aluminiumtiegel als Probenreferenz in der Zentralabteilung für Forschung, Entwicklung und Services (ZAFES) der Firma Südzucker in Offstein.

Die **Dichten** von Lösungen wurden mit einem density meter DMA 58 der Fa. Paar (Biegeschwinger) ermittelt.

Die **Viskositätsmessungen** der Kohlenhydrat-Diisocyanat-Lösungen wurden mit einem Rheometer CSR-10 der Fa. Bohlin im Zylindersystem C-25 unter einer Stickstoffatmosphäre bzw. mit einem Kegel/Platte-System (6 °/60 mm und 4 °/40 mm) bei konstanter Schubspannung und 20 °C in der Zentralabteilung für Forschung, Entwicklung und Services (ZAFES) der Firma Südzucker in Offstein durchgeführt. Die Bestimmung der Staudinger-Indizes der Präpolymere erfolgte mit einem Ubbelohde-Viskosimeter Typ Ic ( $K = 0.03134$ ) der Fa. Schott im Konzentrationsbereich von 1 – 10 % bei jeweils 20 °C. Als Lösungsmittel wurde DMF (über Molekularsieb 3 Å) verwendet.

Die **Analyse von Saccharose-urethanen** erfolgte durch HPLC-Untersuchungen an einer ELSD-Varex MK3 Anlage mit einem Probengeber Jasco AS-950, einer Pumpe Jasco 980-Pu und einem Degaser der Fa. Jasco in der Zentralabteilung für Forschung, Entwicklung und Services (ZAFES) der Firma Südzucker in Offstein. Als Vorsäule diente eine Zorbax-NH<sub>2</sub> (10 × 4.6 mm) und als Hauptsäule eine Zorbax-NH<sub>2</sub> (250 × 4.6 mm), wobei als Elutionsgemisch eine 72 Gew.-proz. wässrige Lösung von Acetonitril benutzt wurde. Bei einem Fluss von 1.4 mL/min und einer Konzentration von 100 mg/g wurde ein Probenvolumen von 10 µL injiziert. Der evaporative light scattering detector (ELSD) wurde bei einem Gasstrom von 4.0 – 4.2 SLPM und einem Druck von 37.8 psiG mit einem Elutionsdruck von 11.0 psiG und einer Messzellentemperatur von 134.1 °C betrieben. Auswertungssystem: Chemstation der Fa. Hewlett Packard.

Die **HPLC-Analysen** auf nicht umgesetzte Zucker wurden an einer HP 1100 HPLC-Anlage, Fa. Hewlett Packard, mit einer HPX-87C Biorad-Säule (Ca-Säule,  $300 \times 7.8$  mm) und einer HPX-87C Biorad-Vorsäule ( $40 \times 4.6$  mm) und VE-Wasser als Eluent ( $80^\circ\text{C}$ ) bei einem Fluss von  $0.5\text{ mL/min}$  in der Zentralabteilung für Forschung, Entwicklung und Services (ZAFES) der Firma Südzucker in Offstein durchgeführt. Bei einem Druck von  $40 - 45$  bar und einem Probenaufgabevolumen von  $10\ \mu\text{L}$  wurde ein RI-Detektor HP 1047A, Fa. Hewlett Packard, verwendet. Auswertungssystem: Chemstation der Fa. Hewlett Packard.

Die **Gelpermeations-Chromatographie-Analysen** wurden im Analytischen Zentrallabor der Südzucker AG (ZAFES) in Offstein, an einer Zorbax PSM 60S/1000S Bimodal-S ( $6.2\text{ mm ID} \times 25\text{ cm}$ ;  $5\ \mu\text{m}$ , MW-Range  $5 \times 10^2 - 1 \times 10^6$  Da) mit Vorsäule (Polymeric Guard-Column Cartridge, Zorbax SIL Guard,  $4.6\text{ mm ID} \times 1.25\text{ cm}$ ), HPLC-Pumpe Jasco 880-PU intelligent HPLC Pump und einem RI-Detektor ERC 7515B ( $30^\circ\text{C}$ ) der Fa. ERMA Inc. durchgeführt. Der Probengeber Typ AS-950 intelligent autosampler der Fa. Jasco dosierte ein Probenvolumen von  $5\ \mu\text{L}$ . Die Untersuchungen wurden bei Raumtemp. ( $23^\circ\text{C}$ ) mit einer Laufzeit von  $15\text{ min}$  und einer Flussrate von  $0.5\text{ mL min}^{-1}$  und einem Druck von ca.  $60\text{ bar}$  mit  $\text{DMSO}_{\text{HPLC-Grade}}$  als Eluens durchgeführt. Die Probenkonzentration betrug  $40\text{ mg/g}$  in DMSO. Als Standardsubstanzen wurden Dextran-Standards der Fa. PSS Polymer Standards, Service-USA, Inc. einer Konzentration von  $20\text{ mg/g}$  in DMSO benutzt.

In Tab. 34 sind die Molmassen der Standardsubstanzen sowie deren Retentionszeiten unter den oben genannten Bedingungen aufgezeigt. Aus den Daten ergibt sich durch lineare Regression der  $\log M_n$ -Werte sowie der zugehörigen Retentionszeiten die Kalibrierungsgerade zur Auswertung der Probenläufe. Auswertungssystem: Chemstation der Fa. Hewlett Packard.

Tab. 34: Dextranstandardwerte zur Kalibrierung der Gelpermeationschromatographie

Retentionszeit [min]	Mn [D]	log Mn
10.136	342 (Sacch.)	2.53
9.058	5200	3.72
8.635	11600	4.06
8.232	23800	4.38
7.949	48600	4.69
7.571	148000	5.17
7.415	273000	5.44
7.245	410000	5.61
7.001	749500	5.87

In Abb. 50 ist die Kalibrierungsgerade sowie die Geradengleichung der zugehörigen linearen Regression dargestellt.

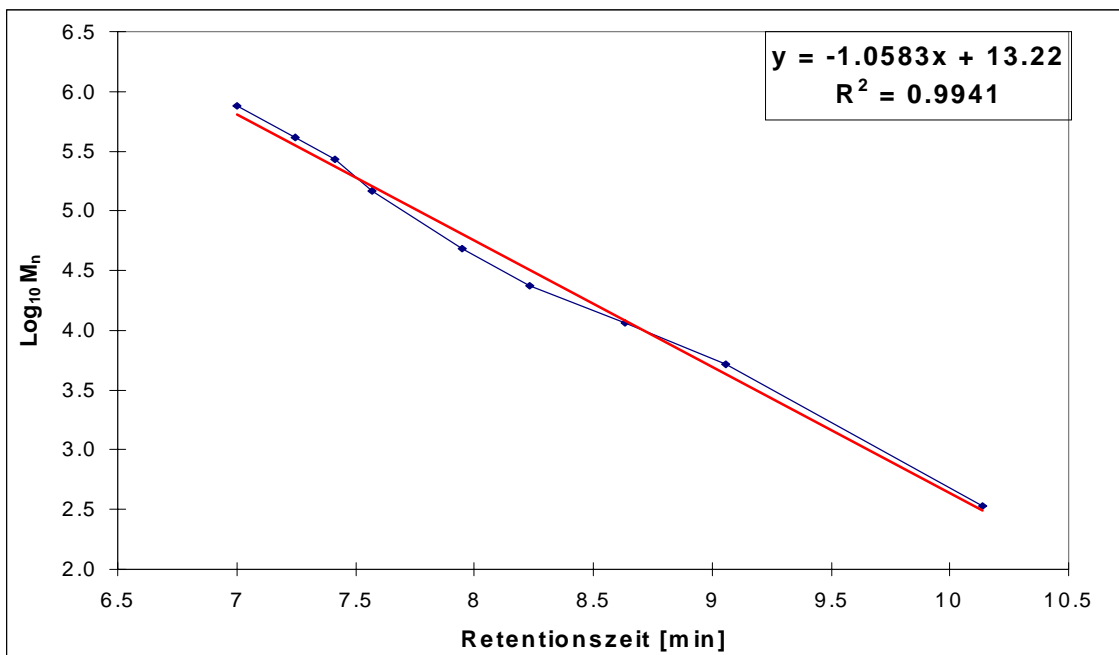


Abb. 50: GPC Dextran-Kalibrierungsgerade für eine Zorbax PSM Bimodal-S; Elutionsmittel: DMSO, Fluss: 0.5 mL/min.

Die **GC/MS-Untersuchungen** wurden mit einer fused silica DB-5 Säule (60m × 250µm × 0.25µm) an einem Gaschromatograph HP-5890 Serie II Plus mit Massenspektrometer HP-5989B und Autosampler HP-6890 im Analytischen Zentrallabor der Südzucker AG (ZAFES) in Offstein durchgeführt. Die Derivatisierung erfolgte bei 60 °C durch Oximierung von 0.2 mL der Probenlösung mit 0.8 mL einer 10proz. Lösung von Hydroxylammoniumhydrochlorid in Pyridin und anschließende Silylierung mit *N*-Methyl-*N*-trimethylsilyltrifluoracetamid (MSTFA) für jeweils 30 min. Als Trägergas diente bei einem Injektionsvolumen von 1 µL und einem Splitverhältnis von 1 : 50 Helium 4.6 und als Reaktantgas zur chemischen Ionisierung Ammoniak. Temperaturprogramm: 50 °C (0.1 min), 30 °C/min bis 170 °C, 5 °C/min bis 325 °C. Als Standardsubstanz wurde Phenyl-β-D-glucoopyranosid eingesetzt.

**Dünnschichtchromatographische Untersuchungen** zur Kontrolle des Reaktionsverlaufs sowie zur Prüfung der Reinheit der erhaltenen Produkte wurden an Kieselgel 60 F<sub>254</sub>- bzw. RP-18 F<sub>254s</sub>-DC-Fertigplatten der Fa. E. Merck, Darmstadt, durchgeführt. Zur Detektion der Substanzflecken wurden folgende Methoden verwendet:

- Fluoreszenz der Substanzen im UV-Licht (254 nm),
- Tauchen in 5 % Schwefelsäure in Ethanol mit 1 % Anisaldehyd und Erhitzen auf 150 °C

**Säulenchromatographische Trennungen** erfolgten an Kieselgel 60 (Korngröße 0.040 - 0.063 mm) bzw. an Lichroprep RP-18 (Korngröße 0.040 – 0.063 mm) der Fa. E. Merck, Darmstadt.

**Anwendungstechnische Prüfungen von Hart- und Weichschäumen sowie Elastomeren** wurden mit einer Universalprüfmaschine LR 5K der Fa. Erichsen Wuppertal mit einer 500 N bzw. 5 kN Lastzelle im Zug-, Druck- und Biegemodus bei der Firma Zelu-Chemie, Murr/Steinheim, durchgeführt. Die Längenmessungen der Proben bei Zugversuchen erfolgten mit dem Laserscan 200 non-contacting extensometer der Fa. Lloyd Instruments. Zu Auswertung der Messungen wurden die Computerprogramme WinCATSplus V1.3 bzw. V1.5 unter Windows 3.11 für Workgroups benutzt.

Mein Dank gilt Frau H. Freter und Frau K. Jungk sowie Herrn Dr. S. Braun, Herrn M. Fischer, Herrn F. Roth, Herrn K. O. Runzheimer und Herrn Prof. Dr. H. J. Veith für die Durchführung der analytischen und spektroskopischen Messungen am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Darmstadt. Ebenso danke ich Herrn Dr. D. Martin, Herrn W. Kundel, Herrn H. Ehlers, Frau R. Kraus und Frau U. Nelke sowie Herrn B. Hasslinger, Herrn A. Milewski und Frau G. Gutheil, Analytisches Zentrallabor (ZAFES) der Südzucker AG, Offstein, für die Durchführung der HPLC und GC/MS-Messungen sowie die Unterstützung bei IR-, DSC- und Viskositätsmessungen. Herrn Dr. J. Küster und Herrn S. Kretschmann, Forschungslabor der Zelu-Chemie, Steinheim/Murr, danke ich für die unterstützende Betreuung an der Universalprüfmaschine.

Frau Dr. Radosta und Frau Dr. Vorwerk vom Fraunhofer Institut für Polymerforschung in Teltow danke ich für die GPC-Untersuchungen der Saccharid-Diisocyanat-Präpolymere und die interessanten Diskussionen. Herrn Prof. Cammenga und Frau Gehrich von der TU Braunschweig danke ich für die Elektronenmikroskopaufnahmen der Hartschäume.

**(1) N-Phenylcarbamoyl-saccharosen**

Man löst 3.50 g (10.22 mmol) Saccharose bei 80 °C in 35 mL trockenem DMF (N<sub>2</sub>-Schutzgasatmosphäre, Molekularsieb 3 Å) und kühlt die Lösung auf Raumtemp. ab. Nach Zugabe von 38 mg (0.51 mmol) Ca(OH)<sub>2</sub> wird die Suspension im EtOH/N<sub>2</sub>(fl.)-Bad auf -40 °C abgekühlt und für 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend werden über 4 h 1.11 mL (1.22 g, 10.2 mmol) Phenylisocyanat mit einer Spritze durch ein Septum zugetropft und weitere 4 h bei dieser Temperatur nachgerührt. Nach dem Auftauen der Suspension auf Raumtemp. wird 1 mL Wasser zugegeben und das Lösungsmittel nach Filtration i. Vak. entfernt. Die anschließende chromatographische Trennung der Mono-N-Phenylcarbamoyl-saccharosen von nicht umgesetzter Saccharose sowie höher carbamoylierten Produkten durch Elution von einer reversed-phase Kieselgelsäule (RP-18, 3 × 54 cm) mit Wasser/MeOH (5 : 1) ergibt nach Eindampfen der produkthaltigen Fraktionen ( $R_f = 0.34-0.40$  in Wasser/MeOH, RP-18) 2.66 g (56 %) eines Gemisches an 6-O-(N-Phenylcarbamoyl)- **24**, 2-O-(N-Phenylcarbamoyl)- **25** und 3-O-(N-Phenylcarbamoyl)-saccharose **26**. Aufgrund unterschiedlicher  $R_f$ -Werte der drei Produkte **24** – **26** kann durch eine zweite Chromatographie an Kieselgel 60 (2.5 × 28 cm) mit MeCN/Wasser (6 : 1) das Produktgemisch in seine Komponenten aufgetrennt werden, wobei die N-Phenylcarbamoyl-saccharosen **24**, **25** und **26** nach Gefriertrocknung im Verhältnis 31 : 18 : 1 als farblose, amorphe Pulver anfallen.

**β-D-Fructofuranosyl-6-O-(N-phenylcarbamoyl)-α-D-glucopyranosid****[6-O-(N-Phenylcarbamoyl)-saccharose] (24)**

$R_f = 0.39$  (RP-18, Wasser/MeOH 4 : 1),  $[\alpha]_D^{20} = +43.8$  ( $c = 0.5$ , H<sub>2</sub>O), Schmp. 162 °C (Zers.).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta = 3.48$  (dd, 1H, 4-H), 3.59 (dd, 1H, 2-H), 3.62 (s, 2H, 1'-H<sub>2</sub>), 3.80 (m, 3H, 3-H, 6'-H<sub>2</sub>), 3.84 (m, 1H, 5'-H), 3.90 (dd, 1H, 4'-H), 4.11 (ddd, 1H, 5-H), 4.16 (d, 1H, 3'-H), 4.36 (dd, 1H, 6-H<sub>a</sub>), 4.48 (dd, 1H, 6-H<sub>b</sub>), 5.42 (d, 1H, 1-H), 7.20 (m, 1H, p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.42 (m, 4H, o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, m-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>);  $J_{1,2} = 3.8$ ,  $J_{2,3} = 9.9$ ,  $J_{4,5} = 10.0$ ,  $J_{5,6_a} = 5.3$ ,  $J_{5,6_b} = 2.1$ ,  $J_{6_a,6_b} = 12.2$ ,  $J_{3',4'} = 8.6$  Hz.



$^{13}\text{C}$  NMR (75.5MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 64.3$  (C-1'), 65.5 (C-6'), 66.8 (C-6), 72.6 (C-4), 73.5 (C-5), 73.8 (C-2), 75.2 (C-3), 77.2 (C-4'), 79.4 (C-3'), 84.2 (C-5'), 94.8 (C-1), 106.6 (C-2'), 123.0 (o- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127.2 (p- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 132.1 (m- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 140.2 ( $\text{C}_{\text{quart.,aromat.}}$ ), 158.4 (CO).

IR:  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} = 1716 \text{ cm}^{-1}$  (CO-Carbamat).

$\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{NO}_{12}$ (461.42)	Ber.	C 49.41	H 5.85	N 3.03
	Gef.	C 49.15	H 5.55	N 2.75

### **$\beta$ -D-Fructofuranosyl-2-O-(N-phenylcarbamoyle)- $\alpha$ -D-glucopyranosid**

#### **[2-O-(N-Phenylcarbamoyle)-saccharose] (25)**

$R_f = 0.38$  (KG-60, MeCN/Wasser 6 : 1),  $[\alpha]_D^{20} = +72.4$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), Schmp. 125 °C.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 3.53$  (m, 1H, 1'- $\text{H}_a$ ), 3.61 (m, 2H, 4-H, 1'- $\text{H}_b$ ), 3.86 (m, 4H, 6- $\text{H}_2$ , 6'- $\text{H}_2$ ), 3.91 (m, 2H, 5-H, 5'-H), 4.03 (dd, 1H, 3-H), 4.06 (dd, 1H, 4'-H), 4.24 (d, 1H, 3'-H), 4.65 (dd, 1H, 2-H), 5.61 (d, 1H, 1-H), 7.23 (m, 1H, p- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.43 (m, 4H, o- $\text{C}_6\text{H}_5$ , m- $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $J_{1,2} = 3.7$ ,  $J_{2,3} = 10.2$ ,  $J_{3,4} = 10.0$ ,  $J_{3',4'} = 8.8$  Hz.

$^{13}\text{C}$  NMR (75.5MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 63.0$  (C-6), 63.6 (C-1'), 65.3 (C-6'), 72.0 (C-4), 73.2 (C-3), 75.2 (C-5), 76.1 (C-2), 76.8 (C-4'), 78.2 (C-3'), 84.4 (C-5'), 92.7 (C-1), 106.9 (C-2'), 123.5 (o- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127.5 (p- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 132.1 (m- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 139.9 ( $\text{C}_{\text{quart.,aromat.}}$ ), 157.8 (CO).

IR:  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} = 1715 \text{ cm}^{-1}$  (CO-Carbamat).

$\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{NO}_{12}$ (461.42)	Ber.	C 49.41	H 5.85	N 3.03
	Gef.	C 48.32	H 5.92	N 2.82

**$\beta$ -D-Fructofuranosyl-3-O-(*N*-phenylcarbamoyle)- $\alpha$ -D-glucopyranosid****[3-O-(*N*-Phenylcarbamoyle)-saccharose] (25)**

$R_f = 0.34$  (KG-60, MeCN/Wasser 6 : 1), Schmp. 110-112 °C.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 3.72$  (m, 3H, 4-H, 1'-H<sub>2</sub>), 3.80 (dd, 1H, 2-H), 3.85 (m, 4H, 6-H<sub>2</sub>, 6'-H<sub>2</sub>), 3.89 (m, 1H, 5'-H), 3.95 (m, 1H, 5-H), 4.10 (dd, 1H, 4'-H), 4.24 (dd, 1H, 3'-H), 5.09 (dd, 1H, 3-H), 5.50 (d, 1H, 1-H), 7.20 (m, 1H, p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.44 (m, 4H, o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, m-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>);  $J_{1,2} = 3.9$ ,  $J_{2,3} = 9.8$ ,  $J_{3',4'} = 8.7$  Hz.

$^{13}\text{C}$  NMR (75.5MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 62.8$  (C-6), 64.3 (C-1'), 65.2 (C-6'), 70.4 (C-4), 72.4 (C-2), 75.2 (C-5), 76.9 (C-4'), 78.8 (C-3), 79.5 (C-3'), 84.3 (C-5'), 95.1 (C-1), 106.7 (C-2'), 123.2 (o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.2 (p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 132.1 (m-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 140.3 (C<sub>quart.,aromat.</sub>), 158.7 (CO).

C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>12</sub> (461.42)	Ber.	C 49.41	H 5.85	N 3.03
	Gef.	C 48.94	H 5.66	N 2.77

***N*-Ethylcarbamoyle-saccharosen****(2) a)  $\beta$ -D-Fructofuranosyl-2-O-(*N*-ethylcarbamoyle)- $\alpha$ -D-glucopyranosid****[2-O-(*N*-Ethylcarbamoyle)-saccharose] (27) durch Umsetzung von Saccharose mit Ca(OH)<sub>2</sub>**

Zu einer analog Vorschrift (1) hergestellten Lösung von 3.00 g (8.76 mmol) Saccharose in 30 mL DMF gibt man unter Inertgas-Atmosphäre 32 mg (0.44 mmol) Ca(OH)<sub>2</sub> und kühlt die Suspension auf 0 °C. Nach 30 min werden 0.68 mL (0.62 g, 0.8 mmol) Ethylisocyanat langsam zugetropft und unter Beibehaltung der Temperatur eine weitere Stunde gerührt. Nach einer weiteren Stunde bei Raumtemp. wird 1 mL Wasser zugegeben, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach Reinigung des Produktgemisches durch Elution von einer Kieselgelsäule (5 × 20 cm) mit MeCN/Wasser (6 : 1) isoliert man nach Gefriertrocknung 2.61 g (72 %) 2-O-(*N*-Ethylcarbamoyle)-saccharose (27) als farbloses Pulver;  $R_f = 0.25$  in MeCN/Wasser (6 : 1),  $[\alpha]_D^{20} = + 8.6$  ( $c = 1.0$ , H<sub>2</sub>O), Schmp. 78-80 °C.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 1.13$  (t, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.15-3.20 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.41-3.45 (m, 1H,  $1'\text{-H}_a$ ), 3.55-3.59 (m, 2H, 4-H,  $1'\text{-H}_b$ ), 3.81-3.85 (m, 4H, 6- $\text{H}_2$ ,  $6'\text{-H}_2$ ), 3.87-3.92 (m, 3H, 3-H, 5-H,  $5'\text{-H}$ ), 4.04 (dd, 1H,  $3'\text{-H}$ ), 4.24 (d, 1H,  $3'\text{-H}$ ), 4.49 (dd, 1H, 2-H), 5.50 (d, 1H, 1-H);  $J_{\text{CH}_2, \text{CH}_3} = 7.16$ ,  $J_{1,2} = 3.7$ ,  $J_{2,3} = 10.2$ ,  $J_{3',4'} = 8.8$  Hz.

$^{13}\text{C}$  NMR (75.5MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 16.4$  ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 37.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 62.3 (C-6), 62.8 (C-1'), 64.8 (C-6'), 71.4 (C-4), 72.6 (C-3), 74.6 (C-5), 75.3 (C-2), 76.2 (C-4'), 77.5 (C-3'), 83.9 (C-5'), 92.2 (C-1), 106.3(C-2), 159.6 (CO).

IR:  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} = 1710 \text{ cm}^{-1}$  (CO-Carbamat).

### (3) b) unter Verwendung von Bariumhydroxid als basischem Katalysator

Analog der Vorschrift (2) werden unter Verwendung von 75 mg (0.44 mmol)  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  als basischem Katalysator nach Reinigung des Rohproduktes durch Elution von einer Kieselgelsäule ( $5 \times 20$  cm) mit MeCN/Wasser (6 : 1) zwei Mono-*N*-ethylcarbamoyl-saccharosen mit identischem  $R_f$ -Wert in einer Ausbeute von 1.77 g (49 %) erhalten, die auch in einer Reihe anderer Laufmittel wie EtOAc/EtOH/Wasser (45 : 5 : 3) oder  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  (2 : 1) sowie in einer reversed-phase Chromatographie (RP-18) mit Wasser/MeOH (6 : 1) nicht aufgetrennt werden können. Aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen können die Regioisomere jedoch als 2-*O*-(*N*-Ethylcarbamoyl)-saccharose (**27**) und 1'-*O*-(*N*-Ethylcarbamoyl)-saccharose (**28**) identifiziert werden. Das Verhältnis **27** : **28** beträgt nach Auswertung der Signalintensitäten der anomeren Wasserstoffatome ( $^1\text{H}$  NMR) 58 : 42.

#### **$\beta$ -D-Fructofuranosyl-1'-*O*-(*N*-ethylcarbamoyl)- $\alpha$ -D-glucofuranosid [1'-*O*-(*N*-Ethylcarbamoyl)-saccharose] (**28**)**

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 1.13$  (t, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.15-3.20 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.45 (dd, 1H, 4-H), 3.56 (dd, 1H, 2-H), 3.85 (m, 1H, 3-H), 3.86-3.92 (m, 6H, 5-H, 6- $\text{H}_2$ ,  $5'\text{-H}$ ,  $6'\text{-H}_2$ ), 4.03 (m, 1H,  $4'\text{-H}$ ), 4.16 (m, 2H,  $1'\text{-H}_a$ ,  $3'\text{-H}$ ), 4.31 (m, 1H,  $1'\text{-H}_b$ ), 5.43 (d, 1H, 1-H);  $J_{\text{CH}_2, \text{CH}_3} = 7.16$ ,  $J_{1,2} = 3.8$ ,  $J_{2,3} = 10.2$  Hz.

$^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 17.3$  ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 38.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 63.3 (C-6), 64.9 (C-6'), 65.6 (C-1'), 72.0 (C-4), 73.8 (C-2), 75.3 (C-3), 75.8 (C-5), 76.2 (C-4'), 79.4 (C-3'), 84.3 (C-5'), 95.4 (C-1), 105.3 (C-2), 160.5 (CO).

#### (4) Methyl- $\beta$ -maltosid

##### [Methyl-4-O-( $\alpha$ -D-glucopyranosyl)- $\beta$ -D-glucopyranosid] (14)

Zu einer Suspension von 7.20 g (20 mmol) Maltose-Monohydrat in einer Mischung aus 17.1 mL (178 mmol) Acetanhydrid und 35 mL Eisessig in einem 250 mL Rundkolben gibt man bei RT tropfenweise 0.28 mL 70proz.  $\text{HClO}_4$ . Unter Erwärmung geht das eingesetzte Edukt in Lösung und man rührt weitere 90 min. Anschließend kühlt man im Eisbad auf 0 °C, gibt 27.5 mL (153 mmol) einer 33proz. Lösung von  $\text{HBr}$  in Eisessig zu und rührt für 30 min bei dieser Temperatur. Nach Entfernen der Kühlung läßt man eine weitere Stunde rühren, gießt auf Eiswasser und extrahiert mit  $\text{CHCl}_3$  ( $3 \times 100$  mL). Die vereinigten organischen Extrakte werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der resultierende Sirup wird in 275 mL Methanol aufgenommen, mit 11.0 g (39 mmol)  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  versetzt und unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluss ( $\text{N}_2$ ) für 15 h gerührt. Nach Zugabe von Aktivkohle werden die ausgefallenen anorganischen Salze über Kieselgur filtriert und zum Verseifen 150 mg  $\text{NaOMe}$  zugegeben. Nach weiteren 15 h Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt; der anfallende gelbliche Schaum wird durch Chromatographie an Kieselgel 60 ( $5 \times 30$  cm,  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  2 : 1) gereinigt. Beim Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. kristallisieren 4.62 g (63 %) **14** als farbloser Niederschlag;  $R_f = 0.16$  in ( $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  2 : 1),  $[\alpha]_D^{20} = +81.5$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), Schmp. 111 °C.

Lit.<sup>[154b]</sup>: Ausbeute Monohydrat: 45 %; Schmp. 110-111 °C;  $[\alpha]_D^{20} = +81$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 3.30$  (dd, 1H, 2-H), 3.42 (dd, 1H, 4'-H), 3.55-3.82 (m, 10H,  $\text{OCH}_3$ , 3-H, 4-H, 5-H, 6- $\text{H}_a$ , 2'-H, 5'-H, 6'- $\text{H}_a$ ), 3.65 (dd, 1H, 3'-H), 3.85 (dd, 1H, 6- $\text{H}_b$ ), 3.95 (dd, 1H, 6'- $\text{H}_b$ ), 4.39 (d, 1H, 1-H), 5.41 (d, 1H, 1'-H);  $J_{1,2} = 8.0$ ,  $J_{2,3} = 9.4$ ,  $J_{5,6_b} = 2.2$ ,  $J_{1',2'} = 3.8$ ,  $J_{3',4'} = J_{4',5'} = 9.4$ ,  $J_{5',6'_b} = 10.0$  Hz.

$^{13}\text{C}$  NMR (75.5,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 59.5$  ( $\text{OCH}_3$ ), 62.8 (C-6'), 63.0 (C-6), 71.6 (C-4'), 73.9 (C-5'), 75.0 (C-2'), 75.1 (C-3'), 75.3 (C-2), 76.8 (C-5), 78.5 (C-3), 79.0 (C-4), 101.9 (C-1'), 105.4 (C-1).

MS (FD, 20 mA):  $m/z = 357$   $[\text{M}+1]^+$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_{11}$ (356.32)	Ber.	C 43.82	H 6.74
	Gef.	C 43.05	H 6.68

### (5) Methyl-(*N*-phenylcarbamoyle)- $\beta$ -maltoside

Zu einer Lösung von 1.00 g (2.81 mmol) Methyl- $\beta$ -maltosid (**14**) in 10 mL DMF (über Molekularsieb 3 Å) wird unter Stickstoffatmosphäre 10 mg (0.14 mmol)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gegeben. Die Suspension wird nach Kühlung im EtOH/ $\text{N}_2$ -Bad 30 min bei  $-40^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend werden 0.34 g (0.31 mL, 2.8 mmol) Phenylisocyanat zugetropft und zwei weitere Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach 2 h bei Raumtemp. werden 0.5 mL  $\text{H}_2\text{O}$  zu der Reaktionsmischung gegeben und nach Filtration das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird durch Elution von einer reversed-phase Kieselgelsäule (RP-18,  $2.5 \times 22$  cm) mit Wasser/MeOH (4 : 1) in seine Komponenten aufgetrennt. Eindampfen und Gefriertrocknung der produkthaltigen Fraktionen ergibt eine Ausbeute von 0.68 g (51 %) an Methyl-(*N*-phenylcarbamoyle)- $\beta$ -maltosiden, die sich wie folgt auf die Regiosomere aufteilt: 0.47 g (69 %) des Hauptproduktes Methyl-6'-*O*-(*N*-phenylcarbamoyle)- $\beta$ -maltosid (**29**), 0.13 g (19 %) Methyl-2'-*O*-(*N*-phenylcarbamoyle)- $\beta$ -maltosid (**30**), 82 mg (12 %) Methyl-3-*O*-(*N*-phenylcarbamoyle)- $\beta$ -maltosid (**31**).

#### Methyl-6'-*O*-(*N*-phenylcarbamoyle)- $\beta$ -maltosid

[Methyl-6'-*O*-(*N*-phenylcarbamoyle)- $\alpha$ -D-glucopyranosyl]- $\beta$ -D-glucopyranosid] (**29**)

$R_f = 0.55$  (KG-60, MeCN/Wasser 6 : 1), 0.25 (RP-18, Wasser/MeOH 4 : 1),  $[\alpha]_D^{20} = +51.2$  ( $c = 0.22$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), Schmp.  $135\text{--}137^\circ\text{C}$  ( $195^\circ\text{C}$  Zers.).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  = 3.26 (dd, 1H, 2-H), 3.30 (m, 1H, 4'-H), 3.44 (m, 2H, 4-H, 2'-H), 3.51 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.61-3.71 (m, 4H, 3-H, 5-H, 6- $\text{H}_a$ , 3'-H), 3.83 (m, 2H, 6- $\text{H}_b$ , 5'-H), 4.22 (d, 1H, 1-H), 4.36 (m, 2H, 1-H, 6'- $\text{H}_a$ ), 4.53 (m, 1H, 6'- $\text{H}_b$ ), 5.19 (d, 1H, 1'-H), 7.01 (m, 1H, p- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.26 (m, 2H, m- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.42 (m, 2H, o- $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (75.5,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  = 57.8 ( $\text{OCH}_3$ ), 63.1 (C-6), 65.4 (C-6'), 71.6 (C-4'), 73.5 (C-5'), 74.6 (C-3'), 75.1 (C-2), 75.4 (C-2'), 77.1 (C-5), 78.0 (C-3), 81.9 (C-4), 103.6 (C-1'), 105.8 (C-1), 120.4 (o- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 124.5 (p- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 130.2 (m- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 140.1 ( $\text{C}_{\text{quart.,aromat.}}$ ), 155.9 (CO).

MS: (ESI, MeOH, 112.9 V)  $m/z$  = 498  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 973  $[\text{M}+\text{M}+\text{Na}]^+$ .

IR:  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  = 1716  $\text{cm}^{-1}$  (CO-Carbamat).

### **Methyl-2'-O-(N-phenylcarbamoyle)- $\beta$ -maltosid**

#### **[Methyl-2'-O-(N-phenylcarbamoyle- $\alpha$ -D-glucopyranosyl)- $\beta$ -D-glucopyranosid] (30)**

$R_f$  = 0.49 (KG-60, MeCN/Wasser 6 : 1), 0.43 (RP-18, Wasser/MeOH 4 : 1),  $[\alpha]_D^{20}$  = + 4.9 ( $c$  = 0.2,  $\text{H}_2\text{O}$ ), Schmp. 73-75 °C (Zers. 115 °C).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  = 3.16 (dd, 1H, 2-H), 3.39 (m, 3H, 5-H, 4'-H, 5'-H), 3.60 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.68 (m, 3H, 3-H, 6- $\text{H}_a$ , 6'- $\text{H}_a$ ), 3.87 (m, 4H, 4-H, 6- $\text{H}_b$ , 3'-H, 6'- $\text{H}_b$ ), 4.16 (d, 1H, 1-H), 4.63 (dd, 1H, 2'-H), 5.71 (s, 1H, 1'-H), 7.01 (m, 1H, p- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.27 (m, 2H, m- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.44 (m, 2H, o- $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $J_{1,2}$  = 7.7,  $J_{1',2'}$  = 3.2,  $J_{2',3'}$  = 10.1 Hz.

$^{13}\text{C}$  NMR (75.5,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  = 59.1 ( $\text{OCH}_3$ ), 64.2 (C-6'), 64.5 (C-6), 73.9 (C-4'), 74.2 (C-5'), 76.2 (C-3'), 76.9 (C-2), 77.2 (C-2'), 2 78.3 (C-3, C-5), 80.2 (C-4), 99.6 (C-1'), 106.9 (C-1), 121.9 (o- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 125.9 (p- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 131.6 (m- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 141.9 ( $\text{C}_{\text{quart.,aromat.}}$ ), 155.0 (CO).

MS: (ESI, MeOH, 124.7 V)  $m/z$  = 498  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 973  $[\text{M}+\text{M}+\text{Na}]^+$ .

IR:  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  = 1720  $\text{cm}^{-1}$  (CO-Carbamat).

**Methyl-3-*O*-(*N*-phenylcarbamoyl)- $\beta$ -maltosid****[Methyl-3-*O*-(*N*-phenylcarbamoyl- $\alpha$ -D-glucopyranosyl)- $\beta$ -D-glucopyranosid] (31)**

$R_f$  = 0.55 (KG-60, MeCN/Wasser 6 : 1), 0.48 (RP-18, Wasser/MeOH 4 : 1), Schmp. 202 °C (Zers.).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  = 3.21 (dd, 1H, 2-H), 3.43 (m, 1H, 2'-H), 3.59 (m, 4H,  $\text{OCH}_3$ , 4'-H), 3.62-3.68 (m, 5H, 4-H, 5-H, 5'-H, 6- $\text{H}_a$ , 6'- $\text{H}_a$ ), 3.87 (m, 3H, 6- $\text{H}_b$ , 3'-H, 6'- $\text{H}_b$ ), 4.21 (d, 1H, 1-H), 5.06 (dd, 1H, 3-H), 5.25 (s, 1H, 1'-H), 7.02 (m, 1H, p- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.26 (m, 2H, m- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.43 (m, 2H, o- $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $J_{1,2} = 7.7$ ,  $J_{1',2'} = 3.2$ ,  $J_{2',3'} = 10.1$  Hz.

$^{13}\text{C NMR}$  (75.5,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  = 57.8 ( $\text{OCH}_3$ ), 62.6 (C-6'), 62.8 (C-6), 70.1 (C-4'), 73.0 (C-5'), 75.2 (C-2', C-3'), 77.1 (C-2), 78.2 (C-3, C-5), 81.4 (C-4), 103.1 (C-1'), 105.8 (C-1), 120.5 (o- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 124.5 (p- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 130.2 (m- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 140.6 ( $\text{C}_{\text{quart.,aromat.}}$ ), 155.0 (CO).

MS: (ESI, MeOH, 124.7 V)  $m/z$  = 498  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 973  $[\text{M}+\text{M}+\text{Na}]^+$ .

**(6) Methyl-2'-*O*-(*N*-ethylcarbamoyl)- $\beta$ -maltosid****[Methyl-2'-*O*-(*N*-ethylcarbamoyl- $\alpha$ -D-glucopyranosyl)- $\beta$ -D-glucopyranosid] (32)**

Analog zu einer nach Vorschrift (5) hergestellten Suspension aus 1.00 g (2.81 mmol) Methyl- $\beta$ -maltosid (**14**) in 10 mL DMF (Molekularsieb 3 Å, unter  $\text{N}_2$ ) und 10 mg (0.14 mmol)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  werden bei -40 °C 0.20 g (0.22 mL, 2.8 mmol) Ethylisocyanat über 2 h langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird bei -40 °C 2 h weiter gerührt und die Mischung nach dem Erwärmen auf RT filtriert. Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. liefert einen Sirup, aus dem das Hauptprodukt durch Eluieren von einer reversed-phase Kieselgelsäule (RP-18, 2.5 × 22 cm) mit Wasser/MeOH (5 : 1) abgetrennt wird. Die anschließende Chromatographie des anfallenden Sirups an Kieselgel 60 (2.5 × 18 cm) mit MeCN/Wasser (6 : 1) ergibt nach Einengen und Gefriertrocknung der produkthaltigen Fraktionen 0.96 g (80 %) 2'-OH carbamoyliertes Methyl- $\beta$ -maltosid **32** als farbloses, amorphes Pulver;  $R_f$  = 0.27 in Wasser /MeOH (RP-18, 5 : 1),  $[\alpha]_D^{20} = +70.4$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), Schmp. 61-62 °C.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  = 1.11 (t, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.16 (q, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.26 (dd, 1H, 2-H), 3.52 (m, 1H, 4'-H), 3.56 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.79 (m, 2H, 3-H, 5'-H), 3.80-3.84 (m, 5H, 4-H, 5-H, 6- $\text{H}_a$ , 3'-H, 6'- $\text{H}_a$ ), 3.86 (m, 1H, 3'-H), 3.91 (m, 2H, 6- $\text{H}_b$ , 6'- $\text{H}_b$ ), 4.36 (d, 1H, 1-H), 4.56 (dd, 1H, 2'-H), 5.59 (d, 1H, 1'-H);  $J_{1,2}$  = 8.0,  $J_{1',2'}$  = 3.9,  $J_{2',3'}$  = 10.2,  $J_{\text{CH}_2,\text{CH}_3}$  = 7.2 Hz.

$^{13}\text{C}$  NMR (75.5,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  = 16.5 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 38.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 59.6 ( $\text{OCH}_3$ ), 62.9 (C-6), 63.2 (C-6'), 71.9 (C-4'), 72.9 (C-5'), 75.0 (C-3'), 75.8 (C-2), 75.9 (C-2'), 76.8 (C-5), 78.0 (C-3), 78.6 (C-4), 99.1 (C-1'), 105.4 (C-1), 159.6 (CO).

IR:  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  = 1704  $\text{cm}^{-1}$  (CO-Carbamat).

$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{NO}_{12}$ (427.40)	Ber.	C 44.92	H 6.79	N 3.28
	Gef.	C 44.40	H 6.59	N 3.19

### (7) Methyl-(*N*-phenylcarbamoyl)- $\alpha$ -D-glucopyranoside

Eine Lösung von 3.00 g (15.5 mmol) Methyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid (**33**) in 30 mL DMF (über Molekularsieb 3 Å) wird unter einer Stickstoffatmosphäre mit 57 mg (0.77 mmol)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  versetzt und im EtOH/ $\text{N}_2$ -Bad 30 min bei -40 °C gerührt. Nach Zutropfen von 1.84 g (1.68 mL, 15.4 mmol) Phenylisocyanat über 2 h wird weitere 2 h bei dieser Temperatur gerührt und die Suspension auf Raumtemp. erwärmt. Nachrühren für 4 h und Zugabe von 1 mL  $\text{H}_2\text{O}$  beenden die Reaktion. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der farblose Sirup durch Chromatographie an Kieselgel RP-18 (3.5 × 27 cm) mit Wasser/MeOH (3 : 1) in seine Komponenten aufgetrennt. Die Gesamtausbeute an den Methyl-(*N*-phenylcarbamoyl)- $\alpha$ -D-glucopyranosiden **34**, **35** und **36** beträgt 3.29 g (68 %), die sich wie folgt auf die Regioisomere aufteilt: 2.43 g (74 %) des Hauptproduktes Methyl-6-*O*-(*N*-phenylcarbamoyl)- $\alpha$ -D-glucopyranosid (**34**), 542 mg (16 %) Methyl-3-*O*-(*N*-phenylcarbamoyl)- $\alpha$ -D-glucopyranosid (**35**), 317 mg (10 %) Methyl-4-*O*-(*N*-phenylcarbamoyl)- $\alpha$ -D-glucopyranosid (**36**).



**Methyl-6-O-(N-phenylcarbamoyl)- $\alpha$ -D-glucopyranosid (34)**

$R_f = 0.23$  (RP-18, Wasser/MeOH 4 : 1),  $[\alpha]_D^{20} = + 116.4$  ( $c = 1.0$ , MeOH), Schmp. 137 °C.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 3.33$  (m, 1H, 4-H), 3.41 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.44 (m, 1H, 2-H), 3.69 (dd, 1H, 3-H), 3.75 (m, 1H, 5-H), 4.30 (dd, 1H, 6- $\text{H}_a$ ), 4.43 (dd, 1H, 6- $\text{H}_b$ ), 4.68 (d, 1H, 1-H), 7.00 (dd, 1H, p- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.26 (m, 2H, m- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.43 (m, 2H, o- $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $J_{1,2} = 3.7$ ,  $J_{2,3} = 9.2$ ,  $J_{5,6_a} = 5.6$ ,  $J_{5,6_b} = 2.1$ ,  $J_{6_a,6_b} = 11.7$  Hz.

$^{13}\text{C NMR}$  (75.5MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 55.7$  ( $\text{CH}_3$ ), 65.2 (C-6), 71.3 (C-5), 71.7 (C-4), 73.4 (C-2), 75.0 (C-3), 101.2 (C-1), 119.9 (o- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 124.1 (p- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 129.8 (m- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 140.1 ( $\text{C}_{\text{quart.,aromat.}}$ ), 156.0 (CO).

MS: (ESI, MeOH, 100.7 V)  $m/z = 336$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 649  $[\text{M}+\text{M}+\text{Na}]^+$ .

IR:  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} = 1702$   $\text{cm}^{-1}$  (CO-Carbamat).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_7$ (313.31)	Ber.	C 53.70	H 6.11	N 4.47
	Gef.	C 51.16	H 6.26	N 4.23

**Methyl-3-O-(N-phenylcarbamoyl)- $\alpha$ -D-glucopyranosid (35)**

$R_f = 0.28$  (RP-18, Wasser/MeOH 4 : 1),  $[\alpha]_D^{20} = + 95.7$  ( $c = 0.42$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), Schmp. 96 °C.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 3.46$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.67 (m, 2H, 2-H, 6- $\text{H}_a$ ), 3.78 (dd, 1H, 6- $\text{H}_b$ ), 3.85 (ddd, 1H, 5-H), 3.92 (dd, 1H, 4-H), 4.71 (dd, 1H, 3-H), 4.89 (d, 1H, 1-H), 7.21 (m, 1H, p- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.40 (m, 4H, m- $\text{C}_6\text{H}_5$ , o- $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $J_{1,2} = 3.8$ ,  $J_{3,4} = 9.6$ ,  $J_{5,6_b} = 2.4$ ,  $J_{6_a,6_b} = 12.4$  Hz.

$^{13}\text{C NMR}$  (75.5MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 58.0$  ( $\text{CH}_3$ ), 63.2 (C-6), 72.6 (C-5), 74.0 (C-2), 74.1 (C-4), 74.5 (C-3), 102.0 (C-1), 123.0 (o- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127.3 (p- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 132.1 (m- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 140.1 ( $\text{C}_{\text{quart.,aromat.}}$ ), 157.9 (CO).

MS: (ESI, MeOH, 111.1 V)  $m/z = 336 [M+Na]^+$ ,  $649 [M+M+Na]^+$ .

IR:  $\nu_{\max}^{KBr} = 1704 \text{ cm}^{-1}$  (CO-Carbamat).

C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>7</sub> (313.31)	Ber.	C 53.70	H 6.11	N 4.47
	Gef.	C 53.45	H 6.19	N 4.37

### Methyl-4-*O*-(*N*-phenylcarbamoil)- $\alpha$ -D-glucopyranosid (36)

$R_f = 0.38$  (RP-18, Wasser/MeOH 4 : 1), Schmp. 89-91 °C.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta = 3.47$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.64 (dd, 1H, 5-H), 3.74-3.83 (m, 3H, 2-H, 3-H, 6-H<sub>a</sub>), 3.89 (m, 1H, 6-H<sub>b</sub>), 4.88 (d, 1H, 1-H), 5.04 (dd, 1H, 4-H), 7.19 (m, 1H, p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.41 (m, 4H, m-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>);  $J_{1,2} = 3.8$ ,  $J_{3,4} = 9.5$  Hz.

<sup>13</sup>C NMR (75.5MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta = 58.0$  (CH<sub>3</sub>), 63.2 (C-6), 70.7 (C-5), 72.5 (C-2), 74.3 (C-3), 79.1 (C-4), 102.1 (C-1), 123.1 (o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.2 (p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 132.1 (m-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 140.3 (C<sub>quart.,aromat.</sub>), 158.6 (CO).

MS: (ESI, MeOH, 100.7 V)  $m/z = 336 [M+Na]^+$ ,  $649 [M+M+Na]^+$ .

IR:  $\nu_{\max}^{KBr} = 1709 \text{ cm}^{-1}$  (CO-Carbamat).

C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>7</sub> (313.31)	Ber.	C 53.70	H 6.11	N 4.47
	Gef.	C 51.06	H 6.09	N 4.17

### (8) 1-*O*-(*N*-Phenylcarbamoil)- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-D-mannitole

Man löst 3.50 g (10.17 mmol) 1-*O*- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-mannitol (**4**) bei 80 °C unter einer Stickstoffatmosphäre in 35 mL DMSO (über Molekularsieb 3 Å) und kühlt die Lösung auf Raumtemp. ab. Nach Zugabe von 30 mg (0.41mmol) Ca(OH)<sub>2</sub> wird noch 30 min gerührt, bevor 1.21 g (1.11 mL, 10.17 mmol) Phenylisocyanat durch ein Septum über 4 h zugetropft werden. Nach weiteren 4 h wird die Reaktion durch Zugabe von

1 mL Wasser beendet. Filtration, Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und chromatographische Trennung an einer reversed-phase Kieselgelsäule (RP-18,  $3.5 \times 26$  cm) mit Wasser/MeOH (5 : 1) ergibt nach Aufkonzentrierung und Gefriertrocknung der drei produktthaltigen Fraktionen insgesamt 1.70 g (36 %) der 1-*O*-(*N*-Phenylcarbamoyl)- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-D-mannitole **37**, **38** und **39**, die sich wie folgt aufteilen: 899 mg (53 %) 1-*O*-(6-*O*-*N*-Phenylcarbamoyl)- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-D-mannitol (**37**), 730 mg (43 %) 1-*O*-(6'-*O*-*N*-Phenylcarbamoyl)- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-D-mannitol (**38**) und 68 mg (4 %) 1-*O*-(3'-*O*-*N*-Phenylcarbamoyl)- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-D-mannitol (**39**).

### 1-*O*-(6-*O*-*N*-Phenylcarbamoyl)- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-D-mannitol (**37**)

$R_f = 0.41$  (RP-18, Wasser/MeOH 4 : 1), Schmp. 96 °C.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 3.45$  (dd, 1H, 4'-H), 3.59 (dd, 1H, 2'-H), 3.85 (m, 4H, 3'-H, 5'-H, 6'-H<sub>2</sub>), 3.97 (m, 6H, 1-H<sub>2</sub>, 2-H, 3-H, 4-H, 5-H), 4.32 (dd, 1H, 6-H<sub>a</sub>), 4.49 (dd, 1H, 6-H<sub>b</sub>), 4.98 (d, 1H, 1'-H), 7.20 (m, 1H, p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.42 (m, 4H, o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, m-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>);  $J_{1',2'} = 3.7$ ,  $J_{2',3'} = 9.8$ ,  $J_{3',4'} = 9.1$ ,  $J_{4',5'} = 4.5$ ,  $J_{5,6_a} = 4.7$ ,  $J_{5,6_b} = 2.1$ ,  $J_{6_a,6_b} = 11.5$  Hz

$^{13}\text{C NMR}$  (75.5,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 63.0$  (C-6'), 69.2 (C-6), 71.1, 71.2 2 (C-1), 71.3, 71.6, 72.1, 72.2 (C-4'), 74.0 (C-2'), 74.2, 75.6, 100.6 (C-1'), 122.6 (o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 126.7 (p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.7 (m-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 139.9 (C<sub>quart.,aromat.</sub>), 158.4 (CO).

MS: (ESI, MeOH, 111.5 V)  $m/z = 486$  [M+Na]<sup>+</sup>, 949 [M+M+Na]<sup>+</sup>.

IR:  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} = 1716$  cm<sup>-1</sup> (CO-Carbamat).

$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{NO}_{12}$ (463.43)	Ber.	C 49.20	H 6.28	N 3.02
	Gef.	C 49.13	H 6.02	N 2.57

**1-O-(6'-O-N-Phenylcarbamoyl)- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-D-mannitol (38)**

$R_f = 0.30$  (RP-18, Wasser/MeOH 4 : 1),  $[\alpha]_D^{20} = +21.0$  ( $c = 1.0$ , H<sub>2</sub>O), Schmp. 72-74 °C.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta = 3.50$  (dd, 1H, 4'-H), 3.61 (dd, 1H, 2'-H), 3.78 (m, 6H, 1-H<sub>2</sub>, 4-H, 6-H<sub>2</sub>, 3'-H), 3.97 (m, 4H, 2-H, 3-H, 5-H, 5'-H), 4.34 (dd, 1H, 6'-H<sub>a</sub>), 4.50 (dd, 1H, 6'-H<sub>b</sub>), 4.97 (d, 1H, 1'-H), 7.20 (m, 1H, p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.42 (m, 4H, o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, m-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>);  $J_{1',2'} = 3.7$ ,  $J_{2',3'} = 9.8$ ,  $J_{3',4'} = 9.3$ ,  $J_{4',5'} = 9.9$ ,  $J_{5',6'_a} = 5.1$ ,  $J_{5,6'_b} = 2.1$ ,  $J_{6'_a,6'_b} = 12.1$  Hz.

<sup>13</sup>C NMR (75.5, D<sub>2</sub>O):  $\delta = 65.7$  (C-6), 66.3 (C-6'), 71.3 (C-1), 71.5, 71.6, 72.2 (C-4'), 72.3 (C-5'), 73.3, 73.9 (C-2'), 75.5, 100.5 (C-1'), 122.7 (o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 126.8 (p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.7 (m-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 139.9 (C<sub>quart.,aromat.</sub>), 158.1 (CO).

MS: (ESI, MeOH, 110.7 V)  $m/z = 463$  [M+Na]<sup>+</sup>, 949 [M+M+Na]<sup>+</sup>.

IR:  $\nu_{\max}^{KBr} = 1716$  cm<sup>-1</sup> (CO-Carbamat).

**1-O-(3'-O-N-Phenylcarbamoyl)- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-D-mannitol (39)**

$R_f = 0.54$  (RP-18, Wasser/MeOH 4 : 1),  $[\alpha]_D^{20} = +74.5$  ( $c = 0.17$ , H<sub>2</sub>O), Schmp. 79 °C (Zers.).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta = 3.67$  (m, 1H, 4'-H), 3.70-3.97 (m, 13H, 1-H<sub>2</sub>, 2-H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H<sub>2</sub>, 2'-H, 4'-H, 5'-H, 6'-H<sub>2</sub>), 5.04 (d, 1H, 1'-H), 5.11 (dd, 1H, 3'-H), 7.20 (m, 1H, p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.41 (m, 4H, o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, m-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>);  $J_{1',2'} = 3.6$  Hz.

<sup>13</sup>C NMR (75.5, D<sub>2</sub>O):  $\delta = 63.1$  (C-6'), 66.2 (C-6), 70.7 (C-4'), 71.6, 71.8, 71.9 (C-1), 72.0, 72.9, 73.6, 74.5 (C-2'), 79.2 (C-3'), 101.0 (C-1'), 123.2 (o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.2 (p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 132.1 (m-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 140.3 (C<sub>quart.,aromat.</sub>), 158.7 (CO).

MS: (ESI, MeOH, 111.5 V)  $m/z = 949$  [M+M+Na]<sup>+</sup>, 486 [M+Na]<sup>+</sup>.

IR:  $\nu_{\max}^{KBr} = 1716$  cm<sup>-1</sup> (CO-Carbamat).

C <sub>19</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>12</sub> (463.43)	Ber.	C 49.20	H 6.28	N 3.02
	Gef.	C 49.36	H 6.22	N 2.59

**(9) 6-O-(N-Phenylcarbamoyl)- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-D-glucitole**

Analog der Vorschrift (8) wird eine Lösung aus 3.50 g (10.17 mmol) 6-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-glucitol (**5**) in 35 mL DMSO hergestellt, mit 30 mg (0.41 mmol) Ca(OH)<sub>2</sub> versetzt, und nach 30 min werden 1.21 g (1.11 mL, 10.2 mmol) Phenylisocyanat über 4 h zugetropft. Die analoge Aufarbeitung wie unter (8) beschrieben führt nach Elution des Produktgemisches von Kieselgel RP-18 (3.5  $\times$  26 cm) mit Wasser/MeOH (5 : 1) neben nicht umgesetztem Edukt und mehrfach carbamoyliertem **5** zu zwei monocarbamoylierten Hauptprodukten in einer Ausbeute von insgesamt 1.98 g (42 %). Diese teilen sich auf in 1.03 g (52 %) 6-O-(1-O-N-Phenylcarbamoyl)- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-D-glucitol (**40**) und 0.95 g (48 %) 6-O-(6'-O-N-Phenylcarbamoyl)- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-D-glucitol (**41**).

**6-O-(1-O-N-Phenylcarbamoyl)- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-D-glucitol (**40**)**

$R_f = 0.54$  (RP-18, Wasser/MeOH 5 : 1),  $[\alpha]_D^{20} = + 60.9$  ( $c = 0.32$ , H<sub>2</sub>O), Schmp. 76-78 °C.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta = 3.35$  (dd, 1H, 4'-H), 3.43 (dd, 1H, 2'-H), 3.64-3.80 (m, 7H, 6-H<sub>2</sub>, 4-H, 5-H, 3'-H, 6'-H<sub>2</sub>), 3.85 (m, 1H, 5'-H), 3.95 (dd, 1H, 3-H), 4.03 (m, 1H, 2-H), 4.22 (dd, 1H, 1-H<sub>a</sub>), 4.31 (dd, 1H, 1-H<sub>b</sub>), 4.84 (d, 1H, 1'-H), 7.01 (m, 1H, p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.25 (m, 2H, m-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.43 (m, 2H, o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>);  $J_{1,a,2} = 6.3$ ,  $J_{1,b,2} = 4.6$ ,  $J_{1,a,1,b} = 11.3$ ,  $J_{1',2'} = 3.7$ ,  $J_{2',3'} = 9.7$  Hz.

<sup>13</sup>C NMR (75.5, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta = 63.0$  (C-6'), 67.6 (C-1), 70.6 (C-6), 71.1 (C-3), 71.7 (C-5'), 72.1 (C-4'), 73.4 (C-2), 73.5 (C-3'), 74.0 (C-4), 74.2 (C-2'), 75.7 (C-5), 100.6 (C-1'), 120.4 (o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 124.5 (p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.2 (m-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 140.5 (C<sub>quart.,aromat.</sub>), 156.4 (CO).

MS: (ESI, MeOH, 110.7 V)  $m/z = 486 [M+Na]^+$ .

IR:  $\nu_{\max}^{KBr} = 1710 \text{ cm}^{-1}$  (CO-Carbamat).

C <sub>19</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>12</sub> (463.43)	Ber.	C 49.20	H 6.28	N 3.02
	Gef.	C 49.05	H 6.50	N 2.49

### 6-O-(6'-O-N-Phenylcarbamoyl)- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-D-glucitol (41)

$R_f = 0.30$  (RP-18, Wasser/MeOH 4 : 1),  $[\alpha]_D^{20} = +54.2$  ( $c = 1.5$ , H<sub>2</sub>O), Schmp. 79-81 °C (122 °C Zers.).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta = 3.40$  (m, 2H, 2'-H, 4'-H), 3.64-3.92 (m, 10H, 1-H<sub>2</sub>, 2-H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H<sub>2</sub>, 3'-H, 5'-H), 4.41 (m, 1H, 6'-H<sub>a</sub>), 4.54 (m, 1H, 6'-H<sub>b</sub>), 4.81 (s, 1H, 1'-H), 7.00 (m, 1H, p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.26 (m, 2H, m-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.43 (m, 2H, o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (75.5, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta = 64.7$  (C-1), 65.6 (C-6'), 70.6 (C-6), 71.0, 71.6, 71.9 (C-4'), 72.1 (C-5'), 73.6 (C-3'), 74.2 (C-2'), 2 75.6, 100.6 (C-1'), 120.5 (o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 124.5 (p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.2 (m-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 140.5 (C<sub>quart.,aromat.</sub>), 156.5 (CO).

MS (FD, 20 mA):  $m/z = 487 [M+Na+1]^+$ .

IR:  $\nu_{\max}^{KBr} = 1716 \text{ cm}^{-1}$  (CO-Carbamat).

### (10) N-Phenylcarbamoyl-D-glucitole

Es werden 3.50 g (19.23 mmol) D-Glucitol unter einer Stickstoffatmosphäre bei 60 °C in 35 mL DMF (über Molekularsieb 3 Å) gelöst und auf Raumtemp. abgekühlt. Nach der Zugabe von 71 mg (0.96 mmol) Ca(OH)<sub>2</sub> wird die Reaktionslösung auf -40 °C gekühlt. Nach 30 min werden 2.29 g (2.09 mL, 19.2 mmol) Phenylisocyanat über 4 h zugegeben und sodann weitere 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Erwärmung der Reaktionsmischung auf Raumtemp. werden 2 mL Wasser zugegeben, filtriert und das

Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die chromatographische Auftrennung der Produktmischung an Kieselgel RP-18 (3 × 54 cm) mit Wasser/MeOH (3 : 1) ergibt nach Aufkonzentrierung und Gefriertrocknung 2.50 g (43 %) monocarbamoyliertes D-Glucitol. Weitere Reinigung durch Elution von einer Kieselgelsäule (3 × 35 cm) mit MeCN/Wasser (6 : 1) liefert die *N*-Phenylcarbamoyle-D-glucitole **42** und **43** in Ausbeuten von je 1.18 g (20 %) sowie ein Gemisch weiterer Regioisomere in einer Ausbeute von 0.15 g (3 %), das aufgrund identischer  $R_f$ -Werte mit chromatographischen Methoden nicht weiter aufgetrennt werden kann.

### 1-*O*-(*N*-Phenylcarbamoyle)-D-glucitol (**42**)

$R_f = 0.51$  (RP-18, Wasser/MeOH 3 : 1),  $[\alpha]_D^{20} = + 3.3$  ( $c = 0.24$ , MeOH), Schmp. 97-101 °C.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 3.63\text{-}3.74$  (m, 3H, 3-H, 6-H<sub>2</sub>), 3.80 (dd, 1H, 4-H), 3.91 (m, 1H, 5-H), 3.95 (m, 1H, 2-H), 4.23 (dd, 1H, 1-H<sub>a</sub>), 4.44 (dd, 1H, 1-H<sub>b</sub>), 7.01 (m, 1H, p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.26 (m, 2H, m-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.43 (m, 2H, o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>);  $J_{1_a,1_b} = 11.4$ ,  $J_{1_a,2} = 6.0$ ,  $J_{1_b,2} = 2.8$ ,  $J_{3,4} = 10.7$ ,  $J_{4,5} = 4.7$  Hz.

$^{13}\text{C NMR}$  (75.5MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 64.6$  (C-6), 68.3 (C-1), 71.2 (C-5), 71.4 (C-2), 73.7 (C-3), 75.4 (C-4), 120.4 (o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 124.5 (p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.2 (m-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 140.5 (C<sub>quart.,aromat.</sub>), 156.6 (CO).

MS: (ESI, MeOH, 101.4 V)  $m/z = 324$  [M+Na]<sup>+</sup>, 625 [M+M+Na]<sup>+</sup>.

IR:  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} = 1707$   $\text{cm}^{-1}$  (CO-Carbamat).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_7$ (301.27)	Ber.	C 51.78	H 6.31	N 4.65
	Gef.	C 49.09	H 6.15	N 4.23

**6-O-(N-Phenylcarbamoyl)-D-glucitol (43)**

$R_f = 0.40$  (RP-18, Wasser/MeOH 3 : 1), Schmp. 90-92 °C.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 3.64\text{-}3.71$  (m, 3H, 2-H, 3-H, 1- $\text{H}_a$ ), 3.73 (m, 1H, 1- $\text{H}_b$ ), 3.90 (m, 1H, 4-H), 4.03 (dd, 1H, 5-H), 4.23 (m, 1H, 6- $\text{H}_a$ ), 4.27 (m, 1H, 6- $\text{H}_b$ ), 7.01 (m, 1H, p- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.26 (m, 2H, m- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.43 (m, 2H, o- $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $J_{1,a,2} = 6.0$  Hz.

$^{13}\text{C NMR}$  (75.5MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 65.2$  (C-1), 67.6 (C-6), 71.4 (C-5), 73.3 (C-2), 73.5 (C-3), 74.0 (C-4), 120.4 (o- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 124.5 (p- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 130.2 (m- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 140.5 ( $\text{C}_{\text{quart.,aromat.}}$ ), 156.1 (CO).

IR:  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} = 1707 \text{ cm}^{-1}$  (CO-Carbamat).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_7$ (301.27)	Ber.	C 51.78	H 6.31	N 4.65
	Gef.	C 49.81	H 6.30	N 4.25

**(11) Bis-[ $\beta$ -D-fructofuranosyl-2-O-(N,N'-hexamethylen-1,6-dicarbamoyl)- $\alpha$ -D-glucopyranosid]****{Bis-[2-O-(N,N'-hexamethylen-1,6-dicarbamoyl)-saccharose]}** (44)

Es werden 3.00 g (8.76 mmol) Saccharose unter einer Stickstoffatmosphäre bei 80 °C in 30 mL DMF (über Molekularsieb 3 Å) gelöst. Nach Kühlung auf Raumtemp. werden 50 mg (0.68 mmol)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zugegeben und die Suspension auf -40 °C gekühlt. Nach 30 min Rühren bei dieser Temperatur werden über 4 h 0.71 mL (0.74 g, 4.4 mmol) Hexamethylen-1,6-diisocyanat (Zelunat 9033) zugetropft, zwei weitere Stunden bei dieser Temperatur gerührt und die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemp. erwärmt. Anschließend wird die Reaktion durch Zugabe von 2 mL Wasser beendet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Trennung der dimeren Strukturen von nicht umgesetzter Saccharose und mehrfach carbamoylierten sowie polymeren Verbindungen gelingt durch Elution des Rückstandes an einer reversed-phase Kieselgelsäule (RP-18, 3 × 54 cm) mit Wasser/MeOH (5 : 1). Die weitere Reinigung



durch Chromatographie an Kieselgel ( $2.5 \times 22$  cm) mit MeCN/Wasser (6 : 1) ergibt nach Eindampfen und Gefriertrocknung der produkthaltigen Fraktionen eine Ausbeute von 1.16 g (31 %) des Dicarbamats **44** als farbloses amorphes Pulver, dessen Kristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln wie Ethanol, Methanol, Acetonitril und Wasser nicht gelingt. Nebenfraktionen enthalten weitere Dicarbamate, die aufgrund identischer  $R_f$ -Werte nicht in reiner Form erhalten werden können;  $R_f = 0.20$  (KG-60, MeCN/Wasser 3 : 1), 0.75 (RP-18, Wasser/MeOH 5:1),  $[\alpha]_D^{20} = +57.5$  ( $c = 1.0$ , H<sub>2</sub>O), Schmp. 64 °C.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta = 1.36$  (m, 4H, [NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-]<sub>2</sub>), 1.53 (m, 4H, [NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-]<sub>2</sub>), 3.16 (m, 4H, [NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-]<sub>2</sub>), 3.42 (m, 2H, 2 1'-H<sub>a</sub>), 3.56 (m, 4H, 2 4-H, 2 1'-H<sub>b</sub>), 3.88 (m, 14H, 2 3-H, 2 5-H, 2 6-H<sub>2</sub>, 2 5'-H, 2 6'-H<sub>2</sub>), 4.04 (dd, 2H, 2 4'-H), 4.24 (d, 2H, 2 3'-H), 4.49 (dd, 2H, 2 2-H), 5.49 (d, 2H, 2 1-H);  $J_{1,2} = 3.7$ ,  $J_{3,4} = 8.7$ ,  $J_{4,5} = 8.2$  Hz.

<sup>13</sup>C NMR (75.5, D<sub>2</sub>O):  $\delta = 28.0$  ([NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-]<sub>2</sub>), 31.1 ([NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-]<sub>2</sub>), 42.9 ([NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-]<sub>2</sub>), 62.5 (C-6), 63.0 (C-1'), 64.9 (C-6'), 71.6 (C-4), 72.8 (C-3), 74.8 (C-5), 75.5 (C-2), 76.4 (C-4'), 77.7 (C-3'), 84.0 (C-5'), 31.1 (C-1), 106.5 (C-2'), 154.9 (CO).

MS: (ESI, MeOH, 132.6 V)  $m/z = 875$  [M+Na]<sup>+</sup>.

IR:  $\nu_{\max}^{KBr} = 1704$  cm<sup>-1</sup> (CO-Carbamat).

C <sub>32</sub> H <sub>56</sub> N <sub>2</sub> O <sub>24</sub> (852.79)	Ber.	C 45.03	H 6.57	N 3.28
	Gef.	C 44.83	H 6.42	N 3.23

**(12) Bis-[(1,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- $\beta$ -D-fructofuranosyl)-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-*O*-(*N,N'*-hexamethylen-1,6-dicarbamoyl)- $\alpha$ -D-glucopyranosid] {Bis-[2-*O*-(*N,N'*-hexamethylen-1,6-dicarbamoyl)-saccharosetetradecaacetat]} (47)**

Zu einer Lösung von 900 mg in 50 mL trockenem Pyridin (über Molekularsieb 4 Å) der nach Vorschrift (11) erhaltenen, mit weiteren Dicarbamaten verunreinigten Bis-[2-*O*-(*N,N'*-hexamethylen-1,6-dicarbamoyl)-saccharose] (44) gibt man unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre 1 mg DMAP und versetzt die Lösung unter Eiskühlung mit 1.95 mL (20.6 mmol) Acetanhydrid. Nach Rühren für 4 h bei Raumtemp. gießt man auf Eiswasser, extrahiert mit tert. Butylmethylether (3 × 75 mL) und wäscht die vereinigten org. Extrakte mit 2 N HCl (2 × 75 mL), ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (75 mL) und Wasser (75 mL). Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> und entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 1.39 g (91 %) eines farblosen Schaumes, aus dem nach Chromatographie an Kieselgel 60 (3 × 28 cm) mit EtOAc/Toluol (4 : 1) 1.25 g (82 %) des Peracetats 47 erhalten werden;  $R_f = 0.30$  (KG-60, EtOAc/Toluol 4:1),  $[\alpha]_D^{20} = +54.5$  ( $c = 0.5$ , CHCl<sub>3</sub>), Schmp. 66 °C.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.29$  (m, 4H, [NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>), 1.48 (m, 4H, [NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>), 2.00-2.16 (m, 42H, 14 x COCH<sub>3</sub>), 3.13 (m, 4H, [NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>), 4.06 (m, 2H, 2 6'-H<sub>a</sub>), 4.12-4.32 (m, 12H, 2 5-H, 2 6-H<sub>2</sub>, 2 1'-H<sub>a</sub>, 2 5'-H, 2 6'-H<sub>b</sub>), 4.40 (d, 2H, 2 1'-H<sub>b</sub>), 4.87 (dd, 2H, 2 2-H), 5.06 (dd, 2H, 2 4-H), 5.37 (dd, 2H, 2 3-H), 5.42-5.49 (m, 4H, 2 3'-H, 2 4'-H), 5.62 (d, 2H, 2 1-H);  $J_{1,2} = 3.4$ ,  $J_{2,3} = 10.3$  Hz.

<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 19.6$  (7 x COCH<sub>3</sub>), 25.2 ([NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>), 28.6 (([NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>), 40.0 ([NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>), 61.0 (C-6), 62.4 (C-6'), 63.0 (C-1'), 67.3 (C-4), 67.6 (C-5), 69.0 (C-3), 69.2 (C-2), 73.9 (C-4'), 74.9 (C-3'), 77.9 (C-5'), 89.6 (C-1), 102.5 (C-2'), 153.9 (OCONH), 168.4-169.7 (7 x COCH<sub>3</sub>).

MS: (ESI, MeOH, 132.6 V)  $m/z = 1464$  [M+Na]<sup>+</sup>.

IR:  $\nu_{\max}^{KBr} = 1749$  cm<sup>-1</sup> (CO-Acetat).

C <sub>60</sub> H <sub>84</sub> N <sub>2</sub> O <sub>38</sub> (1441.31)	Ber.	C 49.95	H 5.87	N 1.91
	Gef.	C 49.68	H 5.89	N 1.87

**(13) Bis-[( $\beta$ -D-fructofuranosyl)-6-O-(*N,N'*-phenyl-1,4-dicarbamoyl)- $\alpha$ -D-glucopyranosid] {Bis-[6-O-(*N,N'*-phenyl-1,4-dicarbamoyl)-saccharose]} (48)**

Eine analog nach Vorschrift (11) hergestellten Suspension aus 5.00 g (14.61 mmol) Saccharose in 50 mL trockenem DMF und 100 mg (1.35 mmol) Ca(OH)<sub>2</sub> wird bei -40 °C über 4 h mit einer Lösung aus 1.83 g (7.30 mmol) 1,4-Phenylendiisocyanat in 10 mL DMF versetzt. Nach beendeter Zugabe wird für weitere 2.5 h bei der gleichen Temperatur gerührt und die Mischung langsam auf Raumtemp. aufgetaut. Versetzen mit 2 mL Wasser beendet die Reaktion; es wird filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nicht umgesetztes Edukt und höher carbamoylierte Produkte werden durch Chromatographie an Kieselgel (RP-18, 4.5 × 28 cm) mit Wasser/MeOH (5 : 1) entfernt. Man erhält nach Gefriertrocknung 1.40 g (22 %) der Bis-[6-O-(*N,N'*-phenyl-1,4-dicarbamoyl)-saccharose] (48) als farbloses Pulver.  $R_f = 0.15$  (KG-60, MeCN/Wasser 3 : 1), Schmp. 171 °C (Zers.).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>OD):  $\delta = 3.44$  (dd, 2H, 2 4-H), 3.53 (m, 2H, 2 2-H), 3.67 (s, 4H, 2 1'-H<sub>2</sub>), 3.75 (m, 8H, 2 3-H, 2 5'-H, 2 6'-H<sub>2</sub>), 4.06 (m, 4H, 2 5-H, 2 4'-H), 4.18 (d, 2H, 2 3'-H), 4.35 (m, 2H, 2 6-H<sub>a</sub>), 4.46 (m, 2H, 2 6-H<sub>b</sub>), 5.42 (s, 2H, 2 1-H), 7.37 (s, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, D<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>OD):  $\delta = 63.5$  (C-1'), 64.2 (C-6'), 65.5 (C-6), 71.6 (C-4), 72.3 (C-5), 73.0 (C-2), 74.4 (C-3), 76.1 (C-4'), 78.6 (C-3'), 83.3 (C-5'), 93.7 (C-1), 105.5 (C-2'), 121.8 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 135.4 (C<sub>quart.,aromat.</sub>), 156.7 (CO).

MS: (ESI, MeOH, 131.5 V)  $m/z = 867$  [M+Na]<sup>+</sup>.

IR:  $\nu_{\max}^{KBr} = 1711$  cm<sup>-1</sup> (CO-Carbamat).

C <sub>32</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> O <sub>24</sub> (844.42)	Ber.	C 45.48	H 5.68	N 3.32
	Gef.	C 45.30	H 5.58	N 3.14

In einer Nebenfraktion wird nach NMR-spektroskopischer Untersuchung und Auswertung der anomeren Signale ein zweites dimeres Produkt in 0.6 % Ausbeute detektiert und als Bis-[1'-O-(*N,N'*-phenyl-1,4-dicarbamoyl)-saccharose] bzw. als ein

Mischprodukt aus 1'-OH und 6-OH verbrückter Saccharosen identifiziert. Es kann jedoch nicht in reiner Form erhalten werden.

#### (14) Katalysatoreinfluss auf die Isocyanat-Addition

Es werden Lösungen von 1.00 g (2.92 mmol) Saccharose in 9 mL DEEP (über Molekularsieb 3 Å), entsprechend 10 Gew.%, durch Erwärmung auf 80 °C unter einer Stickstoffatmosphäre und Kühlung auf Raumtemp. hergestellt. Nach Zugabe der Katalysatoren (10 Mol% bezogen auf Saccharose) werden zum Start der Reaktion 0.46 mL (0.42 g, 5.8 mmol) Ethylisocyanat bzw. 0.70 mL (0.64 g, 5.8 mmol) Phenylisocyanat schnell zugegeben. Nach beendeter Reaktion wird nicht umgesetztes Isocyanat durch 1 mL Wasser zerstört und die Lösungen mittels HPLC auf ihre Zusammensetzung untersucht. Eingesetzte Katalysatoren: Dibutylzinndilaurat, 33 % Triethylendiamin in Dipropylenglycol (DABCO), *N,N*-Dimethylaminopropylamin, Dimethylcyclohexylamin, Triethylamin (NEt<sub>3</sub>), Dimethylethanolamin, Mg(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaO, Ca(OAc)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>, Zinnoctoat, Kaliumoctoat, 33 % KOAc in Dipropylenglycol, Jeffcat DPA [*N*-(3-Dimethylaminopropyl)-*N,N*-diisopropanolamin in Dipropylenglycol].

#### (15) Katalysatorfreie Umsetzung von Saccharose mit Ethylisocyanat

Eine analog nach Vorschrift (14) hergestellte Lösung von 1.00 g (2.92 mmol) Saccharose in 9 mL trockenem DEEP wird bei Raumtemp. unter einer Stickstoffatmosphäre mit 0.46 mL (0.42 g, 5.8 mmol) Ethylisocyanat versetzt und bei 80 °C unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach 20 h bei 80 °C wird die Lösung auf Raumtemp. abgekühlt, und es wird 1 mL Wasser zum Abbruch der Reaktion zugegeben. Die chromatographische Auftrennung der Produktmischung an Kieselgel (2.5 × 26 cm) mit MeCN/Wasser (6 : 1) ergibt 260 mg (26 %) nicht umgesetzte Saccharose, 422 mg (35 %) monocarbamoylierte Saccharosen und 467 mg (33 %) dicarbamoylierte Saccharosen. Nach NMR-Untersuchungen handelt es sich bei den monocarbamoylierten Saccharosen um die Verbindungen **27** und **28**.

**(16) Lösungsmittelleffekte**

Es werden zur Herstellung von 10 Gew.proz. Lösungen je  $5 \times 1.00$  g (2.92 mmol) Saccharose bei 80 °C unter einer Stickstoffatmosphäre in je 9.00 g DMF, DEEP und NMP gelöst und auf Raumtemp. abgekühlt. Für die Toluolsuspension werden entsprechende Mengen an Saccharose und Lösungsmittel eingewogen und unter Rühren vermischt. Zur Herstellung eines 75 Gew.% Saccharosesirups werden 1.00 g Saccharose und 0.33 g Wasser bis zum Lösen erwärmt. Die Lösungen bzw. Suspensionen werden mit jeweils 10 Mol% bezogen auf Saccharose mit  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$  und  $\text{NEt}_3$  versetzt und zum Start der Reaktion 2.28 mL (29.2 mmol) Ethylisocyanat zugesetzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch auf Kieselgel 60 mit MeCN/Wasser (6 : 1) verfolgt.

**(17) Synthese und Isolierung des Präpolymers aus Saccharose und Hexamethylen-1,6-diisocyanat (53)**

In einem 1 L Doppelmantelreaktor werden 150.0 g (0.44 mol) Saccharose unter einer Stickstoffatmosphäre bei 80 °C in 1000 g Diethylethylphosphonat gelöst. Bei 75 °C werden 56.70 mL (59.25 g, 0.35 mol) Hexamethylen-1,6-diisocyanat (Zelunat 9033) über 1.5 h zugetropft und die Reaktion wird für 24 h unter Rühren fortgeführt. Nun werden erneut 50.0 g (0.15 mol) Saccharose in der bereits vorhandenen Mischung gelöst und langsam mit 18.90 mL (19.75 g, 0.12 mol) Hexamethylen-1,6-diisocyanat versetzt. Nach erneuten 24 h Reaktionszeit wird der zweite Reaktionszyklus mit 50.0 g (0.146 mol) Saccharose und 18.90 mL (19.75 g, 0.12 mol) Hexamethylen-1,6-diisocyanat wiederholt und zur Beendigung der Reaktion – Ninhydrintest auf Amine nach wässriger alkalischer Behandlung zeigt keine violette Verfärbung – die Lösung für weitere 24 h bei 80 °C gerührt, so dass sich eine Endviskosität von 265 mPas (15 Pa Schubspannung, 2 °/60, 20 °C) einstellt. Die Lösung hat eine Gesamt-Präpolymerkonzentration von 25.8 Gew.% bei einer Kohlenhydratkonzentration von 18.5 Gew.%. Es werden 1000 g der Präpolymer-Lösung **53** langsam und unter starkem Rühren (2000 U/min) in 3 L tert. Butylmethylether gegossen. Der Überstand wird abdekantiert und der Rückstand wird zwei mal mit je 1 L tert. Butylmethylether extrahiert. Der

Rückstand wird abgesaugt und i. Vak. getrocknet, so dass eine Ausbeute von 250 g (97 %) des Präpolymers **53** als farbloses Pulver vom Schmelzbereich 213 – 216 °C erhalten werden.

**(18) Synthese und Isolierung des Präpolymers aus Saccharose und Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (54)**

Analog der Vorschrift (17) werden in einem 1 L Doppelmantelreaktor 180.0 g (0.53 mol) Saccharose in 1200 g DEEP bei 80 °C gelöst. Nach Kühlung auf Raumtemp. werden über 4 h 105.50 g (0.42 mol) Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (Zelunat 9035) unter starkem Rühren zu der Lösung getropft und für 20 h gerührt. Nach erneutem Lösen von 60.0 g (0.18 mol) Saccharose bei 120 °C und schneller Kühlung auf Raumtemp. gibt man 35.0 g (0.14 mol) des MDI langsam zu der Lösung und lässt wiederum insgesamt 24 h rühren. Der zweite Reaktionszyklus mit 60.0 g (0.18 mol) Saccharose und 35.0 g (0.14 mol) MDI wird wiederholt, so dass eine 31.8 Gew.-proz. Lösung des Präpolymers **54** mit einem Saccharosegehalt von 20.5 Gew.% erhalten wird. Die Endviskosität der Lösung beträgt 10000 – 11000 mPas (15 Pa Schubspannung, 2 °/60, 20 °C).

Zur Isolierung des Präpolymers **54** aus dem Flammenschutzmittel DEEP werden 1000 g der Präpolymer-Lösung langsam und unter starkem Rühren (2000 U/min) in 3 L Eiswasser gegossen. Der Überstand wird abdekantiert und der Rückstand erneut in 1 L Eiswasser aufgenommen. Der Vorgang wird zweimal wiederholt, anschließend wird das Präpolymer abgesaugt und i. Vak. getrocknet. In einer Ausbeute von 315 g (99 %) wird das Saccharose-Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat-Präpolymer (**54**) als hellbeiges Pulver vom Schmelzbereich 218 – 222 °C erhalten.

**(19) Synthese und Isolierung des niedermolekularen Präpolymers aus Saccharose, Hexamethylen-1,6-diisocyanat und Phenylisocyanat (55)**

Analog der Vorschrift (18) werden in einem 1 L Doppelmantelreaktor 180.0 g (0.53 mol) Saccharose in 1200 g DEEP bei 80 °C unter einer Stickstoffatmosphäre gelöst. Anschließend werden 68.04 mL (71.10 g, 0.42 mol) Hexamethylen-1,6-diisocyanat (Zelunat 9033) zugetropft. Nach 23 h bei 80 °C werden 171.90 mL (187.80 g, 1.58 mol) Phenylisocyanat zugegeben. Sodann werden nach 2.5 h erneut 60.0 g (0.18 mol) Saccharose in der Reaktionsmischung gelöst; diese wird mit 22.68 mL (23.70 g, 0.14 mol) HDI und nach 5 h mit 57.30 mL (62.70 g, 0.53 mol) Phenylisocyanat versetzt. Der zweite Reaktionszyklus wird noch dreimal wiederholt. Nach dem letzten Zyklus wird für 24 h bei 80 °C nachgerührt und auf Raumtemp. abgekühlt. Die farblose Lösung hat einen Präpolymer-Gehalt von 44.9 Gew.% bei einem Saccharosegehalt von 19.3 Gew.% und einer Endviskosität von 23000 – 24000 mPas (15 Pa Schubspannung, 2 °/60, 20 °C). Durchschnittlich sind 4.2 Hydroxylgruppen pro Saccharosemolekül mit Isocyanatgruppen blockiert.

Die Isolierung des Präpolymers **55** erfolgt analog der Vorschrift (18) durch Ausfällen von 1000 g Präpolymer-Lösung in der dreifachen Menge Eiswasser unter starkem Rühren und wiederholte Extraktion des Flammschutzmittels mit je 1 L Eiswasser. Nach Filtrieren und Trocknen des Rückstandes i. Vak. erhält man 440 g (98 %) des Präpolymers **55** als farbloses Pulver mit dem Schmelzbereich 238 – 242 °C.

**(20) Synthese und Isolierung des höhermolekularen Präpolymers aus Saccharose, Hexamethylen-1,6-diisocyanat und Phenylisocyanat (56)**

Analog der Vorschrift (17) werden aus insgesamt 160.0 g (0.47 mol) Saccharose und 60.22 mL (62.93 g, 0.37 mol) HDI (Zelunat 9033) in 640 g DEEP eine 25.8 Gew.-proz. Lösung des Saccharose-HDI-Präpolymers (**53**) mit einem Saccharosegehalt von 18.5 Gew.% hergestellt. Diese Lösung wird mit 142.37 mL (155.76 g, 1.31 mol) Phenylisocyanat versetzt und 24 h bei 80 °C gerührt, bis der Ninhydrin-test negativ ist. Durchschnittlich sind 4.2 Hydroxylgruppen pro Saccharosemolekül mit

Isocyanatgruppen blockiert, und die Viskosität der Präpolymer-Lösung beträgt 900 – 1000 mPas (15 Pa Schubspannung, 2 °/60, 20 °C).

Nach dem Abkühlen wird die Lösung des Präpolymers **56** langsam und unter starkem Rühren (2000 U/min) in 3 L Eiswasser gegossen und nach dem Abdekantieren mit Eiswasser (3 × 1 L) extrahiert. Der Rückstand wird filtriert und i. Vak. getrocknet, wobei 369 g (98 %) des höhermolekularen Saccharose-HDI/PhNCO-Präpolymers (**56**) als farbloses Pulver erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 257 – 261 °C.

### **(21) Synthese und Isolierung des Präpolymers aus D-Glucitol und Hexamethylen-1,6-diisocyanat (57)**

In einem 1 L Doppelmantelreaktor werden 120.0 g (0.65 mol) D-Glucitol unter einer Stickstoffatmosphäre bei 80 °C in 880 g DEEP gelöst. Nach Zutropfen von 84.78 mL (88.60 g, 0.53 mol) Hexamethylen-1,6-diisocyanat (Zelunat 9033) über 1 h wird 24 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Lösen von weiteren 40.0 g (0.22 mol) D-Glucitol werden 28.32 mL (29.60 g, 0.18 mol) HDI über 1 h zugetropft, und es wird erneut 24 h bei 80 °C gerührt. Der zweite Reaktionszyklus wird noch zweimal wiederholt, so dass eine Lösung des Präpolymers **57** mit einer Konzentration von 32.2 Gew.% und einem D-Glucitolgehalt von 18.5 Gew.% mit einer Viskosität von 800 – 900 mPas (15 Pa Schubspannung, 2 °/60, 20 °C) entsteht.

Zur Isolierung des wasserlöslichen Präpolymers **57** werden 1000 g der Präpolymer-Lösung langsam unter starkem Rühren in 3 L Aceton gegeben. Nach dem Abdekantieren der überstehenden Lösung wird der Rückstand erneut mit Aceton (3 × 1 L) extrahiert, filtriert und i. Vak. getrocknet. Die Ausbeute des farblosen Präpolymers **57** beträgt 309 g (96 %); Schmp. 216 – 220 °C.



**(22) Synthese und Isolierung des Präpolymers aus D-Glucitol und Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (58)**

Zu einer Lösung von 140.0 g (0.77 mol) D-Glucitol in 860 g DEEP, die analog Vorschrift (21) hergestellt wird, werden bei Raumtemp. 153.8 g (0.62 mol) Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (Zelunat 9035) über 3 h zugetropft. Nach einer Reaktionszeit von 24 h werden in der Präpolymer-Lösung erneut 40.0 g (0.22 mol) D-Glucitol bei 80 °C gelöst, die Reaktionsmischung auf Raumtemp. gekühlt und schließlich 44.0 g (0.18 mol) MDI über 3 h zugetropft. Der zweite Reaktionszyklus wird nach 24 h nochmals wiederholt, so dass eine Lösung mit einer Präpolymer-Konzentration von 34.9 Gew.% mit einem D-Glucitolgehalt von 16.6 % vorliegt. Die Viskosität der Endlösung beträgt 3200 – 3500 mPas (15 Pa Schubspannung, 2 °/60, 20 °C).

Die Isolierung des Präpolymers erfolgt durch Ausfällen von 1000 g Lösung unter starkem Rühren in 3 L Eiswasser, wiederholte Extraktion mit Wasser (3 × 1 L), Filtration und Trocknung i. Vak. Dabei werden als Ausbeute 339.0 g (97 %) des Präpolymers **58** als beigefarbenes Pulver vom Schmelzpunkt 217 – 221 °C erhalten.

**(23) Synthese und Isolierung des niedermolekularen Präpolymers aus D-Glucitol, Hexamethylen-1,6-diisocyanat und Phenylisocyanat (59)**

In einem 1 L Doppelmantelreaktor werden 72.0 g (0.40 mol) D-Glucitol unter einer Stickstoffatmosphäre bei 80 °C in 528 g DEEP gelöst und langsam mit 50.87 mL (53.16 g, 0.32 mol) Hexamethylen-1,6-diisocyanat (Zelunat 9033) versetzt. Nach 24 h werden über 1 h 43.0 mL (47.04 g, 0.40 mol) Phenylisocyanat zugetropft, und es wird für 2 h bei 80 °C gerührt. Es folgen fünf weitere Reaktionszyklen mit nachstehenden Bedingungen: Zugabe von 24.00 g (0.13 mol) D-Glucitol und Lösen bei 80 °C, Zutropfen von 16.99 mL (17.76 g, 0.12 mol) HDI über 1 h und Rühren für 22 h bei 80 °C, Zutropfen von 14.37 mL (15.72 g, 0.13 mol) Phenylisocyanat und Rühren für 2 h bei 80 °C. Die Präpolymer-Lösung hat nach insgesamt sechs Reaktionszyklen eine Gesamt-Präpolymer-Konzentration von 46.5 Gew.% bei einem D-Glucitolgehalt von 19.4 Gew.% und eine Viskosität von 35000 – 36000 mPas (15 Pa Schubspannung, 2 °/60, 20 °C).

Die Isolierung erfolgt analog der Vorschrift (22), wobei aus 500 g Präpolymer-Lösung als Ausbeute 231 g (99 %) des niedermolekularen Präpolymers **59** als farbloses Pulver erhalten wird; Schmp. 248 – 252 °C.

**(24) Synthese und Isolierung des höhermolekularen Präpolymers aus D-Glucitol, Hexamethylen-1,6-diisocyanat und Phenylisocyanat (60)**

Analog der Vorschrift (21) wird aus insgesamt 101.8 g (0.56 mol) D-Glucitol und 72.10 mL (75.35 g, 0.45 mol) Hexamethylen-1,6-diisocyanat (Zelunat 9033) in 373 g DEEP das Präpolymer **57** hergestellt. Zu dieser Lösung werden bei 80 °C 60.87 mL (66.59 g, 0.56 mol) Phenylisocyanat gegeben, und es wird für 48 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Präpolymer-Lösung hat eine Präpolymer-Konzentration von 39.3 Gew.% mit einem D-Glucitolgehalt von 16.5 Gew.%; die Viskosität beträgt 18000 – 20000 mPas (15 Pa Schubspannung, 4 °/40, 20 °C).

Die Isolierung erfolgt analog der Vorschrift (23), wobei 500 g Präpolymer-Lösung nach Fällung und Waschen mit Eiswasser 193 g (98 %) des Präpolymers **60** als farbloses Pulver ergeben; Schmp. 249 – 253 °C.

**(25) Kontinuierliche Viskositätsmessung der Reaktion zwischen verschiedenen Sacchariden und Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat**

Durch Lösen einer entsprechenden Menge des zu untersuchenden Kohlenhydrats [10.0 g (29.21 mmol) Saccharose, 5.32 g (29.21 mmol) D-Glucitol, 10.05 g (29.21 mmol) 6-*O*- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-glucitol] unter einer Stickstoffatmosphäre bei 80 °C in 66.67 g (0.40 mol) DEEP wird eine 6.4 Mol% Lösung hergestellt. Nach Kühlung im Eisbad werden 5.85 g (23.4 mmol) Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (Zelunat 9035) zugegeben und durch Rühren homogenisiert. Sofort werden ca. 14 mL der Lösung in das Messsystem gefüllt und die Messung bei 20 °C gestartet. Die Dauer eines Reaktionszyklus beträgt 24 h. Durch erneutes Lösen des entsprechenden Kohlenhydrats nach dem ersten Reaktionszyklus in der bereits gebildeten Präpolymer-Lösung und Zugabe weiteren MDI bei 0 °C im Molverhältnis Kohlenhydrat : Diisocyanat = 5 : 4

wird die Konzentration weiter gesteigert und die Reaktion weiter verfolgt. In Tab. 33 sind die Konzentrations- und Messbedingungen der rheologischen Reaktionsverfolgung dargestellt.

Tab. 33: Bedingungen der 24 stündigen rheologischen Reaktionsverfolgung im Zylindersystem C-25 des Bohlin CSR-10 bei 20 °C unter einer Stickstoffatmosphäre.

Zyklus	Kohlenhydratgehalt [Mol%]	Schubspannung [Pa]
1	6.4	5
2	8.3	10
3	10.0	15
4	11.5	20
5	13.0	25
6 <sup>1</sup>	14.8	50
7 <sup>1</sup>	17.4	100

1) Im Fall der Saccharose konnten diese Zyklen aufgrund vorzeitiger Gelbildung nicht durch geführt werden

## (26) Hydroxylzahlbestimmung nach DIN 53 240

In einen 50 mL Rundkolben wird nach der berechneten Einwaage mit erwarteter OH-Zahl die Probe auf 1 mg genau eingewogen und mit 5 mL einer 25 Vol.% Ac<sub>2</sub>O/Pyridin Lösung versetzt. Sofort wird der Kolben an einen Kugelkühler mit Trockenrohr angeschlossen und für eine Stunde im Ölbad bei 140-150 °C am Rückfluss erhitzt. Anschließend werden durch den Kühler 4 ml VE-Wasser zugegeben und für weitere 5 min am Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen der Heizquelle läßt man die Probe 30 min bei RT abkühlen; der Kühler wird mit Ethanol in den Kolben ausgespült und die Probe mit Ethanol quantitativ in einen 100 ml Messzylinder übergeführt und aufgefüllt. Als Blindprobe werden 5 mL der 25 Vol.% Ac<sub>2</sub>O/Pyridin Lösung eingesetzt.

Zur Titration werden 10 mL der vorbereiteten Probe mit drei Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt, und unter Rühren wird schnell mit 0.1 N KOH in Ethanol bis zum bleibenden rosafarbenen Umschlag titriert.

$$\text{Einwaage EW: } EW = \frac{0.0088}{\frac{\text{ca. OH-Zahl}}{28050} + \frac{\% H_2O}{1800}}$$

$$\text{OH-Zahl: } OHZ = \frac{(b - a) \cdot F}{EW}$$

a = Verbrauch in cm<sup>3</sup> an KOH-Lösung bei Titration der Probe

b = Verbrauch in cm<sup>3</sup> an KOH-Lösung bei Titration der Blindprobe

F = Faktor zur Umrechnung von cm<sup>3</sup> Lauge in mg KOH; bei 0.1 N KOH ist F=5.61

EW= Einwaage der Probe in g

### (27) Hydrolysestabilität der Präpolymere auf Basis von Sacchariden und Diisocyanaten

Jeweils 5 Lösung aus 40 mg der Präpolymere **53 – 60** in 0.96 mL VE-Wasser werden verschlossen bei 70 °C im Wärmeschrank gelagert. Nach Entnahme der Proben nach 1, 3, 5, 10 und 24 h werden diese gefriergetrocknet und für die Gelpermeationschromatographie in 0.96 mL DMSO gelöst.

### (28) Bestimmung der Staudinger-Indizes von Präpolymeren auf Basis von Sacchariden und Diisocyanaten

Aus 100 mL einer 10 Gew.% Stammlösung der Präpolymere **53 – 60** in DMF (über Molekularsieb 3 Å,  $\eta_{\text{DMF}} = 0.9021$  mPas) werden neun Verdünnungen zu je 15 – 20 g von 1 – 9 Gew.% hergestellt. Mit einem Ubbelohde Viskosimeter Typ Ic (K = 0.03134) werden nach dem Spülen der Kapillare mit der jeweils zu vermessenden Lösung dreimal die Durchflusszeiten ermittelt und ein Mittelwert errechnet. Die spezifischen Viskositäten werden über den Konzentrationen aufgetragen und nach Extrapolation der resultierenden Geraden der Staudinger-Inex aus den y-Achsenabschnitten jedes Präpolymers berechnet. Die Korrelationskoeffizienten der Geraden sind > 0.99.

**(29) Allgemeines Herstellungsverfahren von PUR-Produkten**

Die Bestandteile der Polyolkomponente inklusive Katalysator werden vorgelegt und mit einem Ultraturax bei 4000 – 5000 U/min homogenisiert. Nach Entnahme einer vorgegebenen Menge der Polyolkomponente und eventuelle Zugabe eines Präpolymers wird diese erneut homogenisiert und mit der berechneten Menge der Isocyanatkomponente (Gl. 1, Kap. 4.2.1) versetzt. Schnell werden die beiden Komponenten mit einem Ultraturax bei 4000 – 5000 U/min, je nach Startzeit des Systems, für 5 – 15 s innig vermischt und in die vorgegebene Form gegossen. Nach der Aushärtung des Materials wird die Probe entnommen und für mindestens 24 h gelagert.

Berechnung der Hydroxylzahl der Polyolkomponente:

$$OH - Zahl = \frac{\sum_{i=1}^n m_i \cdot OHZ_i}{\sum_{i=1}^n m_i}$$

$m_i$  = Massenanteil des Rohstoffs i [g]

$OHZ_i$  = OH-Zahl des Rohstoffs i [mg KOH/g]

**PUR-Produkte unter Zusatz von Präpolymer-Lösungen im Flammschutzmittel  
Diethylethylphosphonat**

**(30) Hartschaum**

Polyolkomponente:

- 50 g Tercarol RF 55 (Glucose gestartetes Polypropylenoxid-Polyetherpolyol, Fa. Oxid, OHZ = 500 mg KOH/g)
- 30 g Caradol GB 250-01 (Glycerin gestartetes Polypropylenoxid-Polyetherpolyol, Fa. Shell, OHZ = 250 mg KOH/g)
- 1.0 g Tegostab B 8460 (Polysiloxan, Fa. Goldschmitt)
- 1.0 g Katalysator Polycat 8 (Aminkatalysator)
- 15 g Treibmittel Solkane141 b (Dichlorfluorethan, Solvay, sp.:32.1 °C)
- 1.6 g Wasser (OHZ = 6233 mg KOH/g)

⇒ OHZ = 431 mg KOH/g

20 bzw. 40 Gew.% der Polyolgrundmischung wurden durch die Präpolymer-Lösungen sowie 25proz. Saccharoselösungen in DEEP ersetzt. Die nach DIN 53420 bestimmten Hydroxylzahlen der Präpolymere wurden für die Berechnung der Hydroxylzahl der Polyolmischung halbiert. Die Katalysatormenge wurde konstant gehalten.

Isocyanatkomponente:

Zelunat 604 (polym. Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat), 31 % NCO,  $E_{w_{iso}}=135.5$

Mischungsverhältnis: A : B = 100 : 114 (Standardpolyol)

Äquivalentindex: 110 %

Die Probenmischungen wurden in einem 575 mL Kunststoffbecher frei handverschäumt.

### (31) Weichschaum

Polyolkomponente:

Zelupur HR 8938 aus laufender Produktion

89 g Polyetherpolyol (Molekulargewicht 6000)

5.0 g Zellöffner (Polyol mit hohem Ethylenoxidanteil)

1.0 g Vernetzer (kurzkettige Polyole)

1.0 g Stabilisator (Polysiloxan)

0.3 g gelierende Beschleuniger (Amine)

0.2 g blasende Beschleuniger (tert. Amine)

3.0 g Treibmittel (Wasser)

⇒ OHZ = 233 mg KOH/g

10 Gew.% der Polyolgrundmischung wurden durch die Präpolymer-Lösungen sowie 25proz. Saccharoselösungen in DEEP ersetzt. Die nach DIN 53420 bestimmten

Hydroxylzahlen der Präpolymere wurden für die Berechnung der Hydroxylzahl der Polyolmischung halbiert. Die Katalysatormenge wurde konstant gehalten.

Isocyanatkomponente:

Zelunat 5862 (polym. Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat), 24 % NCO,  $EW_{\text{iso}} = 175$

Mischungsverhältnis: A : B = 100 : 65 (Standardpolyol)

Äquivalentindex: 104 %

Die Probenmischungen wurden in einem 575 mL Kunststoffbecher vermischt und in einer 20 × 20 × 5 cm Form bei 45 °C auf ein Raumgewicht von 70 g/L geschäumt.

Trennmittel: Acmosil 37-5081, Fa. Acmos.

### (32) Elastomer

Polyolkomponente:

30 g Caradol GB 250-01 (Glycerin gestartetes Polypropylenoxid-Polyetherpolyol, Fa. Shell, OHZ = 250 mg KOH/g)

3.0 g Zeolithpulver T (4 Å)

0.8 g Katalysator DABCO EG (33 % Diazobicyclooctan in Ethylenglycol, OHZ = 560 mg KOH/g)

0.2 g Entschäumer Bevaloid

⇒ OHZ = 221 mg KOH/g

15 bzw. 30 Gew.% der Polyolgrundmischung wurden durch die Präpolymer-Lösungen sowie 25proz. Saccharoselösungen in DEEP ersetzt. Als Hydroxylzahlen der Präpolymere wurden die nach DIN 53420 bestimmten Werte halbiert. Die Katalysatormenge wurde konstant gehalten.

Isocyanatkomponente:

Zelunat 604 (polym. Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat), 31 % NCO,  $EW_{\text{iso}} = 135.5$

Mischungsverhältnis: A : B = 100 : 60 (Standardpolyol)

Äquivalentindex: 110 %

Die Probenmischungen wurden in einem 225 mL Kunststoffbecher handvermischt und in eine Standardform S1 Normstab gefüllt.

Trennmittel: Acmosil 36-4174 (Fa. Acmos Chemie GmbH).

### Gießharze

Polyolkomponente:

100 g Caradol MD 36-12 (Polymerpolyol mit 30 % Feststoffanteil, Fa. Shell, OHZ = 36 mg KOH/g)

10.0 g Butandiol-1,4 (OHZ = 1246 mg KOH/g)

3.0 g Zeolithpulver T (4 Å)

1.0 g Katalysator DABCO EG (33 % Diazobicyclooctan in Ethylenglycol, OHZ = 560 mg KOH/g)

⇒ OHZ = 146 mg KOH/g

Die OH-Zahl der Zusätze wird bei der Berechnung als 0 mg KOH/g angenommen und die Katalysatormenge konstant gehalten.

Isocyanatkomponente:

Zelunat 3849 (Suprasec VM 30, polym. Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat), 28.6 % NCO,  $EW_{iso}=147$

Die Probenmischungen wurden in einem 225 mL Kunststoffbecher handvermischt und in eine Form  $10 \times 10 \times 1$  cm mit dem Trennmittel Acmosil 36-4174 gegossen. Nach dem Aushärten wurde die Dicke des Materials in einer Spaltmaschine auf 3 mm eingestellt.



**(33) Variation des Equivalentindex von Polyurethan-Gießharzen**

Der Equivalentindex wird von 60 – 150 % variiert, wobei die Konzentration der Zusätze auf 20 Gew.%, bezogen auf die eingesetzte Polyolmasse, eingestellt wird.

Mischungsverhältnis: A : B = 100 : 32

**(34) Shore-Härte A für Elastomere und Gießharze nach DIN 53505, ISO/R 868**

Die Probenteile werden mit einer Messuhr zur Härteprüfung der Fa. Zwick fünfmal vermessen und das arithmetische Mittel gebildet.

**(35) Zugfestigkeit und Bruchdehnung für Elastomere und Gießharze nach DIN 53 504**

Probenvorbereitung:

Aus den Elastomerplatten, Dicke ca. 3 mm, werden mit einem Stanzeisen je fünf Normstäbe S2 herausgestanzt.

Durchführung der Messung:

Bei einer Einspannlänge von 40 mm und einer markierten Messlänge von 20.0 mm werden die Probekörper mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 200 mm/min bis zum Bruch gedehnt.

$$\text{Zugfestigkeit } \sigma_B: \sigma_B = \frac{F_{\max.}}{S_0}$$

$$\text{Dehnung } \delta_R: \delta_R = \frac{L_B - L_0}{L_0} * 100$$

$F_{\max.}$  = Höchstkraft vor dem Bruch [N]

$S_0$  = Anfangsquerschnitt des Probekörpers [mm<sup>2</sup>]

$L_0$  = Anfangsmesslänge (15.0 mm)

$L_B$  = Messlänge vor dem Bruch [mm]

**(36) Variation der Präpolymer-Konzentration von Polyurethan-Gießharzen**

Der Equivalentindex wird konstant bei 100 % eingestellt und die Konzentration der Zusätze zwischen 5 – 60 Gew.%, bezogen auf die Polyolmasse, variiert.

Mischungsverhältnis: A : B = 100 : 32

Die Bestimmung der Shore Härte A sowie der Zugfestigkeit und Bruchdehnung erfolgt analog den Vorschriften (34) bzw. (35).

**Hartschäume unter Zusatz von Präpolymeren auf Basis von Sacchariden und Diisocyanaten****(37) Herstellung von Hartschäumen**

Polyolkomponente:

- 300 g Terol 256 (Polyesterpolyol, Fa. Oxid, OHZ = 256 mg KOH/g)
- 200 g Caradol LP 530 (Amin gestartetes aromatisches Polyetherpolyol, Fa. Shell, OHZ = 530 mg KOH/g)
- 150 g Flammenschutzmittel Tris-(2-chlorisopropyl)-phosphat (TCPP)
- 150 g Treibmittel Solkane141 b (Dichlorfluorethan, Fa. Solvay, sp.: 32.1 °C)
- 10.0 g Tegostab B 8460 (Fa. Goldschmitt)
- 10.0 g Wasser
- 4.0 g Katalysator Polycat 8 (Aminkatalysator)

⇒ OHZ = 299 mg KOH/g

20 Gew.% der Polyolgrundmischung wurden durch die reinen Kohlenhydrate Saccharose und D-Glucitol bzw. die Präpolymere auf Basis der entsprechenden Saccharide ersetzt, wobei die Katalysatormenge konstant gehalten wurde. Die OH-Zahlen der Zusätze wurden als 0 mg KOH/g angenommen.

Isocyanatkomponente:

Zelunat 604 (polym. Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat), 31 % NCO,  $E_{w_{iso}}=135.5$

Die Probenmischungen wurden in einem 575 mL Kunststoffbecher vermischt und in einer  $20 \times 30 \times 25$  cm Form frei geschäumt.

Tab. 14: Reaktionszeiten der Hartschaummischungen unter Zusatz von Präpolymeren auf Basis von Sacchariden und Diisocyanaten.

Zusatz		OH-Zahl Polyol [mg KOH/g]	MV A : B <sub>110%</sub> [Teile]	Startzeit [s]	Steigzeit [s]	Abbindezeit [s]
-	-	299	100 : 79	20	70	65
Saccharose (Puder)	<b>1</b>	239	100 : 65	20	70	60
Saccharose-HDI	<b>53</b>	239	100 : 65	25	90	75
Saccharose-MDI	<b>54</b>	239	100 : 65	25	80	70
Saccharose- HDI/PhNCO (nm)	<b>55</b>	239	100 : 65	20	80	65
Saccharose- HDI/PhNCO (hm)	<b>56</b>	239	100 : 65	25	80	60
D-Glucitol (Puder)	<b>2</b>	239	100 : 65	20	85	75
D-Glucitol-HDI	<b>57</b>	239	100 : 65	25	100	80
D-Glucitol-MDI	<b>58</b>	239	100 : 65	20	100	70
D-Glucitol- HDI/PhNCO (nm)	<b>59</b>	239	100 : 65	20	100	75
D-Glucitol- HDI/PhNCO (hm)	<b>60</b>	239	100 : 65	20	95	75

**(38) Druckspannungsmessungen an Hartschaumteilen nach DIN 53 421**

Probenvorbereitung:

Mit einer Bandsäge werden aus dem mittleren Bereich der Hartschaumblöcke je drei Würfel der Größe  $30.0 \times 30.0 \times 30.0$  mm herausgeschnitten und mit einer Schieblehre auf  $\pm 0.1$  mm vermessen.

Durchführung der Messung:

Jeder Hartschaumwürfel wird zwischen zwei planparallelen Messplatten der Universalprüfmaschine mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 3 mm/min auf 10 % und 20 % seiner ursprünglichen Probenhöhe verformt, wobei die Zunahme der Kraft über der Deformation aufgenommen wird. Es werden drei Würfel vermessen und der Mittelwert gebildet.

$$\text{Druckspannung bei 10 \% Stauchung } \sigma_{d10}: \sigma_{d10} = \frac{F_{10}}{A_0}$$

$F_{10}$  = Kraft bei einer Stauchung von 10 % [N]

$A_0$  = Anfangsquerschnitt des Propekörpers [mm]

**(39) Drei-Punkt-Biegefestigkeit von Hartschäumen nach DIN 53423**

Probenvorbereitung:

Mit einer Bandsäge werden aus dem mittleren Bereich der Hartschaumblöcke je drei Quader der Größe  $120.0 \times 25.0 \times 20.0$  mm herausgeschnitten und mit einer Schieblehre auf  $\pm 0.1$  mm vermessen.

Durchführung der Messung:

Beim Biegeversuch wird der Probekörper als Balken auf 2 Stützen, die sich im Abstand von 10.0 cm befinden, durch die Einzelkraft  $F$  in der Mitte beansprucht.

Die Biegeschneide wird auf die ganze Breite des Probekörpers aufgelegt und durch gleichmäßiges Steigern der Kraft wird der Probekörper gebogen. Die Vorschubgeschwindigkeit des Biegestempels beträgt 10 mm/min. Beim Versuch ist abzulesen:

- a) bei Probekörpern, die vor dem Erreichen einer Durchbiegung von 20 mm zu Bruch gehen, die Kraft und die Durchbiegung beim Bruch
- b) bei Probekörpern, die bei der Durchbiegung von 20 mm nicht brechen, die Kraft in dem Augenblick, in dem diese Durchbiegung erreicht wird.

$$\text{Biegespannung } \sigma_b: \sigma_b = \frac{M}{W}$$

im Falle des Bruches mit Biegespannung  $\sigma_{bB}$  bezeichnet

M: Biegemoment in der Mitte des Probekörpers in [Nmm]

W: Widerstandsmoment des Querschnittes des Probekörpers in mm<sup>3</sup>

$$\text{Biegemoment M: } M = \frac{F \cdot l_s}{4}$$

F: Kraft [N]

$l_s$ : Stützweite [mm]

Bei rechteckigem Querschnitt des Probekörpers ist:

$$\text{Widerstandsmoment W: } W = \frac{b \cdot h^2}{6}$$

b: Breite des Probekörpers [mm]

h: Höhe des Probekörpers [mm]

$$\text{Daraus folgt: } \sigma_b = \frac{F \cdot l_s \cdot 3}{b \cdot h^2 \cdot 2}$$

Es werden drei Quader vermessen und der Mittelwert gebildet.

#### (40) Bestimmung der Dimensionsstabilität/Formstabilität nach DIN 53431

Probenvorbereitung:

Mit einer Bandsäge werden aus dem mittleren Bereich der Hartschaumblöcke je drei Würfel der Größe 30.0 × 30.0 × 30.0 mm herausgeschnitten und mit einer Schieblehre auf ± 0.1 mm vermessen.

Durchführung der Messung:

Die Probekörper werden für 24 h bei 70 °C gelagert. Zwei Stunden nach der Beanspruchung und Lagerung bei Raumtemp. werden die Probekörper erneut vermessen.

Die Auswertung erfolgt nach folgenden Zahlenwertgleichungen in allen drei Raumrichtungen:

$$\text{Längenänderung in \%} = \frac{L_t - L_0}{L_0} \cdot 100$$

$$\text{Breitenänderung in \%} = \frac{W_t - W_0}{W_0} \cdot 100$$

$$\text{Dickenänderung in \%} = \frac{T_t - T_0}{T_0} \cdot 100$$

mit  $L_0$ ,  $W_0$ ,  $T_0$ : Maße der Probekörper vor der Lagerung [mm]  
und  $L_t$ ,  $W_t$ ,  $T_t$ : Maße der Probekörper nach der Lagerung [mm]

#### (41) Hydrolysestabilität von Hartschäumen

Probenvorbereitung:

Es werden aus einer Hartschaumprobe 5.0 g Schaumschnitzel der Abmessungen 30 x 2 x 2 mm geschnitten und in eine 250 mL Flasche mit 100 mL VE-Wasser gefüllt.

Durchführung der Messung:

Die Proben werden 24 h unter Schütteln bei 70 °C gelagert, wobei Flüssigkeitsproben nach 1, 3, 5, 10 und 24 h entnommen werden und per HPLC der Saccharidgehalt der Lösungen bestimmt wird.

**(42) Prüfung des Brandverhaltens von Baustoffen nach der Brandklasse B2 nach DIN 4102**

Probenvorbereitung:

Mit einer Bandsäge werden aus dem mittleren Bereich der Hartschaumblöcke je zwei Quader der Größe  $230 \times 90 \times 25$  mm herausgeschnitten.

Durchführung der Messung:

Die Brandprüfung erfolgt im Kleinbrennertest, wobei folgende Prüfkriterien erfüllt werden:

Probekörper: 90 mm x 230 mm, Messmarken 40 mm und 190 mm von der Probenunterkante

Probenanordnung: senkrecht

Zündquelle: Kleinbrenner, Neigung  $45^\circ$ , Flammenhöhe 20 mm

Versuchsdauer: 15 s

Ergebnis: Die Prüfung gilt als bestanden, wenn bei keiner Probe bei Flächenbeflammung die Flammenspitze die obere Messmarke innerhalb von 20 s erreicht.

**Weichschäume unter Zusatz von Präpolymeren auf Basis von Sacchariden und Diisocyanaten****(43) Herstellung von Weichschäumen**

Polyolkomponente:

Zelupur HR 8938 aus laufender Produktion

89.0 g Polyetherpolyol (Molekulargewicht 6000)

5.0 g Zellöffner (Polyol mit hohem Ethylenoxidanteil)

1.0 g Vernetzer (kurzkettige Polyole)

1.0 g Stabilisator (Polysiloxan)

0.3 g gelierende Beschleuniger (Amine)

0.2 g blasende Beschleuniger (tert. Amine)

3.0 g Treibmittel (Wasser)

⇒ OHZ = 233 mg KOH/g

20 Gew.% der Polyolgrundmischung wurden durch die reinen Kohlenhydrate Saccharose und D-Glucitol bzw. durch die hergestellten Präpolymere ersetzt, wobei die Katalysatormenge konstant gehalten wurde. Als Hydroxylzahlen der Präpolymere wurden die nach DIN 53420 bestimmten Werte benutzt.

Isocyanatkomponente:

Zelunat 5862 (polym. Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat), 24 % NCO,  $EW_{iso} = 175$ .

Äquivalentindex: 90 %

Die Probenmischungen wurden in einem 575 mL Kunststoffbecher vermischt und in einer 20 × 20 x 5 cm Form bei 45 °C auf ein Raumgewicht von 72 bzw. 78 g/L geschäumt. Trennmittel: Acmosil 37-5081, Fa. Acmos.



Tab. 35: Reaktionszeiten der Weichschaummischungen unter Zusatz von Präpolymeren auf Basis von Sacchariden und Diisocyanaten.

Zusatz		OH-Zahl Polyol [mg KOH/g]	MV A : B <sub>90%</sub> [Teile]	Startzeit [s]	Steigzeit [s]	Abbindezeit [s]
-	-	233.0	100 : 65	30	120	160
Saccharose (Puder)	<b>1</b>	317.5	100 : 89	30	140	180
Saccharose-HDI	<b>53</b>	261.7	100 : 74	45	180	240
Saccharose-MDI	<b>54</b>	252.6	100 : 71	50	160	220
Saccharose- HDI/PhNCO (nm)	<b>55</b>	212.9	100 : 60	45	145	180
Saccharose- HDI/PhNCO (hm)	<b>56</b>	212.9	100 : 60	50	180	300
D-Glucitol (Puder)	<b>2</b>	371.3	100 : 104	50	180	360
D-Glucitol-HDI	<b>57</b>	264.4	100 : 74	60	240	600
D-Glucitol-MDI	<b>58</b>	251.0	100 : 70	45	180	380
D-Glucitol- HDI/PhNCO (nm)	<b>59</b>	219.9	100 : 62	45	190	320
D-Glucitol- HDI/PhNCO (hm)	<b>60</b>	219.9	100 : 62	45	185	240

#### (44) Zugfestigkeit und Bruchdehnung von Weichschäumen nach DIN 53571

Probenvorbereitung:

Aus den Weichschaumkissen werden fünf Streifen der Größe  $20 \times 5 \times 1$  cm geschnitten und mit dem Stanzeisen je ein Normstab mit den folgenden Abmessungen gestanzt: Länge 152 mm, Messlänge 50.00 mm, Breite 13.00 mm, Dicke 10.00 mm.

Durchführung der Messung:

Bei einer Einspannlänge von 100 mm und einer markierten Messlänge von 50.00 mm werden die Probekörper mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 500 mm/min bis zum Bruch gedehnt.

$$\text{Zugfestigkeit } \sigma_B: \sigma_B = \frac{F_{\max.}}{S_0}$$

$$\text{Dehnung } \delta_{R1}: \delta_{R1} = \frac{L_B - L_0}{L_0} * 100$$

$F_{\max.}$  = Höchstkraft vor dem Bruch [N]

$S_0$  = Anfangsquerschnitt des Probekörpers [mm<sup>2</sup>]

$L_0$  = Anfangsmesslänge (50.00 mm)

$L_B$  = Messlänge vor dem Bruch [mm]

#### (45) Stauchhärte und Federkennlinie von Weichschäumen nach DIN 53 577

Probenvorbereitung:

Aus den Weichschaumkissen werden fünf Quader mit den Abmessungen 50.0 × 50.0 × 25.0 mm ± 0.1 mm herausgeschnitten.

Durchführung der Messung:

Die Probenteile werden mit der quadratischen Grundfläche zwischen zwei planparallele Druckplatten der Prüfmaschine gelegt und mit einer Vorspannung von 0.1 kPa die Ausgangsdicke ermittelt. Mit einer Beanspruchungsgeschwindigkeit von 100 mm/min werden die Formteile um 70 % der Ausgangsdicke entgegen der Aufsteigrichtung zusammengedrückt und anschließend mit der gleichen Geschwindigkeit wieder vollständig entlastet. Dieser Be- und Entlastungszyklus wird unmittelbar aufeinanderfolgend viermal durchgeführt. Als Bezugspunkt für alle Verformungen gilt die Ausgangsdicke.

Die Druckspannungs-Verformungsdiagramme werden durch Umrechnung des Kraft-Weg-Diagramms ermittelt, wobei für die der Umrechnung die Ausgangsdicke der Probekörper zugrundegelegt wird. Zu den jeweils in Prozent der Ausgangsdicke

angegebenen Verformungen werden die Quotienten aus den bei Be- und Entlastung gemessenen Kräften und dem Anfangsquerschnitt  $A_0$  des Probekörpers in N angegeben. Zur Bestimmung der Stauchhärte wird die Kraft, die beim 4. Belastungsvorgang zu der festgelegten Verformung von 40 % des Probekörpers geführt hat, aus dem Kraft-Weg-Diagramm entnommen und auf den Anfangsquerschnitt  $A_0$  des Probekörpers bezogen.

$$\text{Stauchhärte bei 40 \% Verformung } \sigma_{D,40} : 1000 * \frac{F_{40}}{A_0}$$

$F_{40}$  = Kraft bei 40 % Stauchung [N]

$A_0$  = Anfangsquerschnitt des Probekörpers [mm<sup>2</sup>]

#### **(46) Bestimmung des Druckverformungsrestes von Weichschaumteilen nach konstanter Verformung nach DIN 53572**

Probenvorbereitung:

Aus den Weichschaumkissen werden fünf Quader mit den Abmessungen  $50.0 \times 50.0 \times 25.0 \text{ mm} \pm 0.1 \text{ mm}$  herausgeschnitten.

Durchführung der Prüfung:

Die Weichschaumformteile werden mit der quadratischen Fläche zwischen zwei Edelstahlplatten mittels Abstandsstücke auf 50 % = 1.25 cm der ursprünglichen Probenhöhe zusammengedrückt. Nach einer Lagerzeit von 22 h im Wärmeschrank bei 70 °C werden die Probekörper entlastet und nach 2 h bei Raumtemp. die Rückerholungshöhen  $h_R$  gemessen.

$$\text{DVR (50 \% , 70 }^\circ\text{C, 22 h)} = \frac{h_0 - h_R}{h_0} \cdot 100$$

$h_0$ : Probekörperhöhe vor der Beanspruchung (25.0 mm)

$h_R$ : Probekörperhöhe nach der Beanspruchung und 2 h Erholung [mm]

**(47) Künstliche Alterung nach DIN 53578**

Probenvorbereitung:

Es werden Probekörper entsprechend der anschließenden Prüfungen (Normstab, Quader) hergestellt.

Hydrolyse im Dampfautoklaven:

Bei geöffnetem Dampfautoklaven wird das eingefüllte VE-Wasser auf 95 °C vorgeheizt. Nach Erreichen der Temperatur werden die Probekörper in den Prüfraum eingebracht und der Dampfautoklav verschlossen. Nach Erreichen der Prüftemperatur (120 °C) beginnt die Prüfdauer. Nach Ablauf der Prüfdauer von 1, 2, 3, 4 und 5 h wird der Dampfautoklav entlastet, und die Proben werden entnommen. Anschließend werden die Proben bei 70 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Eigenschaften der Probekörper ohne und mit Hydrolyse werden entsprechend den DIN-Vorschriften bestimmt.

Prozentuale Änderung der Eigenschaft:  $\frac{P_A - P_0}{P_0} \cdot 100$

$P_0$ : Mittelwert der Anfangswerte der geprüften Eigenschaft

$P_A$ : Mittelwert der Endwerte der geprüften Eigenschaft

**Elastomere unter Zusatz von Präpolymeren auf Basis von Sacchariden und Diisocyanaten****(48) Herstellung von Elastomeren**

Polyolkomponente:

25.0 g Caradol 36-12 (Glycerin gestartetes Polypropylenoxid-Polyetherpolyol, Fa. Shell, OHZ = 36 mg KOH/g)

64.0 g Caradol MD 30-01 (Polymerpolyol mit 30 % Feststoffanteil, Fa. Shell, OHZ = 28 mg KOH/g)

8.0 g 1,4-Butandiol (OHZ = 1247 mg KOH/g)

0.6 g Katalysator DABCO 33 LV (33 % Diazabicyclo-[2.2.2]-octan in Diethylenglycol, OHZ = 560 mg KOH/g)

0.5 g Tegostab B 4113

0.5 g Wasser (OHZ = 6233 mg KOH/g)

⇒ OHZ = 164 mg KOH/g

20 Gew.% der Polyolgrundmischung wurden durch Saccharose und D-Glucitol bzw. die Präpolymere aus den entsprechenden Sacchariden und Diisocyanaten ersetzt, wobei die Katalysatormenge konstant gehalten wurde. Die OH-Zahlen der Zusätze wurden als 0 mg KOH/g angenommen.

Isocyanatkomponente:

Zelunat 8814 (polym. Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat), 38 % NCO,  $EW_{iso} = 110$ .

Äquivalentindex: 100 %

Die Probenmischungen wurden in einem 225 mL Kunststoffbecher handvermischt und in eine Form  $10 \times 10 \times 1$  cm mit dem Trennmittel Acmosil 36-4174 (Fa. Acmos) gegossen. Nach dem Aushärten wurde die Dicke des Materials in einer Spaltmaschine auf 3 mm eingestellt.

Tab. 36: Reaktionszeiten der Elastormischungen unter Zusatz von Präpolymeren auf Basis von Sacchariden und Diisocyanaten.

Zusatz		OH-Zahl Polyol [mg KOH/g]	MV A : B <sub>100%</sub> [Teile]	Startzeit [s]	Steigzeit [s]	Abbindezeit [s]
-	-	163.5	100 : 32	30	90	135
Saccharose (Puder)	<b>1</b>	135.9	100 : 27	25	60	125
Saccharose-HDI	<b>53</b>	135.9	100 : 27	40	180	300
Saccharose-MDI	<b>54</b>	135.9	100 : 27	35	80	125
Saccharose- HDI/PhNCO (nm)	<b>55</b>	135.9	100 : 27	30	80	120
Saccharose- HDI/PhNCO (hm)	<b>56</b>	135.9	100 : 27	35	80	120
D-Glucitol (Puder)	<b>2</b>	135.9	100 : 27	30	95	150
D-Glucitol-HDI	<b>57</b>	135.9	100 : 27	35	95	360
D-Glucitol-MDI	<b>58</b>	135.9	100 : 27	30	95	120
D-Glucitol- HDI/PhNCO (nm)	<b>59</b>	135.9	100 : 27	30	90	130
D-Glucitol- HDI/PhNCO (hm)	<b>60</b>	135.9	100 : 27	30	90	140

## **IV. LITERATUR**

## Literatur

- [1] F.W. Lichtenthaler, *Carbohydrates as Organic Raw Materials*, Monographie, VCH Verlagsges., Weinheim/New York, **1991**.
- [2] M. Eggersdorfer, *Spektrum der Wissenschaft – Perspektiven nachwachsender Rohstoffe in Energiewirtschaft und Chemie*, MBH Verlagsges., Heidelberg, Juni **1994**, 96-102.
- [3] G. A. Reinhardt, *Energie und CO<sub>2</sub>-Bilanzierung nachwachsender Rohstoffe*, F. Vieweg & Sohn Verlagsges., Braunschweig, **1993**.
- [4] W. Umbach, *Perspektiven nachwachsender Rohstoffe in der Chemie* (Hrsg.: H. Eierdanz), VCH Verlagsges., Weinheim/New York, **1996**, XXIX-XLI.
- [5] Bericht des US-Landwirtschaftsministeriums (USDA), in: *Zuckerind. (Berlin)* **1996**, 121, 274.
- [6] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 22. Aufl., S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1991**, 455.
- [7] D. v. Denffer, H. Ziegler, F. Ehrendorfer, A. Bresinsky, *Lehrbuch der Botanik*, 32. Aufl., Fischer Verlag, Stuttgart/New York, **1983**, 368.
- [8] U. Lüttge, M. Kluge, G. Bauer, *Botanik – Ein grundlegendes Lehrbuch*, VCH Verlagsges., Weinheim/New York, **1988**, 134-135.
- [9] H. Mohr, P. Schopfer, *Lehrbuch der Pflanzenphysiologie*, Springer-Verlag, Heidelberg, **1978**, 484-487.
- [10] R. Weidenhagen, S. Lorenz, *Angew. Chem.* **1957**, 69, 641; *Z. Zuckerind.* **1957**, 7, 533-534.
- [11] H. Schiweck, M. Munir, K.M. Rapp, B. Schneider, M. Vogel, *Carbohydrates as Organic Raw Materials* (Hrsg.: F.W. Lichtenthaler), VCH Verlagsges., Weinheim/New York, **1991**, 57-94.
- [12] M. Kunz, *Ullmann's Encyclopedia Ind. Chem.*, Vol. A25, **1994**, 426-428.
- [13] F.W. Lichtenthaler, *Zuckerind. (Berlin)* **1991**, 116, 701-712.
- [14] F.W. Lichtenthaler, *Modern Synthetic Methods* (Hrsg.: R. Scheffold), VCH Verlagsges., Weinheim/New York, **1992**, 273-376.
- [15] *Zucker in Zahlen* (Hrsg.: Wirtschaftliche Vereinigung Zucker), September **1999**, Anhang 9, 1-10.
- [16] C. Bertram, *Zuckerind. (Berlin)* **1993**, 118, 880-885.



- [17] F.-J. Feiter, *Perspektiven nachwachsender Rohstoffe in der Chemie* (Hrsg.: H. Eierdanz), VCH Verlagsges., Weinheim/New York, **1996**, XVII-XXI.
- [18] U. Witt, R.-J. Müller, J. Klein, *Biologisch abbaubare Polymere – Status und Perspektiven*, **1996**, Studie des Franz-Patatz-Zentrums, Braunschweig.
- [19] a) P. Verdeguer, N. Merat, A. Gaset, *J. Mol. Catal.* **1993**, 85, 327-344. – b) N. Merat, P. Verdeguer, L. Rigal, A. Gaset (Fr. Demande), *FR 2.669.634*, **1992**; *Chem. Abstr.* **1992**, 116, 38762t. – c) E. I. Leupold (Hoechst AG), *Ger. Offen. DE 3826073 A1*, **1990**; *Chem. Abst.* **1990**, 113, 23678. – d) L. Cottier, G. Descotes, S. Lewkowski, *Pol. J. Chem.* **1994**, 68, 693-698.
- [20] a) H. von Hopf, A. Krieger, *Makromol. Chem.* **1961**, 47, 93-113. – b) P.M. Hertjes, G.J. Kok, *Delft Progr. Rep.* **1974**, A1, 59. – c) A. Mitiakoudis, A. Gandini, H. Cherdame, *Polym. Commun.* **1985**, 26, 246-249. – d) T. El Haji, A. Masroua, J.C. Martin, G. Descotes, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1987**, 5, 855-860. – e) A. Mitiakoudis, A. Gandini, *Macromolecules* **1991**, 24, 830-835.
- [21] T.P. Bird, W.A.P. Black, E. Dewar, D. Rutherford, *Chem. Ind. (London)* **1960**, 1331-1332.
- [22] J. Klein, K.D. Blumenberg, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1986**, 7, 621-625.
- [23] J. Klein, K. D. Blumenberg, *Makromol. Chem.* **1988**, 189, 805-813.
- [24] J. Klein, D. Herzog, *Makromol. Chem.* **1987**, 188, 1217-1232.
- [25] M. Kunz, *Nachwachsende Rohstoffe – Perspektiven für die Chemie* (Hrsg.: M. Eggersdorfer, S. Warwel, G. Wulff), VCH Verlagsges., Weinheim/New York, **1993**, 367-374.
- [26] G. Wulff, *Nachwachsende Rohstoffe – Perspektiven für die Chemie* (Hrsg.: M. Eggersdorfer, S. Warwel, G. Wulff), VCH Verlagsges., Weinheim/New York, **1993**, 281-300.
- [27] G. Wulff, J. Schmid, T. Venhoff, *Carbohydrates as Organic Raw Materials* (Hrsg.: F.W. Lichtenthaler), VCH Verlagsges., Weinheim/New York, **1991**, 311-322.
- [28] A. Hugill, *Sugar and all That. A History of Tate & Lyle*, Gentry Books, London, **1978**, Einleitung.
- [29] V. Prey, *Z. Zuckerind.* **1957**, 7, 444-450; *Zucker* **1961**, 14, 425-441; *Zucker* **1962**, 14, 549-554.

- [30] H. Schiweck, *Zucker* **1961**, *14*, 114-121, 142-149.
- [31] E. Reinefeld, R.-D. Hoffmann, *Zuckerind. (Berlin)* **1980**, *105*, 736-744.
- [32] E. Reinefeld, *Zuckerind. (Berlin)* **1987**, *112 (12)*, 1049-1055.
- [33] M. Kunz, C. Recker, *Carbohydrates in Europe* **1995**, *13*, 11-15.
- [34] M. Kunz, H. Puke, C. Recker, *Chem.-Ing.-Tech.* **1995**, *67*, 836-842.
- [35] H.E. van Dam, A.P.G. Kieboom, H. van Bekkum, *Starch/Stärke* **1986**, *38*, 95-101.
- [36] H. Schiweck, M. Munir, K.M. Rapp, B. Schneider, M. Vogel, *Carbohydrates as Organic Raw Materials* (Hrsg.: F.W. Lichtenthaler), VCH Verlagsges., Weinheim/New York, **1991**, 57-94.
- [37] B.F.M. Kuster, *Starch/Stärke* **1990**, *42/8*, 314-321.
- [38] G.P. Rizzi, H.M. Taylor, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1978**, *55*, 398-401.
- [39] R.W. Boggs, *Fette, Seifen, Anstrich.* **1986**, *88*, 154-158.
- [40] Bezeichnung for Olestra<sup>®</sup>, ein Procter & Gamble Produkt, Vgl. z.B. *TIME Magazin*, Titelbericht 8. Januar **1996**, Ausgabe 8, 27-33.
- [41] E.M. Kirchner, *Chem. Eng. News* **1997**, *75 (16)*, 19-25.
- [42] M. Kunz, *Zuckerind.* **1988**, *113*, 273-278.
- [43] K. Buchholz, *Zuckerind.* **1987**, *112*, 1059-1062.
- [44] R. Weidenhagen, S. Lorenz (Süddeutsche Zucker AG, Mannheim), *DE 1 049 800*, **1957**; *Chem. Abstr.* **1961**, *55*, 2030b.
- [45] W. Crüger, L. Draht, M. Munir (Bayer AG), *DE 2 741 197*, **1979**; *Chem. Abstr.* **1979**, *90*, 184932.
- [46] W. Crüger, L. Draht, M. Munir (Bayer AG), *DE 2 806 216*, **1979**; *EP 1099*, **1979**; *Chem. Abstr.* **1979**, *91*, 156068.
- [47] H. Schiweck, M. Munir, K.M. Rapp, B. Schneider, M. Vogel, *Zuckerind.* **1990**, *115 (7)*, 555-565.
- [48] H. Schiweck, G. Steinle, L. Haberl (Süddeutsche Zucker AG, Mannheim), *DE 2 217 628*, **1973**; *Chem. Abstr.* **1974**, *80*, 83527.
- [49] H. Schiweck, G. Steinle, M. Munir, L. Müller, W. Gau (Süddeutsche Zucker AG, Mannheim), *DE 2 520 173*, **1976**; *Chem. Abstr.* **1977**, *86*, 140405.
- [50] J. Klein, W. Behrens, M. Kunz (Südzucker AG), *EP 255 033*, **1987**; *Chem. Abstr.* **1989**, *110*, 95711j.

- [51] M. Kunz, *Carbohydrates as Organic Raw Materials II* (Hrsg.: G. Descotes), VCH Verlagsges., Weinheim/New York, **1993**, 133-161.
- [52] M. Kunz, *Carbohydrates as Organic Raw Materials* (Hrsg.: F.W. Lichtenthaler), VCH Verlagsges., Weinheim/New York, **1991**, 127-153.
- [53] J. Rombach, H. Kluge, A. Schellenberger, J. Herrman, T. Ernestin, B. Klich (VEB Ingenieurtechnik Halle), *Ger. Offen. DE 3735533 A1*, **1989**; *Chem. Abstr.* **1989**, *110*, 210976.
- [54] H. Schiweck, *Alimenta 2* **1989**, 31-35.
- [55] K.M. Rapp, *Nachwachsende Rohstoffe – Perspektiven für die Chemie* (Hrsg.: M. Eggersdorfer, S. Warwel, G. Wulff), VCH Verlagsges., Weinheim/New York, **1993**, 183-196.
- [56] K. Buchholz, M. Kunz, *Zuckerind. (Berlin)* **1990**, *115* (1), 20-24.
- [57] K. Buchholz, E. Stoppok, K. Matalla, K.-D. Reh, H.J. Jörding, in: *Carbohydrates as Organic Raw Materials* (Hrsg.: F.W. Lichtenthaler), VCH Verlagsges., Weinheim/New York, **1991**, S. 155-168.
- [58] E. Stoppok, K. Matalla, K. Buchholz, *Applied Microbiol. Biotechnol.* **1992**, *36*, 604-610.
- [59] M. Pietsch, M. Walter, K. Buchholz, *Carbohydr. Res.* **1994**, *254*, 183-194.
- [60] C. Simiand, E. Samain, O.R. Martin, H. Driguez, *Carbohydr. Res.* **1995**, *267*, 1-15.
- [61] S. Riva, *Carbohydrate Polyesters as Fat Substitutes* (Hrsg.: C.E. Akoh, B.G. Swanson), Dekker Verlag, New York/Basel, **1994**, 37-64.
- [62] S. Riva, J. Chopineau, A.P.G. Kieboom, A.M. Klibanov, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1057-1061.
- [63] a) L. Hough, *Carbohydrates as Organic Raw Materials* (Hrsg.: F.W. Lichtenthaler), VCH Verlagsges., Weinheim/New York, **1991**, 33-55. – b) C.E. James, L. Hough, R. Khan, *Progr. Chem. Org. Natural Products* **1989**, *55*, 117-184.
- [64] K.S. Mufti, R.A. Khan (Tate & Lyle), *UK Pat. 2 079 749*, **1980**; *Eur. Pat. Appl. EP 43 649*, **1982**; *Chem. Abstr.* **1982**, *96*, 163112j.
- [65] S. Bottle, I.D. Jenkins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 385.
- [66] C. Chauvin, D. Plusquellec, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3495-3498.
- [67] H. Karl, C.K. Lee, R. Khan, *Carbohydr. Res.* **1982**, *101*, 31-38.

- [68] W. Frische-Lang, M. Schlingmann (Hoechst AG), *Ger. Offen. DE 3 535 720*, **1985**; *Chem. Abstr.* **1985**, 107, 10759408v.
- [69] a) L.A. Edye, G.V. Meechan, G.N. Richards, *J. Carbohydr. Chem.* **1991**, 10, 11-23. – b) L.A. Edye, G.V. Meechan, G.N. Richards, *J. Carbohydr. Chem.* **1994**, 13, 273-283.
- [70] M. Kunz, H. Puke, C. Recker, L. Scheiwe, J. Kowalczyk (Südzucker AG 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.
- [71] M. Kunz, A. Schwarz, J. Kowalczyk (Südzucker AG Mannheim/Ochsenfurt), *Ger. Offen. DE 195 42 287*, **1995**; *Eur. Pat. EP 0 775 709*, **1996**; *Chem. Abstr.* **1997**, 127, 52504.
- [72] A.K.M. Anisuzzaman, R.L. Whistler, *Carbohydr. Res.* **1978**, 61, 511-518.
- [73] A. de Raadt, A.E. Stütz, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 189-192.
- [74] L. Hough, L.V. Sinchareonkul, A.C. Richardson, F. Akhtar, M.G.B. Drew, *Carbohydr. Res.* **1988**, 174, 145-160.
- [75] J.M. García Fernández, C. Ortiz Mellet, J.L. Jiménez Blanco, J. Fuentes Mota, A. Gadelle, A. Coste-Sarguet, J. Defaye, *Carbohydr. Res.* **1995**, 268, 57-71.
- [76] R. Khan, C.L. Bhardwaj, K.S. Mufti, M.R. Jenner, *Carbohydr. Res.* **1980**, 78, 185-189.
- [77] R. G. Almquist, E.J. Reist, *Carbohydr. Res.* **1976**, 46, 33-41.
- [78] E. Reinefeld, K.D. Heincke, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 265-269.
- [79] C.H. Hamann, S. Fischer, H. Polligkeit, P. Wolf, *J. Carbohydr. Chem.* **1993**, 12, 173-190.
- [80] C. Chauvin, K. Baczko, D. Plusquellec, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 2291-2295.
- [81] K. Baczko, D. Plusquellec, *Tetrahedron* **1991**, 47, 3817-3828.
- [82] V. Müller, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1993**.
- [83] F.W. Lichtenthaler, S. Immel, D. Martin, V. Müller, *Starch/Stärke* **1992**, 44, 445-456.
- [84] P. Pokinskyj, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1996**.
- [85] F.W. Lichtenthaler, S. Immel, U. Kreis, *Starch/Stärke* **1991**, 43, 121-132.
- [86] S. Immel, F.W. Lichtenthaler, *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, 1925-1937.

- [87] a) P.K. Weiner, R. Langridge, J.M. Blaney, R. Schaefer, P.A. Kollman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1982**, *79*, 3754-3758. – b) C.E. Dykstra, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2339-2353.
- [88] a) F.M. Richards, *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.* **1977**, *6*, 151-176. – b) M. L. Connolly, *J. Appl. Cryst.* **1983**, *16*, 548-558.
- [89] F.W. Lichtenthaler, P. Pokinskyj, S. Immel, *Zuckerind. (Berlin)* **1996**, *121* (3), 174-190.
- [90] F.W. Lichtenthaler, S. Immel, *Internat. Sugar J.* **1995**, *97*, 12-22.
- [91] J.C. Christofides, D.B. Davies, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1533-1534.
- [92] a) G.M. Brown, H.A. Levy, *Science* **1963**, *141*, 951-923; *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1973**, *29*, 790-797. – b) J.C. Hanson, L.C. Sieker, L.H. Jensen, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1973**, *29*, 797-808.
- [93] S.S.C. Chu, G.A. Jeffrey, *Acta Crystallogr.* **1967**, *23*, 1038-1049.
- [94] G. Schmitt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [95] B. Casu, M. Reggiani, G.G. Gallo, A. Vigevani, *Tetrahedron* **1966**, *22*, 3061-3083.
- [96] M. St.-Jaques, P.R. Sundararajan, K.J. Taylor, R.H. Marchessault, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4386-4391.
- [97] D. Plusquellec, M. L  feuvre, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 4165-4168.
- [98] D. Plusquellec, F. Roulleau, E. Brown, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *24*, 1901-1905.
- [99] K. Kurita, N. Hirakawa, Y. Iwakura, *Makromol. Chem.* **1980**, *181*, 1861-1870.
- [100] K. Kurita, N. Hirakawa, Y. Iwakura, *Makromol. Chem.* **1979**, *180*, 855-858.
- [101] S.K. Dirlikov, *Water Soluble Polymers*, A. C. S. Symp. Ser. **1990**, *433*, 176-194.
- [102] K. Kurita, N. Hirakawa, H. Morinaga, Y. Iwakura, *Makromol. Chem.* **1979**, *180*, 2769-2773.
- [103] K. Kurita, N. Hirakawa, Y. Iwakura, *Makromol. Chem.* **1977**, *178*, 2939-2941.
- [104] K. Kurita, N. Hirakawa, Y. Iwakura, *Makromol. Chem.* **1979**, *180*, 2331-2340.
- [105] D. Jhurry, A. Deffieux, *Eur. Polym. J.* **1997**, *33*, 1577-1582.
- [106] J. Feldmann, H. Koch, *Schriftenreihe des Fonds der Chemischen Industrie* **1986**, *25*, 49-59.
- [107] S.K. Dirlikov, C.J. Schneider (Dow Chemical Co), *U.S. Patent 4 443 563*, **1984**; *Chem. Abstr.* **1984**, *101*, 24146.

- [108] B. Gnauck, P. Fründt, *Einstieg in die Kunststoffchemie*, 3. Auflage, C. Hanser Verlag, München/Wien, **1991**.
- [109] A. Wurtz, *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1848**, 27, 241-249.
- [110] H. Bergs (O. Bayer, I.G. Farbenindustrie), *DE 728 981*, **1937**; *Chem. Abstr.* **1944**, 38, 381f.
- [111] D. Dietrich, K. Uhlig, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Hrsg. W. Gerhartz, B. Elvers), Vol. A21, VCH Verlagsges., Weinheim/Basel/Cambridge/New York, **1992**, 665-716.
- [112] O. Bayer, *Angew. Chem.* **1947**, 59, 257-272.
- [113] H. Ulrich, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Hrsg. B. Elvers, S. Hawkins, M. Ravenscroft, G. Schulz), Vol. A14, VCH Verlagsges., Weinheim/Basel/Cambridge/New York, **1992**, 611-625.
- [114] F.E. Bailey, J.V. Koleske, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Hrsg. W. Gerhartz, B. Elvers), Vol. A21, VCH Verlagsges., Weinheim/Basel/Cambridge/New York, **1992**, 579-589.
- [115] H. Köpnick, M. Schmidt, W. Brüggling, J. Rüter, W. Kaminsky, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Hrsg. W. Gerhartz, B. Elvers), Vol. A21, VCH Verlagsges., Weinheim/Basel/Cambridge/New York, **1992**, 227-251.
- [116] J. H. Saunders, K.C. Frisch, High Polymers, Volume XVI, *Polyurethanes-Chemistry and Technology*, Part I. Chemistry, Wiley & Sons, New York/London, **1962**, 1-17.
- [117] K. Uhlig, *Polyurethantaschenbuch*, Hanser Verlag München/Wien, **1998**.
- [118] R. Clausius, *KU Kunststoffe* **1999**, 10, 162-168.
- [119] K. Vorspohl, W. Hinz, B. Güttes, in *Nachwachsende Rohstoffe – Perspektiven für die Chemie* (Hrsg.: M. Eggersdorfer, S. Warwel, G. Wulff), VCH Weinheim/New York, **1993**, 383-388.
- [120] D. Scherzer, W. Hinz, B. Bruchmann, U. Treuling (BASF AG), *Ger. Offen. DE 196 43 816 A1*, **1998**; *Chem. Abstr.* **1998**, 129, 5242.
- [121] K.C. Frisch, J.E. Kresta, *Sucrochemistry* (Ed.: J.L. Hickson), *Am. Chem. Soc. Symp.* **1977**, Ser. 41, 238-256.
- [122] M. J. Donnelly, J.L. Stanford, R. H. Still, *Carbohydr. Polym.* **1991**, 14, 221-240.
- [123] J. M. Methven, *Rapra Review* **1991**, 4, Report 43, 1-121.
- [124] H. Zobelein, *Chemie in unserer Zeit* **1992**, 26, 27-43.

- [125] A. R. Meath, L.D. Booth, *Sucrochemistry* (Ed.: J.L. Hickson), *Am. Chem. Soc. Symp.* **1977**, Ser. 41, 257-263.
- [126] S. Fuzesi, *Sucrochemistry* (Ed.: J.L. Hickson), *Am. Chem. Soc. Symp.* **1977**, Ser. 41, 264-273.
- [127] H. Balle (Interfame Holding), *WO 91/16403*, **1991**; *Chem. Abstr.* **1992**, 116, 85026.
- [128] H.J. Scholl, M. Dietrich, G. Jacobs, M. Kratz, J. Sanders, H. Woynar (Bayer AG), *EP 0 755 953 A2*, **1997**; *DE 19 526 921*, **1997**; *Chem. Abstr.* **1997**, 126, 200207.
- [129] R. Frische, J. Volkheimer (*Batelle-Institut*, PCT), *WO 91/02016*, **1991**; *Chem. Abstr.* **1991**, 115, 9574.
- [130] R. Frische, J. Volkheimer (*Batelle-Institut*), *DE 4 024 364*, **1991**; *WO 91/01980*, **1991**; *Chem. Abstr.* **1991**, 114, 165168.
- [131] C.L. Mehlretter, F.H. Otey (US of America Agriculture secretary), *US 3.165.508*, **1965**; *Chem. Abstr.* **1965**, 62, 7963.
- [132] S. Fuzesi, L.J. Klahs (Olin Chem. Corp.), *US 3.541.034 A*, **1970**; *Chem. Abstr.* **1970**, 73, 94624.
- [133] B. Guettes, W. Hinz, D. Scherzer, G. Tischer, (BASF AG, Ludwigshafen), *Ger. Offen. DE 197 45 527 A1*, **1999**; *Chem. Abstr.* **1999**, 130, 325754.
- [134] A. Guilbot, *Polysaccharides*, Acad. Press, **1985**, Band 3, 209-282.
- [135] H.M. Molotsky, E.R. Gramera (CPC International Inc., USA), *US 3.957.702 A*, **1976**; *Chem. Abstr.* **1976**, 85, 109465.
- [136] G.A. Haggis, V. Kerrigan, P.K.R. Shaw (Imperial Chemical Industries Ltd., Engl.), *GB 1.440.831 A*, **1976**; *Chem. Abstr.* **1977**, 86, 17619.
- [137] G.A. Haggis, V. Kerrigan, P.K.R. Shaw (Imperial Chemical Industries Ltd. Engl.), *Ger. Offen DE 2.448.216 A1*, **1975**; *Chem. Abstr.* **1975**, 83, 29223.
- [138] R.B. Richards (Crehan & Fricke, USA), *WO 83/02120 A1*, **1983**, *US 4.400.475 A*, **1983**; *Chem. Abstr.* **1983**, 99, 196313.
- [139] R. B. Richards (J.P. Crehan, J.R. Fricke; USA), *US 4.291.129 A*, **1981**; *Chem. Abstr.* **1981**, 95, 188218.
- [140] F.H. Otey, F. Bennett, C.L. Mehlretter (US of America Agriculture Secretary), *US-3.405.080 A*, **1968**; *Chem. Abstr.* **1968**, 69, 107411.

- [141] F. Krause, H. Koch (Maizena GmbH), *Ger. Offen. DE 3106246 A1*, **1982**; *Chem. Abstr.* **1982**, 97, 164013.
- [142] A.R. Haji Begli, G. Keller, J. Kowalczyk, J. Küster, M. Kunz (Südzucker AG, Mannheim/Ochsenfurt), *DE 197 48 210 A1*, **1997**, *EP 913415 A1*, **1999**; *Chem. Abstr.* **1999**, 130, 325764.
- [143] R.L. Whistler, *Starch*, Acad. Press, **1984**, 332-342.
- [144] F.H. Otey, *Die Stärke* **1972**, 24/4, 107-110.
- [145] M. Wismer, L.R. Lebras, J.R. Peffer, J.F. Foote (Pittsburgh Plate Glass Co.), *DE-AS 1 176 358*, **1964**; *Chem. Abstr.* **1964**, 61, 5808a.
- [146] B. Guettes, W. Hinz, R. Hempel, U. Rotermund, M. Wetterling (BASF AG), *DE 198 24 134 A1*, **1999**; *Chem. Abstr.* **1999**, 132, 23678.
- [147] P. Zetterlund, S. Hirose, T. Hatakeyama, H. Hatakeyama, A.-Ch. Albertsson, *Polymer International* **1997**, 42, 1-8.
- [148] W. Hinz, K. Vorspohl (BASF AG), *Ger. Offen. DE 19 546 367 A1*, **1997**; *Chem. Abstr.* **1997**, 127, 109682.
- [149] W. Hinz, R. Krech, U. Rotermund, E. Baum (BASF AG), *Ger. Offen. DE 19 546 371 A1*, **1997**; *Chem. Abstr.* **1997**, 127, 109681.
- [150] W. Hinz, B. Guettes, H. Heinrich (BASF AG), *Ger. Offen. DE 19 544 121 A1*, **1997**; *Chem. Abstr.* **1997**, 127, 66643.
- [151] C. Stanford, *Am. Chem. Soc. Symp. Series* **1989**, Vol. 385, 1-56.
- [152] D. Scherzer, B. Bruchmann, BASF Ludwigshafen, *Nachwachsende Rohstoffe* **1999**, Informationsblatt.
- [153] a) U. Kanichi (Toray Ind.), *JP 53 135 931*, **1978**; *Chem. Abstr.* **1979**, 91, 57523.  
– b) M. Soko (Toray Ind.), *JP 57 077 656*, **1982**; *Chem. Abstr.* **1982**, 97, 109686.  
– c) A. Makoto (Mitsui Toatsu Kagaku), *JP 60 222 450*, **1985**; *Chem. Abstr.* **1986**, 105, 6815. – d) K. Hitoshi (Toray Ind.), *JP 61 053 254*, **1986**; *Chem. Abstr.* **1986**, 105, 98096.
- [154] a) J. Brickmann, *MOLCAD – MOlecular Computer Aided Design*, Technische Universität Darmstadt, **1992**; *J. Chim Phys.* **1992**, 89, 1709-1721. – b) M. Waldherr-Teschner, T. Goetze, W. Heiden, M. Knoblauch, H. Vollhardt, J. Brickmann, in: *Advances in Scientific Visualization* (Hrsg.: F.H. Post, A.J.S. Hin), Springer-Verlag, Heidelberg, **1992**, 58-67. – c) J. Brickmann, T. Goetze, W. Heiden, G. Moeckel, S. Reiling, H. Vollhardt, C.-D. Zachmann, in: *Data*



- Visualization in Molecular Science – Tools for Insight and Innovation* (Hrsg.: J.E. Bowie), Addison-Wesley Publ., Reading, Mass, **1995**, 83-97.
- [155] a) T.J. Schoch, E.J. Wilson jr., C.S. Hudson, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 2871-2872. – b) F.H. Newth, S.D. Nicholas, F. Smith, L.F. Wiggins, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2550-2553.
- [156] a) E. Ulsperger (Deutsche Akademie der Wiss. zu Berlin), *Ger. Offen. DE 1151500 A1*, **1957**; *Chem. Abstr.* **1964**, *60*, 1608a. – b) E. Ulsperger, *Tenside* **1966**, *3*, 1-2.
- [157] W. Ohlendorf, H.D. Block (Bayer AG), *DE 197 06 384 C1*, **1998**; *Chem. Abstr.* **1998**, *122*, 122766.
- [158] a) K.C. Frisch, *High Polymers*, Vol. XVI, Polyurethanes – Chemistry and Technology, Part I. Chemistry, Wiley & Sons, New York/London, **1962**, 63-128. – b) H. W. Blohm, E.I. Becker, *Chem. Revs.* **1952**, *51*, 471. – c) N.L.S. Bortnick, M. Luskin, M. D. Hurwitz, A. W. Rytina, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4358.
- [159] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 2. Auflage, VCH Weinheim/New York/Basel/Cambridge/Tokyo, **1993**, 154.
- [160] H. Köpnick, M. Schmidt, W. Brüggling, J. Rüter, W. Kaminsky, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A 21, 5. Auflage, VCH Weinheim, **1992**, 227-251.
- [161] H.J. Lang, *Chem. Eng.* **1948**, *55* (6), 112-113.
- [162] F. Helfrich, W. Schubert, *Chem.-Ing.-Tech.* **1973**, *45*, 891-897.
- [163] F.C. Zevnik, R.L. Buchanan, *Chem. Eng. Prog.* **1963**, *59* (2), 70-77.
- [164] M. Schembra, J. Schulze, *Chem.-Ing.-Tech* **1993**, *65*, 41-47.
- [165] J.L. Viola, *Chem. Eng.* **1981**, *78*, 80-85.
- [166] G.T. Wilson, *Brit. Chem. Eng. Proc. Tech.* **1971**, *16* (10), 931-934.
- [167] B. Frank, *Die BASF*, E1, **1971**.
- [168] A. Tögel, *Chemische Rundschau* **1999**, *10*, 8.
- [169] DIN-Taschenbuch 235, *Schaumstoffe: Prüfungen, Anforderungen, Anwendung* (Hrsg.: DIN, Dt. Institut für Normung e.V.), Beuth Verlag, Berlin/Wien/Zürich, **1998**.
- [170] J. Troitzsch (Hrsg.), *International Plastics Flammability Handbook: Principles – Regulations – Testing and Approval*, 2nd Ed., Carl Hanser Verlag, München/Wien/New York, **1990**, 139-153.

## Lebenslauf

Name: Rainer Kohlstrung  
Geburtstag: 30. Januar 1972  
Geburtsort: Frankfurt am Main  
Eltern: Manfred Kohlstrung und Gisela Kohlstrung, geb. Baumgärtner

1978-1982 August-Jaspert-Grundschule, Frankfurt/Main  
1982-1991 Ziehen-Gymnasium, Frankfurt/Main  
06/1991 Zeugnis der allgemeinen Hochschulreife  
06/1991-10/1992 Zivildienst in Frankfurt/Main  
10/1992 Beginn des Chemiestudiums an der Technischen Universität  
Darmstadt  
30. Sept. 1994 Diplom-Vorexamen  
10. Feb. 1995 Preisträger der Dr. Anton-Keller-Stiftung  
2. Juli 1997 Diplom-Hauptexamen  
01/1997-06/1997 Diplomarbeit bei Prof. Dr. Dr. h.c. F. W. Lichtenthaler zum Thema  
*Studien zur kontinuierlichen katalytischen Oxidation von  $\alpha,\alpha$ -  
Trehalose und Glucosyl- $\alpha(1\rightarrow1)$ -mannit mit Sauerstoff und  
alternativen Oxidantien*  
10/1997 Beginn der Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. h.c. F.  
W. Lichtenthaler in der Zentralabteilung für Forschung,  
Entwicklung und Services (ZAFES) der Südzucker AG  
Mannheim/Ochsenfurt  
03/2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Zentralabteilung für  
Forschung, Entwicklung und Services (ZAFES) der Südzucker  
AG Mannheim/Ochsenfurt

Worms, den 19.10.2000

Rainer Kohlstrung

Rainer Kohlstrung  
Schlossstrasse 60a  
67551 Worms

Worms, den 19.10.2000

### Eidesstattliche Erklärung

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

Rainer Kohlstrung