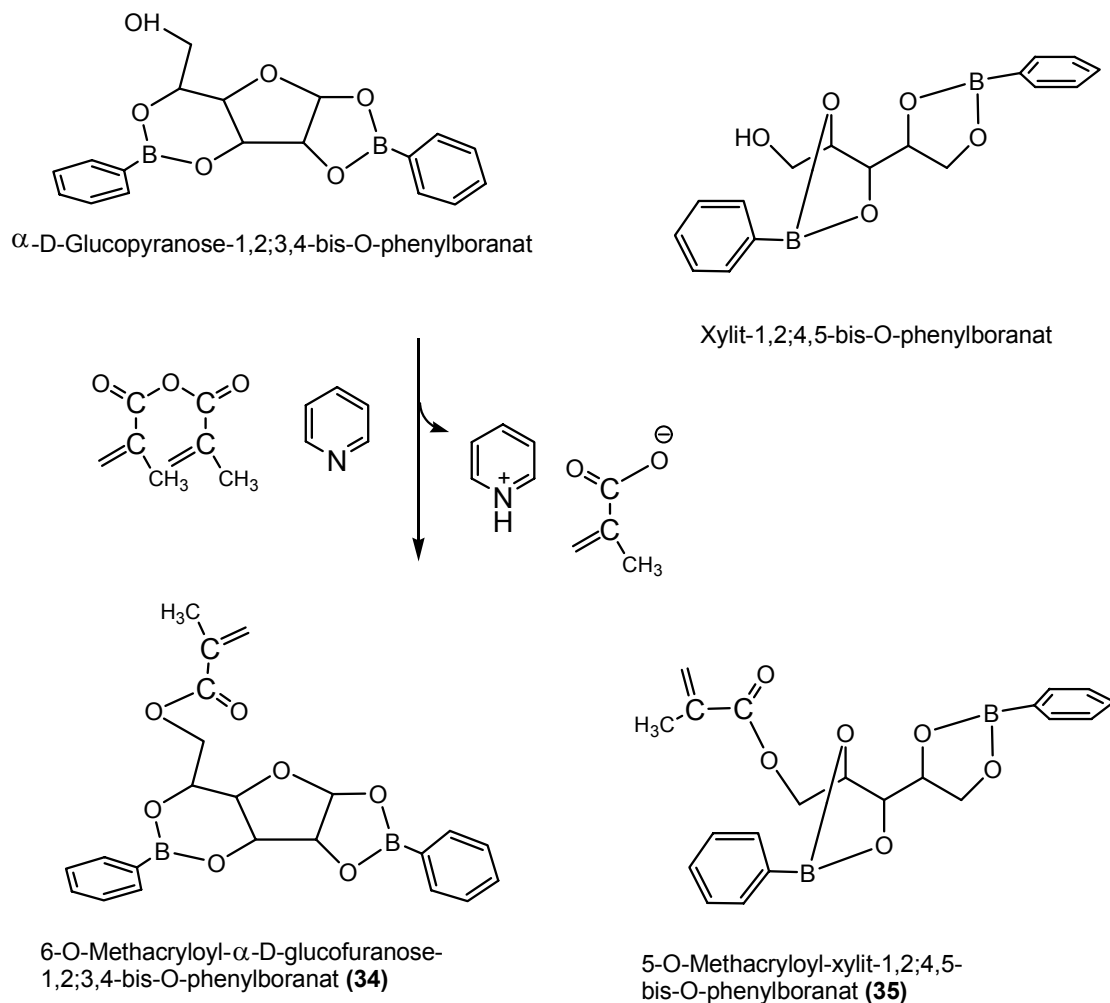


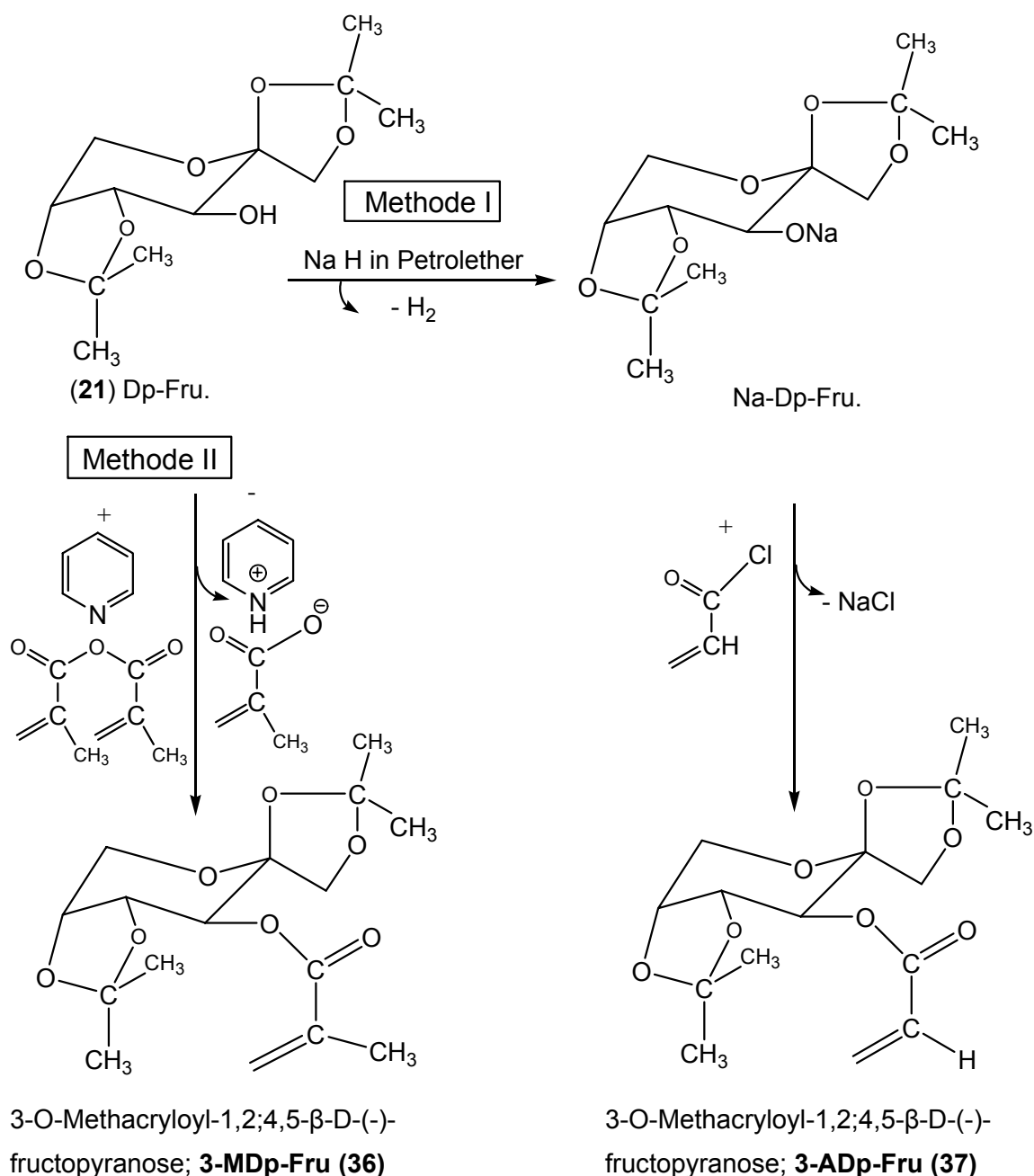
Phenylborsäure und Zuckeralkoholen liegen. Aus diesem Grunde ist nicht weiter an den polymerisationsfähigen Zuckerboranaten gearbeitet worden.



3.11 Acryloyl-, Crotonyl- und Methacryloyl-Zuckeralkohole

Diejenigen geschützten Zuckeralkohole, die noch eine freie Hydroxygruppe besitzen, können mit polymerisationsfähigen Carbonsäuren bzw. Carbonsäurederivaten zu polymerisationsfähigem Zuckerderivat verestert werden. Nur so können diese Verbindungen mit weiteren Comonomeren, besonders hydrophoben, copolymerisiert werden. Bei der Darstellung der Zuckeracrylate bzw. -methacrylate wird nach dem Verfahren von J. Volkheimer gearbeitet.⁶⁾

Schematische Darstellung der Methacrylierung von Zuckeralkoholen am Beispiel von 1,2;4,5-Di-O-isopropyliden- β -D-fructopyranose **3-DP-Fru** (21).

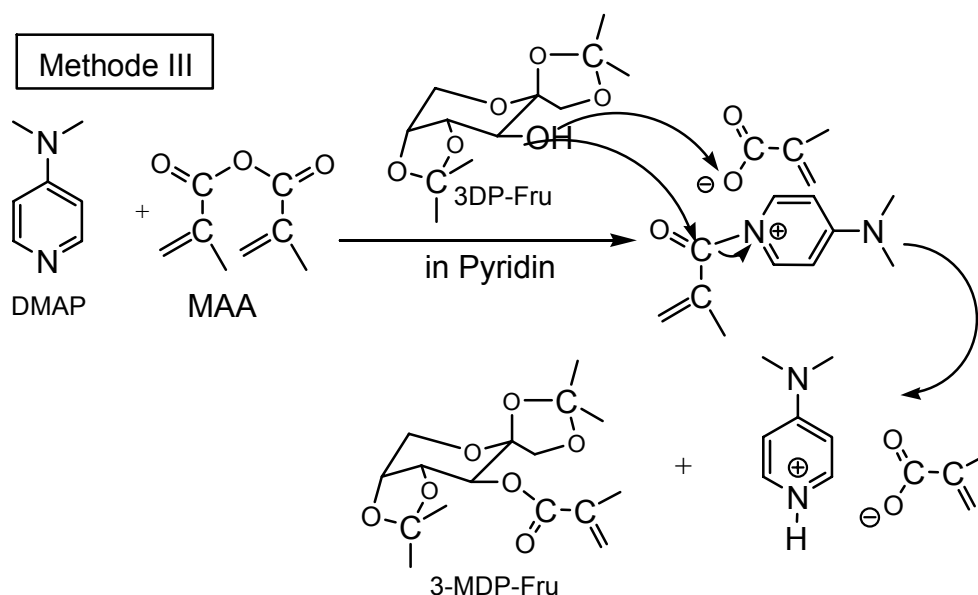


Dabei wird die noch freie Hydroxygruppe des geschützten Zuckers mit Methacrylsäureanhydrid (MAA) umgesetzt. Beim Einsatz von Säurechlorid muss zuerst die freie alkoholische Gruppe in das Alkoholat umgewandelt werden. (Siehe die schematische Darstellung der Methacrylierung von Zuckeralkoholen am Beispiel von 3-DP-Fru (35).

Bei der Anwendung von Säureanhydrid wird in Pyridin gearbeitet (Pyridin als Hilfsbase, Einhorn-Variante)⁵⁶⁾. Diese Methode wird zur zuverlässigen Acylierung von Hydroxyverbindungen, z. B. mit Acetanhydrid, allgemein benutzt. Das Verfahren wurde 1901 von A. Verley und F. Bölsing⁵⁷⁾ zur quantitativen Bestimmung der Terpenalkohole in etherischen Ölen entwickelt. Es wurde später von Emil Fischer und Bergmann⁵⁸⁾ mit großem Erfolg in der Kohlenhydratchemie angewendet.

In einem Artikel über neue synthetische Methoden der Acylierung der Hydroxyverbindungen von G. Höfle, W. Steglich und H. Vorbrüggen⁵⁹⁾ wird 4-Dimethylaminopyridin **4-DMAP** (47) als besonders wirksamer Acylierungskatalysator vorgestellt. Erst 1967 erkannten Litvinenko und Kirichenko⁶⁴⁾ bei der Bezoylierung von *m*-Chloranilin, dass der Ersatz des Pyridins durch 4-Dimethylaminopyridin eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit um etwa das 10⁴fache bedeutet. Zwei Jahre später ist durch Steglich und Höfle⁶⁰⁾ die enorm starke katalytische Wirkung des 4-DMAP und einer weiteren Base, 4-Pyrrolidinopyridin (PPY) bei der präparativen Acrylierung bekannt geworden. Damit ist der Weg zur Acylierung von sterisch gehinderten Hydroxygruppen frei geworden. Mit Hilfe dieser Katalysatoren gelang Paulsen et al.⁶¹⁾ die Benzoylierung der tertiären Hydroxygruppen in Furanose-Derivaten. Der Grund der außerordentlich hohen Effektivität dieser Katalysatoren im Gegensatz zu Pyridin liegt darin, dass das N-Acylpyridinium-Salz sehr schnell in hoher Konzentration gebildet wird und in sehr locker gebundenen reaktiven Ionenpaaren vorliegt.

In dieser Arbeit wird die bisher beschriebene Acylierungsmethode^{6, 56, 57, 58)} (z. B. zur Methacrylierung) für die mit di-O-isopropyliden-geschützten Polyalkohole mit der III. Synthesemethode unter dem Einfluss des Acylierungskatalysators 4-DMAP für diese geschützten Polyalkohole verglichen.

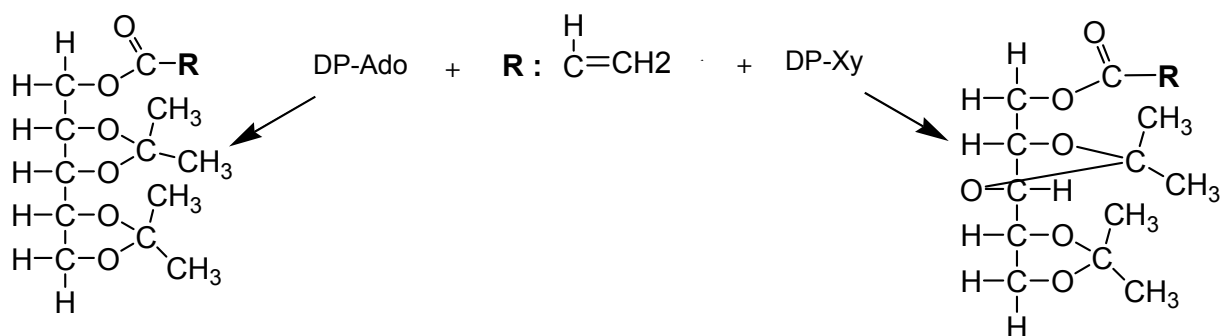


Methacrylierung der mit Di-O-isopropyliden geschützten Polyalkohole mit Hilfe des Acylierungskatalysators 4-DMAP über den Pyridiniumacyl-Komplex.

3.11.1 Acylierung der geschützten Zuckeralkohole

Die Acrylierung von DP-Ado (Di-O-isopropylidenadonit), DP-XY (Di-O-isopropyliden-xylit), 3-DP-Fru (1,2;3,4-Di-O-isopropyliden-β-D-fructopyranose), 1-DP-Fru (2,3;4,5-Di-O-isopropyliden-β-D-fructopyranose) und 6-DP-Gal (1,2;3,4-Di-O-1,2;3,4-α-D-galactopyranose)

erfolgt nach der Herstellungsmethode I (s. Kap. 3.11.). Dabei wird zuerst aus den geschützten Zuckeralkoholen mit Hilfe von NaH das jeweilige Na-Salz gebildet und dieses im nächsten Schritt mit Acrylsäure zum Acryloyl-di-O-isopropylidenzuckeralkohol umgesetzt.



5-ADP-Ado (**38**)

5-O-Acryloyl-1,2;3,4-O-
di-O-isopropyliden-adonit

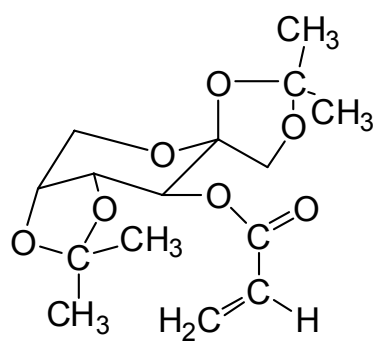
5-ADP-Xy (**39**)

5-O-Acryloyl-1,2;3,4-O-
di-O-isopropyliden-xylit

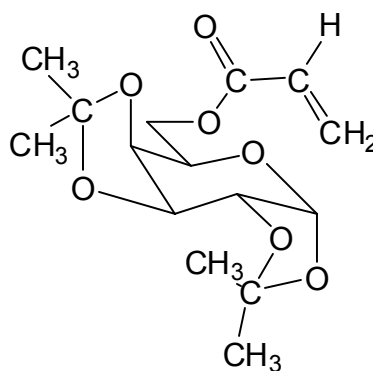
Analog entstehen

3-O-Acryloyl-1,2;4,5-di-O-isopropyliden- β -D-fructopyranose (**37**)

6-O-Acryloyl-1,2;3,4-di-O-isopropyliden- β -D-galactopyranose (**40**)



3-ADP-Fru (**37**)



6-ADP-Gal (**40**)

3.11.2 Crotonylierung und Methacrylierung der geschützten Zuckeralkohole

Die Herstellung von Crotonyl-di-O-isopropyliden-adonit, -xylit, - β -D-fructose und -galactose sowie diejenige von Methacryloyl-di-O-isopropyliden-adonit, -xylit, - β -D-fructose und -galactose ist durch die beiden beschriebenen Methoden I und II möglich. Vergleiche der Ausbeute-Ergebnisse nach Durchführung der Methoden I und II mit den Ergebnissen nach Durchführung der Methode III (unter Einsatz von 4-DMAP, s. o.) machen ersichtlich, dass die Methode III tatsächlich die effektivste Methode ist. Der Einfluss des Katalysators 4-DMAP

macht sich nicht nur durch leichtere und schnellere Bildung des erwarteten Produktes bemerkbar, sondern auch durch eine höhere Ausbeute.

Die folgenden polymerisationsfähigen geschützten Zuckeralkohole werden nach den oben genannten Methoden hergestellt:

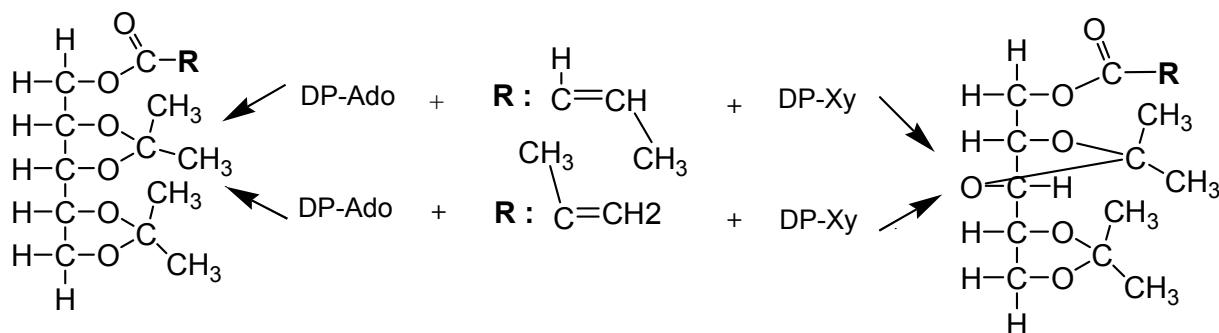
5-O-Crotonyl-di-O-isopropyliden-adonit [5-CDP-Ado (**41**)]

5-O-Crotonyl-di-O-isopropyliden-xylit [5-CDP-Xy (**42**)]

5-O-Methacryloyl-di-O-isopropyliden-adonit [5-MDP-Ado (**43**)]

5-O-Methacryloyl-di-O-isopropyliden-xylit [5-MDP-Xy (**44**)]

5-(Crotonyl, Methacryloyl)-1,2;3,4-O-di-isopropyliden-Adonit bzw. -Xylit



5-CDP-Ado (**41**)

5-CDP-Xy (**42**)

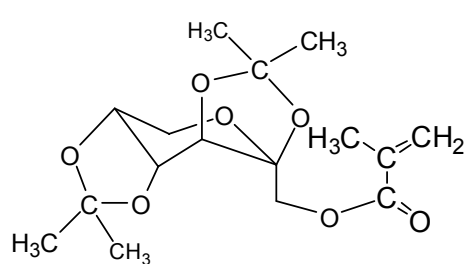
5-MDP-Ado (**43**)

5-MDP-Xy (**44**)

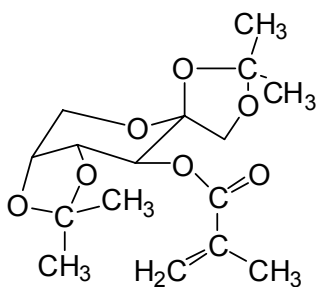
1-O-Methacryloyl-1,2;4,5-di-O-isopropyliden- β -D-fructopyranose (1-MDP-Fru) (**45**)

3-O-Methacryloyl-1,2;4,5-di-O-isopropyliden- β -D-fructopyranose (3-MDP-Fru) (**36**)

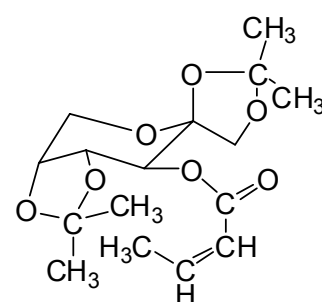
3-O-Crotonyl-1,2;4,5-di-O-isopropyliden- β -D-fructopyranose (3-CDP-Fru) (**46**)



1-MDP-Fru (**45**)



3-MDP-Fru (**36**)

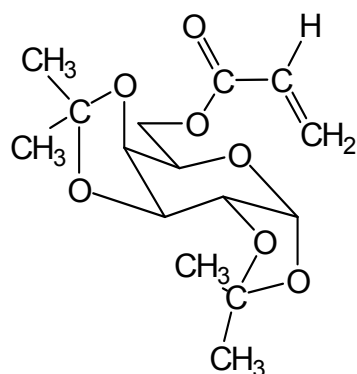


3-CDP-Fru (**46**)

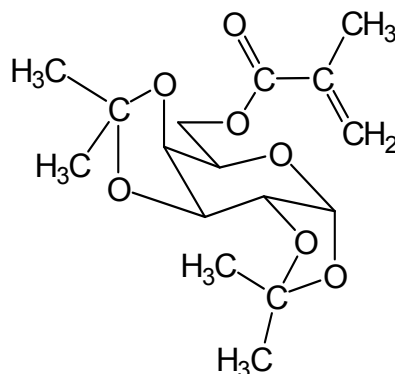
6-O-Acryloyl-1,2;4,5-di-O-isopropyliden- α -D-Galactose (6-ADP-Gal) (**40**)

6-O-Methacryloyl-1,2;4,5-di-O-isopropyliden- α -D-Galactose (6-MDP-Gal) (**48**)

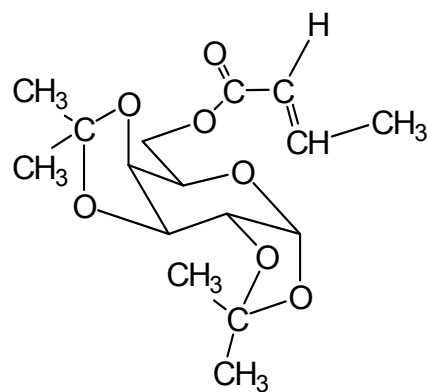
6-O-Crotonyl-1,2;4,5-di-O-isopropyliden- α -D-Galactose (6-CDP-Gal) (**49**)



6-ADP-Gal (**40**)



6-MDP-Gal (**48**)



6-CDP-Gal (**49**)

3.12 Herstellung und Untersuchung von Hydrogelen aus superhydrophilen und superhydrophoben Comonomeren

Wie bereits bei der Aufgabenstellung und in Kapitel 3.8 besprochen worden ist, kann es bei der Herstellung von Hydrogelen aus verschiedenen hydrophilen und hydrophoben Comonomeren auf Grund ihrer unterschiedlichen Lösungseigenschaften bei der Mischung zur Trübung oder auch Phasentrennung kommen. Deswegen müssen die Comonomere vor Beginn der Mischungen ein möglichst gleiches Löslichkeitsverhalten besitzen. Im Kapitel 3.8. sind verschiedene Möglichkeiten zur Umgehung dieses Problems und zur Synthese der hydrophoben polymerisationsfähigen Polyalkohole aus Monosacchariden eingeführt worden. Die weiteren Details zur Herstellung dieser Monomere werden im experimentellen Teil besprochen.

3.12.1 Copolymerisation

Zur Herstellung der gewünschten Polymerisate werden die unter Kap. 3.8. vorgestellten polymerisationsfähigen geschützten Zuckeralkohole (1-MDP-Fru, 3-MDP-Fru, 6-MDP-Gal, MDP-Ado und MDP-Xy), die analytisch rein zu erhalten sind, mit weiteren Comonomeren wie N-vinylpyrrolidon (NVP) (8), MAA (50), HEMA (5), 2-(Trimethylsilyloxy)ethylmethacrylat tm-Si-O-EMA (51), 2.2.3.3-Tetrafluor-propylmethacrylat TF-p-MA (52), Hexafluorpropylmethacrylat HF-ip-MA (53), 2.2.3.3.4.4-Heptafluorbutylmethacrylat HF-Bu-MA (54) und 3-Methacryloxypropyl-tris(trimethylsilyloxy)silan 3-MA-p-Ts-TSi (55) in ein prozentuales molares