

Orthogonale Schutzgruppen für Cellulose

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von
Philip Schultz

Kiel 2001

Referent: Prof. Dr. U. Lüning

Korreferentin: Prof. Dr. T. K. Lindhorst

Tag der mündlichen Prüfung: 25.07.2001

Zum Druck genehmigt: 25.07.2001

gez. Prof. Dr. T. Bauer, Dekan

Die vorliegende im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms "Cellulose und Cellulosederivate: molekulares und supramolekulares Strukturdesign" durchgeführte Arbeit entstand auf Anregung und unter Anleitung von PROF. DR. ULRICH LÜNING zwischen Juni 1998 und Juni 2001 im Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.

PROF. DR. ULRICH LÜNING gilt mein uneingeschränkter Dank für die einmalige Art und Weise, wie er diese Arbeit betreut hat. Durch den gewährten Freiraum bei der Forschung, die zahlreichen chemischen Diskussionen sowie die vielen nicht-wissenschaftlichen Aktivitäten habe ich viel dazugelernt.

Außerordentlich bedanken möchte ich mich bei PROF. DR. PETRA MISCHNICK und ihren Mitarbeitern GERALD ALBRECHT, MARITA BAUM sowie VERA GOCLIK von der Technischen Universität Braunschweig, die durch ihren nicht selbstverständlichen Einsatz und zahlreiche Ratschläge einen entscheidenden Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben.

Ein großer Dank geht auch an PROF. DR. DIETER KLEMM sowie PD DR. THOMAS HEINZE von der Universität Jena für die Bereitstellung einiger Cellulosederivate, die NMR-Messung einer Probe und viele Tips zur Cellulosechemie. Sehr informativ waren auch die Gespräche mit den LEIDENSGENOSSEN auf den Tagungen des DFG-Schwerpunktprogramms.

Gedankt sei auch SVEN MACHOLL von der Freien Universität Berlin für die Durchführung der Festkörper-NMR-Messungen.

Den Mitarbeitern der spektroskopischen Abteilung unter der Leitung von DR. CHRISTIAN WOLFF möchte ich für die Anfertigung der zahlreichen IR-, MS-, GC/MS- und NMR-Spektren danken. Ich weiß, daß das nicht immer die reine Freude war.

Den MITGLIEDERN der Arbeitskreise LÜNING und WILLE möchte für die äußerst angenehme Arbeitsatmosphäre danken. Ein besonderer Dank geht an meinen Laborkollegen JAN EGGERT, die Nachbarn MICHAEL ABBASS und FRANK FAHRENKRUG sowie CORNELIA RENNER, die stets für eine großartige Stimmung und einen bemerkenswerten Geräuschpegel gesorgt haben. Ebenfalls möchte ich FRANK LÖFFLER, STEFAN BRAMMER und OLIVER KRÜGER meinen Dank dafür aussprechen, daß sie nicht nur ihre eigenen Sorgen im Kopf haben, sondern sich auch für die Probleme ihrer Mitmenschen interessieren.

Meinen ELTERN und PETRA danke ich unendlich für ihre uneingeschränkte Unterstützung und ihre Liebe.

Für meine Eltern

und

Petra

Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl	TBAI	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumiodid
All	Allyl	TFA	Trifluoressigsäure
Bn	Benzyl	THF	Tetrahydrofuran
Collidin, coll	2,4,6-Trimethylpyridin	Thexyl, Thx	2,3-Dimethyl-2-butyl
dba	Dibenzylidenaceton	TMS	Trimethylsilyl
Dimsylat	Methylsulfonylmethamid	Triflat, OTf	Trifluormethansulfonat
DMA	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid	Trityl, Tr	Triphenylmethyl
DMAP	4- <i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin	x-Me	in x-Position methyliertes Produkt
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	Ø-Me	nicht-methyliertes Produkt
DP	Polymerisationsgrad		
dppb	1,4-Bis(diphenylphosphino)butan		
DS	Gesamtfunktionalisierungsgrad		
DS _{Ac}	Diphenylacetylierungsgrad		
DS _{Me}	Methylierungsgrad		
DS _{Si}	Thexyldimethylsilylierungsgrad		
DS _{Tr}	Tritylierungsgrad		
DTBP	2,6-Di- <i>tert</i> -butylpyridin		
EA	Elementaranalyse		
ECR	Effective Carbon Response		
ECN, ECAN	Effective Carbon Number		
Et	Ethyl		
HMDS	Hexamethyldisilazan		
k. A.	keine Angabe		
Lutidin, lut	2,6-Dimethylpyridin		
M	Masse		
Me	Methyl		
NMP	<i>N</i> -Methylpyrrolidon		
PMAA	Partiell methyliertes Alditolacetat		
py	Pyridin		
SG	Schutzgruppe		
SMA	Standardmethylierungsanalyse		
TBAF	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid		

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil

1	Einleitung	1
1.1	Cellulose (1) und Cellulosederivate.....	1
1.2	Struktur und regioselektive Funktionalisierung von Cellulose (1)	2
1.3	Alte und neue Schutzgruppen für Cellulose (1)	6
1.3.1	Synthese einheitlich substituierter Cellulosederivate	6
1.3.2	Regioselektive Acylierungen von Methylglycopyranosiden mit Hilfe von konkaven Basen	9
1.4	Analytik von Cellulose (1) und Cellulosederivaten	11
1.4.1	Spektroskopische Methoden.....	11
1.4.2	Chemische Methoden	14
1.5	Aufgabenstellung und Zielsetzung.....	18
2	Synthesen und Standardmethylierungsanalyse	19
2.1	Synthese von Diphenylketen (13).....	19
2.2	Synthese des konkaven Pyridins 12	19
2.3	Synthese von 6- <i>O</i> -funktionalisierter Cellulose.....	21
2.3.1	Synthese von Tritylcellulose 4	22
2.3.2	Synthese von Thexyldimethylsilylcellulose 9	23
2.4	Standardmethylierungsanalyse	24
2.4.1	Allgemeine Durchführung der Standardmethylierungsanalyse.....	24
2.4.2	GC/MS-Analytik	25
3	Acylierung der 6-<i>O</i>-funktionalisierten Cellulosederivate	29
3.1	Mechanistische Aspekte.....	29
3.2	Acylierung von Tritylcellulose 4 mit Diphenylketen (13)	30
3.2.1	Durchführung und Ergebnisse der Acylierungen	30
3.2.2	NMR-spektroskopische Untersuchung der acylierten Tritylcellulosen 30	34
3.2.3	Standardmethylierungsanalyse der acylierten Tritylcellulosen 30	36
3.2.4	Versuche zum reduktiven Abbau der acylierten Tritylcellulosen 30	42
3.2.5	Versuche zur Bestimmung des Substitutionsmusters einer acylierten Tritylcellulose 30 im Arbeitskreis MISCHNICK.....	43
3.2.6	Elementaranalytische Bestimmung des Acylierungsgrads	46

3.2.7 IR-spektroskopische Bestimmung des Acylierungsgrads	48
3.3 Acylierung von Thexyldimethylsilylcellulose 9 mit Diphenylketen (13).....	51
3.3.1 Durchführung und Ergebnisse der Acylierung	51
3.3.2 Standardmethylierungsanalyse der acylierten Thexyldimethylsilylcellulosen 44	53
4 Weitere Funktionalisierung der geschützten Cellulosederivate.....	55
4.1 Methylierung	55
4.1.1 Allgemeine Vorbemerkung	55
4.1.2 Methylierung von Trityl- und Thexyldimethylsilylcellulose 4 bzw. 9	56
4.1.3 Methylierung der acylierten Tritylcellulosen 30	57
4.1.4 Methylierung der acylierten Thexyldimethylsilylcellulosen 44	60
4.2 Allylierung der acylierten Tritylcellulosen 30	61
4.3 Versuche zur Benzylierung der acylierten Tritylcellulosen 30	66
4.4 Versuche zur Trimethylsilylierung der acylierten Tritylcellulosen 30	68
5 Versuche zur selektiven Entschützung der Cellulosederivate.....	71
5.1 Abspaltung der Tritylschutzgruppe	71
5.2 Abspaltung der Thexyldimethylsilylgruppe.....	71
5.3 Abspaltung der Diphenylacetylenschutzgruppe	72
6 Zusammenfassung und Ausblick.....	74
6.1 Acylierung von Tritylcellulose 4	74
6.2 Versuche zur Bestimmung der Regiochemie derAcylierung.....	75
6.3 Vollständige Funktionalisierung der acylierten Tritylcellulosen 30	77
6.4 Acylierung von Thexyldimethylsilylcellulose 9	77
6.5 Ausblick.....	78

Experimenteller Teil

7 Hinweise zum experimentellen Teil	81
7.1 Verwendete Geräte.....	81
7.2 Verwendete Lösungsmittel	82
7.3 Verwendete Reagenzien, Trockenmittel und Sorbentien.....	83

8 Synthesen	85
8.1 Synthese von Diphenylketen (13).....	85
8.1.1 Diphenylelessigsäurechlorid (16).....	85
8.1.2 Diphenylketen (13).....	85
8.2 Synthese von 27 ⁴ -Methoxy-17,20,23-trioxa-1,14-diaza-27(2,6)- pyridinabicyclo[12.11.3]octacosaphan-2,13-dion (12)	86
8.2.1 4-Pyron-2,6-dicarbonsäure (Chelidonsäure) (19)	86
8.2.2 4-Hydroxypyridin-2,6-dicarbonsäure (Chelidamsäure) (20).....	86
8.2.3 4-Chlorpyridin-2,6-dicarbonsäuredimethylester (21)	87
8.2.4 2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-methoxy-pyridin (22).....	87
8.2.5 4-Methoxypyridin-2,6-dicarbaldehyd (23).....	88
8.2.6 1 ⁴ -Methoxy-6,9,12-trioxa-3,15-diaza-1(2,6)-pyridina- cyclohexadecaphan (25)	88
8.2.7 27 ⁴ -Methoxy-17,20,23-trioxa-1,14-diaza-27(2,6)-pyridinabicyclo- [12.11.3]octacosaphan-2,13-dion (12).....	89
8.3 Synthese der 6- <i>O</i> -funktionalisierten Cellulosederivate.....	90
8.3.1 Tritylcellulose 4	90
8.3.2 Thexyldimethylsilylcellulose 9	91
9 Acylierung der 6-<i>O</i>-funktionalisierten Cellulosederivate	92
9.1 Acylierung der Tritylcellulosen 4 mit Diphenylketen (13).....	92
9.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift	92
9.1.2 Acylierung mit Pyridin als Base	92
9.1.3 Acylierung mit Lutidin als Base	92
9.1.4 Acylierung mit Collidin als Base	93
9.1.5 Acylierung mit Triethylamin als Base.....	93
9.1.6 Acylierung mit dem konkaven Pyridin 12 als Base	94
9.2 Acylierung der Thexyldimethylsilylcellulose 9 mit Diphenylketen (13).....	94
9.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift	94
9.2.2 Acylierung mit Pyridin als Base	94
9.2.3 Acylierung mit Lutidin als Base	95
9.2.4 Acylierung mit Collidin als Base	95
9.2.5 Acylierung mit Triethylamin als Base.....	95
9.2.6 Acylierung mit dem konkaven Pyridin 12 als Base	96

10	Funktionalisierung der freien Hydroxylgruppen	97
10.1	Methylierungen.....	97
10.1.1	Methylierung von Tritylcellulose 4	97
10.1.2	Methylierung von Thexyldimethylsilylcellulose 9	97
10.1.3	Methylierung der acylierten Tritylcellulosen 30	98
10.1.4	Methylierung der acylierten Thexyldimethylsilylcellulosen 44	98
10.2	Versuche zur Allylierung der acylierten Tritylcellulosen 30	98
10.2.1	Versuch zur Allylierung mit Allylbromid und Natriumhydrid	98
10.2.2	Allylierung mit Allylbromid, Tetra- <i>n</i> -butylammoniumiodid und Natriumhydrid	99
10.2.3	Versuch des Nachweises der Doppelbindung der Allylgruppe mit Brom.....	99
10.3	Versuche zur Benzylierung	100
10.3.1	Versuch zur Benzylierung mit Benzylbromid und Natriumhydrid	100
10.3.2	Benzylierung mit Benzylbromid, Tetra- <i>n</i> -butylammoniumiodid und Natriumhydrid	100
10.4	Versuch zur Trimethylsilylierung	101
11	Versuche zur selektiven Entfernung der Schutzgruppen.....	102
11.1	Selektive Entfernung der Tritylschutzgruppe.....	102
11.2	Selektive Entfernung der Thexyldimethylsilylschutzgruppe	102
11.3	Versuche zur selektiven Entfernung der Diphenylacetylenschutzgruppe	102
11.3.1	Versuch zur Esterspaltung durch Verseifung mit Natriumhydroxid	102
11.3.2	Versuch der Esterspaltung durch Umesterung.....	103
12	Analytik der synthetisierten Cellulosederivate.....	104
12.1	Probenpräparation für die Standardmethylierungsanalyse	104
12.1.1	Allgemeine Bemerkungen	104
12.1.2	Versuch eines zweistufigen Trityl/Methyl-Austausches	104
12.2	Durchführung der Standardmethylierungsanalyse.....	104
12.2.1	Hydrolyse (Standardverfahren)	104
12.2.2	Hydrolyse (Stufenweises Verfahren).....	105
12.2.3	Reduktion	105
12.2.4	Acetylierung.....	105
12.2.5	GC/MS-Analytik	105

12.3 Durchführung des reduktiven Abbaus	107
12.3.1 Reduktive Spaltung	107
12.3.2 GC/MS-Analytik	107
12.4 Quantitative IR-Spektroskopie	108
12.4.1 Synthese von Methyl-6- <i>O</i> -trityl- α -D-glucopyranosid (42)	108
12.4.2 Erstellung der Eichgeraden	108
12.5 NMR-Spektroskopie	109
12.5.1 Probenpräparation	109
12.5.2 Acetylierung von Diphenylacetylcellulose 31	110
12.6 Elementaranalyse	110
13 Literaturverzeichnis	111

Theoretischer Teil

1 Einleitung

"Polymer:

ein Stoff, der aus Molekülen besteht, die durch eine Kette einer oder mehrerer Arten von Monomereinheiten gekennzeichnet sind, und der eine einfache Gewichtsmehrheit von Molekülen mit mindestens drei Monomereinheiten enthält, die zumindest mit einer weiteren Monomereinheit oder einem sonstigen Reaktanden eine kovalente Bindung eingegangen sind, sowie weniger als eine einfache Gewichtsmehrheit von

Molekülen mit demselben Molekulargewicht, wenn diese Moleküle innerhalb eines bestimmten Molekulargewichtsbereichs liegen, wobei die Unterschiede beim Molekulargewicht im wesentlichen auf die Unterschiede in der Zahl der Monomereinheiten zurückzuführen sind; eine Monomereinheit im Sinne dieser Begriffsbestimmung ist die gebundene Form eines Monomers in einem Polymer;"

§ 3, Abs. 3a ChemG

1.1 Cellulose (1) und Cellulosederivate

Das aus **1,4**-verknüpften D-Glucoseeinheiten aufgebaute Polysaccharid Cellulose (**1**)^[1] ist das mit jährlich 10^{11} bis 10^{12} t von der Natur meist produzierte Biopolymer. Aufgrund dieser quasi unbegrenzten Verfügbarkeit und ihrer nützlichen chemischen^[2] und physikalischen^[3] Eigenschaften ist die Cellulose (**1**) entweder in reiner Form oder aber in Form ihrer Derivate Bestandteil vieler industriell hergestellter Produkte.

Von den auf Cellulose (**1**) basierenden Produkten haben besonders die Ester und Ether des Polysaccharids breite technische Anwendung gefunden. So sind z. B. die anionischen Carboxymethylether der Cellulose (**1**) (Weltjahresproduktion 1986: 300000 t) in Gelbildnern, Klebstoffen und Viskositätsverstärkern enthalten. Noch größere kommerzielle Bedeutung kommt den Estern der Cellulose (**1**) zu (durchschnittliche Weltjahresproduktion: weit über 4 Mio. t), von denen z. B. Celluloseacetate in Filmen und Fasern aller Art und in Zigarettenfiltern verarbeitet werden.

All diesen Cellulosederivaten ist gemeinsam, daß sie kein einheitliches Substitutionsmuster aufweisen, sondern im Gegenteil völlig unregelmäßig funktionalisiert sind. Für die Herstellung

neuer auf der Cellulose (**1**) basierender Werkstoffe besteht daher ein großes Interesse an der Synthese regioselektiv substituierter Derivate, von denen neue interessante Eigenschaften erwartet werden können. Diese Arbeit soll eine neue Methode zur Synthese solch einheitlich funktionalisierter Cellulosederivate aufzeigen, die bisher wenig Beachtung gefunden hat.

1.2 Struktur und regioselektive Funktionalisierung von Cellulose (**1**)

Cellulose (**1**) ist ein isotaktisches Homopolymer, das sich ausschließlich aus **b**1,4-verknüpften D-Anhydroglucopyranoseeinheiten zusammensetzt,^[4] woraus die Bezeichnung als **b**1,4-Glucan resultiert. Die Monomereinheiten nehmen in der Regel die Sesselkonformation ein, in der alle Substituenten des Pyranoserings äquatorial angeordnet sind (⁴C₁-Konformation). Zwei benachbarte Monomereinheiten sind aufgrund intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen ähnlich verdrillt wie in dem Disaccharid Cellobiose,^[5] der 4-*O*-**b**D-Glucopyranosyl-D-glucopyranose, weshalb Cellulose (**1**) auch als isotaktisches Polymer der Cellobiose betrachtet werden kann (Abbildung 1.1). Diese molekulare Struktur bedingt eine relativ lineare Anordnung eines einzelnen Polymerstranges.

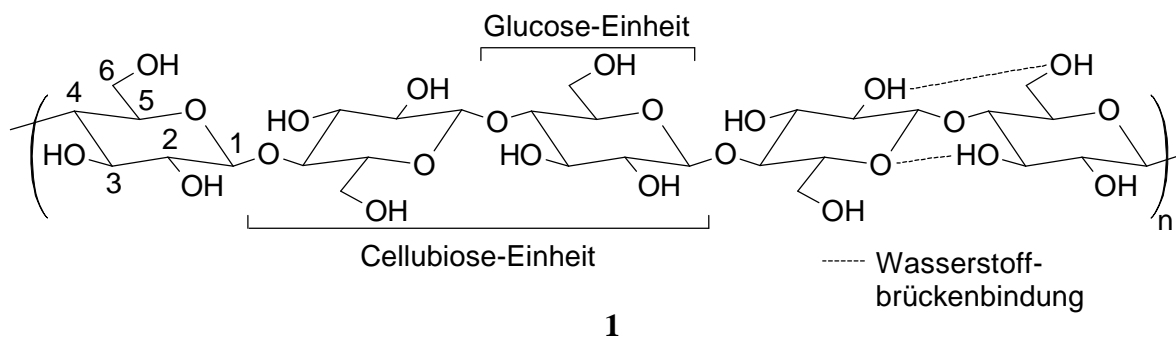


Abbildung 1.1 Ausschnitt aus einem Cellulosestrang mit dem Wasserstoffbrückenbindungssystem zwischen zwei Monomereinheiten und Numerierung der Kohlenstoffkerne in einer Monomereinheit

Der Polymerisationsgrad (DP, Degree of Polymerization) der Cellulose (**1**) hängt stark von der Herkunft des Materials als auch von der Vorbehandlung ab und variiert deshalb zwischen 100 (mechanisch behandelte Cellulose) und 15000 (native Baumwolle).^[6] Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß native Cellulose (**1**) polydispers vorliegt, also aus einer Mischung von Makromolekülen mit einer mehr oder weniger breiten Molekulargewichtsverteilung besteht.

Aufgrund der zahlreich vorhandenen polaren Hydroxylgruppen in den einzelnen Polymersträngen aggregieren diese im Festkörper unter Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen in vielfältiger Weise. Dadurch bilden sich komplexe supramolekulare Strukturen^[7] aus, die neben der starren Anordnung der molekularen Ketten die faser- und filmbildenden Eigenschaften von Cellulose (**1**) und ihre schlechte Löslichkeit erklären.

Jede Monomereinheit besitzt eine primäre und zwei sekundäre Hydroxyl-Gruppen, an denen die für Alkohole bzw. niedermolekulare Zucker bekannten Reaktionen durchgeführt werden können, wobei idealerweise kein Abbau der Polymerkette eintritt. Die durch diese polymeranalogen Reaktionen^[8] zugänglichen Derivate der Cellulose (**1**) (vor allem die Ester und Ether) haben häufig interessante Eigenschaften und sind deswegen wie Cellulose (**1**) selber Bestandteil zahlreicher technischer Produkte (Kapitel 1.1).

Mit der Polyfunktionalität verbunden sind zwei wichtige Konsequenzen, die bei der Synthese von Cellulosederivaten berücksichtigt werden müssen. Denn in Hinblick auf die Funktionalisierung der Cellulose (**1**) treten vor allem folgende Fragestellungen in den Vordergrund:

- Wieviele der freien OH-Gruppen sind umgesetzt worden, und
- welche OH-Gruppen sind (bei unvollständiger Funktionalisierung) umgesetzt worden?

Besonders der Substitutionsgrad (DS, Degree of Substitution) spielt neben dem Polymerisationsgrad eine erhebliche Rolle für die physikalischen Eigenschaften der Cellulosederivate. So besitzen z. B. heterogen hergestellte Methylcellulosen, die ein uneinheitliches Substitutionsmuster aufweisen, nur mit einem Methylierungsgrad zwischen 1.4 und 2.0 Wasserlöslichkeit.^[9]

Daß der Ort der Funktionalisierung aber auch eine entscheidende Rolle spielen kann, zeigt sich darin, daß regioselektiv an der primären OH-Gruppe substituierte Methylcellulosen schon ab einem DS von 0.6 vollständig in Wasser löslich sind. Verantwortlich dafür werden Unterschiede in der Möglichkeit zur Ausbildung intra- und intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen gemacht.^[10]

Bei der Frage nach der Regiochemie der Funktionalisierung müssen verschiedene Möglichkeiten differenziert werden:

- So kann eine bevorzugte Funktionalisierung einer der Hydroxylgruppen (z. B. der primären) in einer Monomereinheit eintreten. Solche chemo- und/oder regioselektiv substituierten Cellulosederivate können sich stark von statistisch substituierten Derivaten in ihren Eigenschaften unterscheiden.^[11]
- Außerdem ist eine uneinheitliche Funktionalisierung innerhalb einer Polymerkette möglich. Die Ausbildung solcher verschieden substituierten Domänen kann ebenfalls einen großen Einfluß auf das Material haben.^[12]
- Schließlich kann auch eine ungleichmäßige Substituentenverteilung auf die verschiedenen Polymerketten Materialeigenschaften stark beeinflussen.

Die letzten beiden Möglichkeiten der uneinheitlichen Funktionalisierung sollen in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet werden, da sie vor allem bei Materialien auftreten, die unter heterogenen Reaktionsbedingungen hergestellt werden, d. h. bei Prozessen, bei denen die Cellulose (1) bzw. ihre Derivate erst im Verlauf der Reaktion in Lösung gehen.^[13]

Bei homogener Reaktionsführung treten diese Unregelmäßigkeiten in der Regel nicht auf, da die Polymerketten annähernd isoliert in Lösung vorliegen und damit alle gleich gut zugänglich sind. Die bevorzugte Funktionalisierung einzelner OH-Gruppen innerhalb einer Monomereinheit wirft allerdings die Frage auf, ob es möglich ist, vollständig regioselektiv substituierte Derivate zu synthetisieren. Dazu bieten sich grundsätzlich zwei verschiedene Vorgehensweisen an (Abbildung 1.2):

- Der direkte Weg ist die gezielte Funktionalisierung nur einer oder mehrerer bestimmter OH-Gruppen. Eine solche regioselektive Einführung von Substituenten, die für technische Produkte relevant sind, ist bisher nicht gelungen und scheint auch unter Berücksichtigung der technischen Verfahren zur Derivatisierung von Cellulose nicht wahrscheinlich.^[14]
- Der indirekte Weg führt über die regioselektive Einführung von Schutzgruppen.^[15] Idealerweise werden dabei gezielt ein oder auch zwei Hydroxylgruppen der Monomereinheit blockiert, um anschließend die gewünschte funktionelle Gruppe in die noch freie(n) Position(en) einzuführen. Nach erfolgter Derivatisierung lassen sich die Schutzgruppen dann wieder abspalten, was zu regioselektiv substituierten Cellulosederivaten führt. Durch weitere Funktionalisierung der frei gewordenen OH-Gruppen sind so auch gemischte, aber einheitlich substituierte Materialien zugänglich.

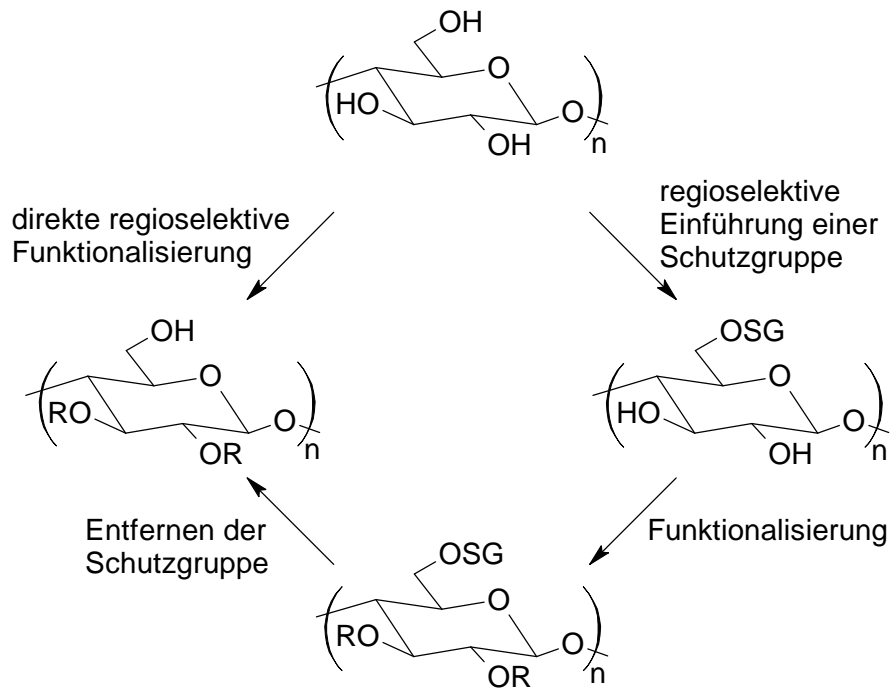


Abbildung 1.2 Regioselektive Funktionalisierung von Cellulose (1) mit Hilfe von Schutzgruppen am Beispiel der Synthese von 2,3-difunktionalisierten Cellulosederivaten

Die Verwendung von Schutzgruppen zur Synthese von einheitlich funktionalisierten Cellulosederivaten hat sich bisher vor allem auf die regioselektive Blockierung der primären Hydroxylgruppe beschränkt. Dabei haben mit Triphenylmethyl- (Trityl-)^[16] und sterisch anspruchsvollen Silylschutzgruppen^[17] solche Methoden Anwendung gefunden, die auch in der Chemie der Monosaccharide bestens etabliert sind (Kapitel 1.3.1).

Eine Weiterentwicklung des Gebrauchs von Schutzgruppen liefert das Konzept der orthogonalen Schutzgruppen,^[18] das bisher keine intensive Anwendung auf Cellulosederivate erfahren hat. Orthogonale Schutzgruppen zeichnen sich dadurch aus, daß sie unter Bedingungen abspaltbar sind, unter denen die anderen jeweils stabil bleiben, und somit in beliebiger Reihenfolge entfernt werden können. Gelingt die regioselektive Einführung eines orthogonalen Sets von Schutzgruppen, sind auf diese Weise theoretisch beliebige Cellulosederivate mit einheitlichem Substitutionsmuster herstellbar (Abbildung 1.3).

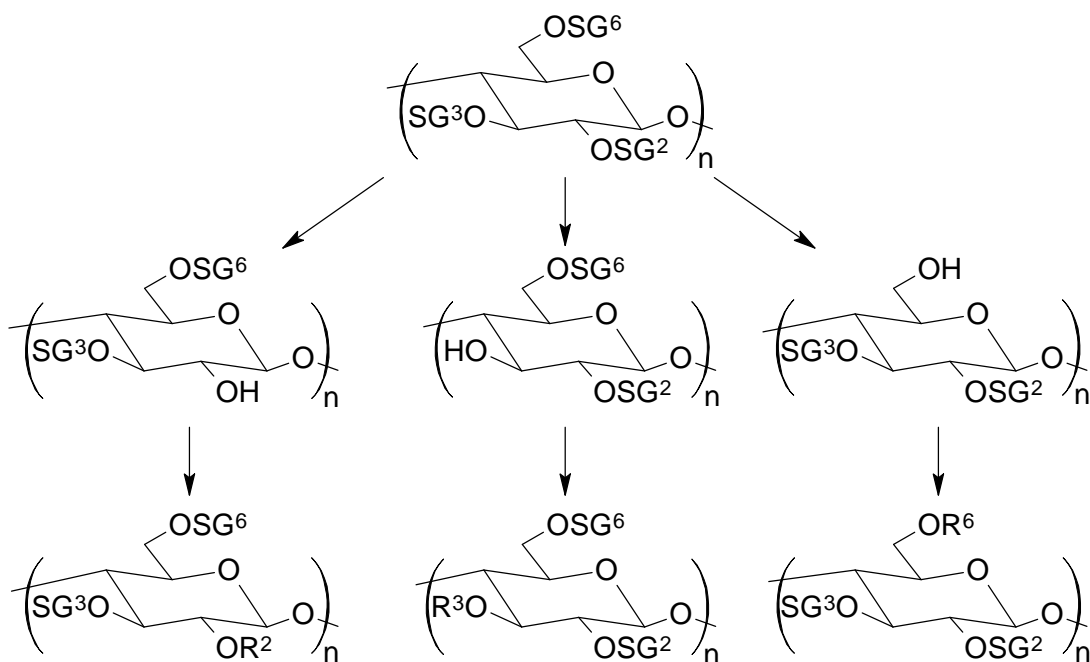


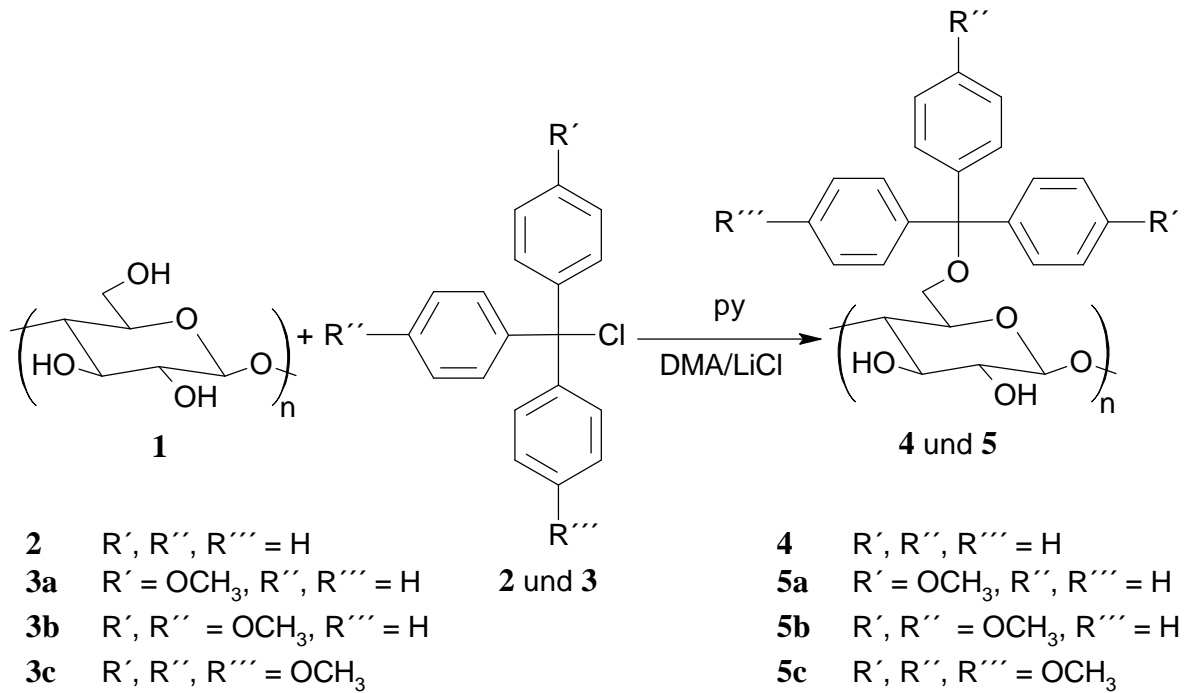
Abbildung 1.3 Synthese regioselektiv substituierter Cellulose-derivate mit Hilfe von orthogonalen Schutzgruppen (SG², SG³, SG⁶ = regioselektiv eingeführte orthogonale Schutzgruppen, R², R³, R⁶ = regioselektiv eingeführte Substituenten)

Im folgenden soll über die Verwendung von Schutzgruppen zur Synthese einheitlich substituierter Cellulose-derivate berichtet werden und wie eine Ausweitung auf das Konzept der Orthogonalität aussehen könnte.

1.3 Alte und neue Schutzgruppen für Cellulose (1)

1.3.1 Synthese einheitlich substituierter Cellulose-derivate

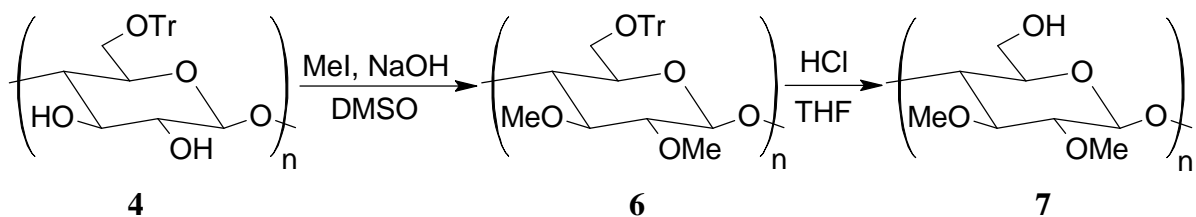
Schon 1924 synthetisierten HELFERICH und KÖSTER Tritylcellulose **4** aus regenerierter Cellulose unter heterogenen Startbedingungen.^[19] 1947 erkannte HONEYMAN, daß die Selektivität bzgl. der primären 6-OH-Gruppe durch die Reaktionsdauer und durch das Verhältnis von Tritylierungs-Reagenz zu Monomereinheit gesteuert werden kann.^[20] Um die Probleme, die mit der Synthese von Cellulose-derivaten unter heterogenen Startbedingungen auftreten (Kapitel 1.2) zu umgehen, synthetisierten CAMACHO GÓMEZ et al. verschiedene Triarylmethylcellulosen **4** und **5** in dem Lösungsmittelsystem *N,N*-Dimethylacetamid/Lithiumchlorid,^[21] in dem Cellulose vollständig löslich ist.^[22] Die Autoren erkannten, daß Methoxy-substituierte Tritylchloride **3** Cellulose (**1**) mit größerer Geschwindigkeit und mit noch höherer Selektivität in der 6-Position verethern (Schema 1.1).



Schema 1.1

Die Methoxy-substituierten Tritylether **5** haben außerdem den Vorteil, daß sie unter milderen Bedingungen und wesentlich schneller wieder gespalten werden können, was ihre Anwendung als Schutzgruppe sehr attraktiv macht.

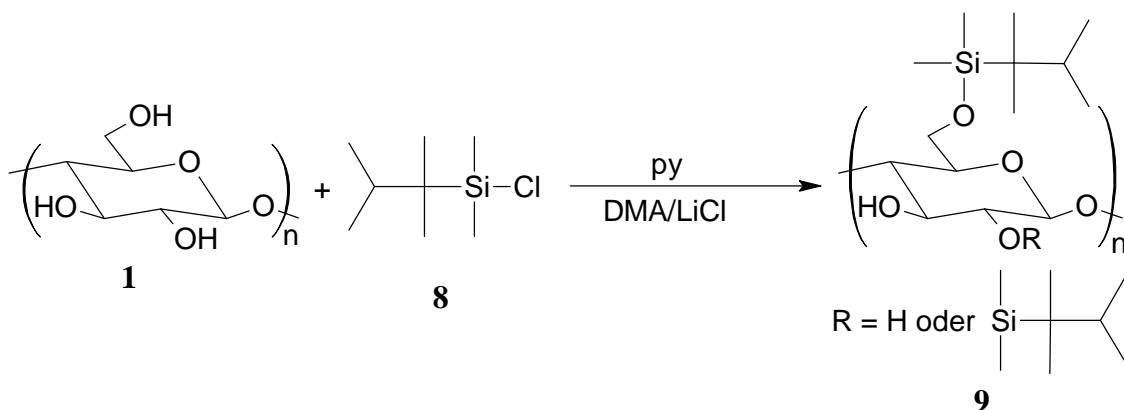
Diese 6-*O*-geschützten Celluloseether lassen sich z. B. in 2- und 3-Position methylieren.^[22] Nach Abspaltung der Tritylgruppe sind dann einheitlich 2,3-disubstituierte Methylether der Cellulose **7** zugänglich, die sich in ihren Eigenschaften von denen statistisch funktionalisierter Derivate unterscheiden (Schema 1.2).^[9]



Schema 1.2

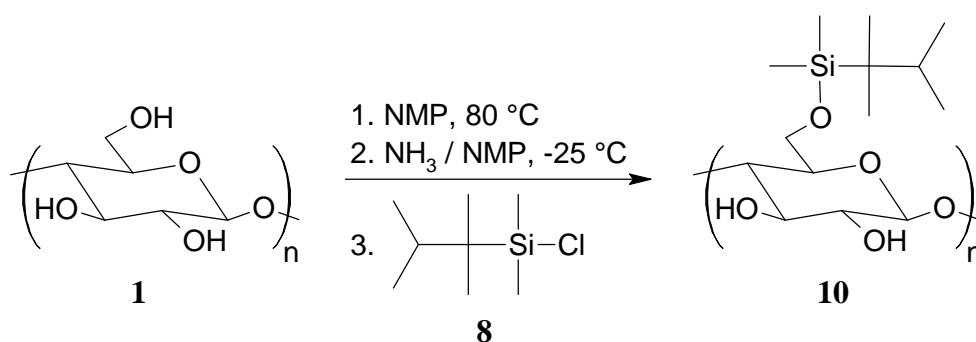
Ebenfalls in dem Lösungsmittelsystem *N,N*-Dimethylacetamid/Lithiumchlorid führten KLEMM und PHILIPP die sterisch anspruchsvolle Thexyldimethylsilyl-Schutzgruppe in die Cellulose (**1**) ein.^[23] Unter diesen homogenen Bedingungen reagiert sowohl die primäre 6- als auch die sekundäre 2-OH-Gruppe, was die Autoren zur Herstellung regioselektiv 2,6-difunktionalisierter Cellulosederivate **9** mit einem Gesamtsubstitutionsgrad von maximal 2

nutzten (Schema 1.3). Der Gesamtfunktionalisierungsgrad war dabei über das Verhältnis von Silylierungsreagenz zu Monomereinheit einstellbar.



Schema 1.3

Erstaunlicherweise gelang KOSCHELLA und KLEMM die regioselektive Funktionalisierung der primären OH-Gruppe mit Thexyldimethylsilylchlorid (**8**) unter heterogenen Startbedingungen, unter denen sonst nur unregelmäßig substituierte Derivate erhalten werden.^[24] Dazu wurde die Cellulose (**1**) in einer aufwendigen Prozedur in mit Ammoniak gesättigtem *N*-Methylpyrrolidon (NMP) vorgequollen (Schema 1.4). Bei dieser Prozedur wurde eine Thexyldimethylsilylcellulose **10** mit einem Funktionalisierungsgrad von maximal 1 erreicht. Auch in früheren Arbeiten von KLEMM et al. unter sehr ähnlichen Bedingungen wird ein DS von 1 nicht überschritten.^[25] Auch die Silylcellulosen **10** sind zur Darstellung von verschiedenen regioselektiv substituierten Derivaten genutzt worden.^[24]

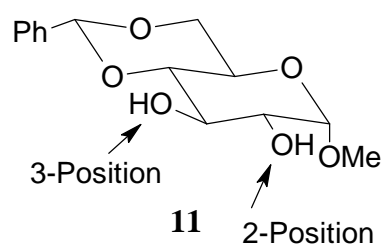


Schema 1.4

Die Trityl- und Thexyldimethylsilylcellulosen **4** und **9** bzw. **10** stellen ein optimales Ausgangsmaterial für die nachfolgende Einführung einer zweiten, zu den beiden Gruppen orthogonalen Schutzgruppe dar. Dafür wurde eine im Arbeitskreis LÜNING entwickelte Methode ins Auge gefaßt, die sich bei der regioselektiven Funktionalisierung von Monosacchariden bewährt hat.

1.3.2 Regioselektive Acylierungen von Methylglycopyranosiden mit Hilfe von konkaven Basen

Methylglycopyranoside von Hexosen besitzen neben der primären Hydroxylgruppe noch drei sekundäre Alkoholfunktionen. Während die regioselektive Funktionalisierung der primären OH-Gruppe kein Problem darstellt, ist die chemische Unterscheidung der sekundären OH-Gruppen noch nicht allgemein befriedigend gelöst worden. Die Eignung eines Reaktionssystems in der selektiven Funktionalisierung einer von mehreren chemisch sehr



ähnlichen Hydroxylgruppen wurde in der Vergangenheit häufig an dem Methyl-4,6-*O*-benzyliden- α -D-glucoopyranosid (**11**) getestet, welches zwei äquatoriale sekundäre Alkoholfunktionen an den C-2- und C-3-Kohlenstoffatomen besitzt, die chemisch sehr ähnlich sind.

Von den zahlreichen literaturbekannten Reagenzien, die bei der Acylierung dieses Substrats verwendet worden sind,^[26] zeigen nur wenige gute Selektivität bei befriedigender Ausbeute. So konnten z. B. MUNAVU und SZMANT durch Umsetzung des 2,3-*O*-Di(*n*-butyl)stannyl-Derivates von **11** mit Benzoyl- bzw. Myristoylchlorid die 2-OH-Gruppe des 4,6-geschützten Methylglucosids mit hervorragenden Selektivitäten bei Ausbeuten über 90 % verestern.^[27] Auch andere Ester lassen sich über den Umweg der Zinnverbindung regioselektiv herstellen.^[28] Ebenfalls sehr gute Selektivitäten bzgl. der 2-Position erreichten die selben Autoren durch direkte Acylierung von **11** mit den entsprechenden Acylimidazolen.^[27]

Auch durch 1*H*-Benzotriazoloxo-Gruppen aktivierte Acylierungsreagenzien können das Substrat **11** sehr selektiv verestern.^[29] Abschließend muß noch erwähnt werden, daß auch die Verwendung von Enzymen als Katalysatoren in regioselektiven Acylierungsreaktionen an dem Methyl-4,6-*O*-benzyliden- α -D-glucoopyranosid (**11**) zu hervorragenden Ergebnissen geführt hat.^[30] Ihre Anwendung ist allerdings in nur wenigen Lösungsmitteln und innerhalb enger Temperaturgrenzen möglich.

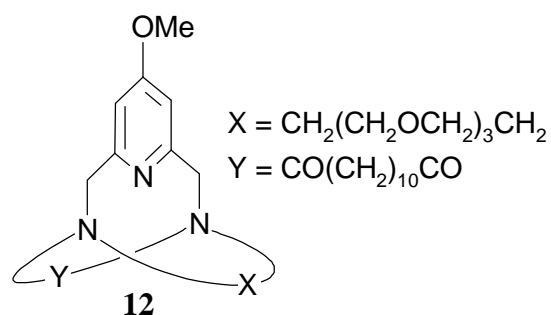
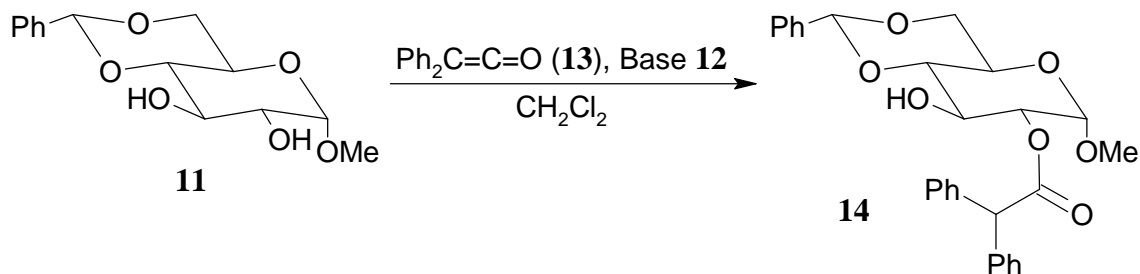


Abbildung 1.4 Konkaves Pyridin **12**

Aufbauend auf dem Prinzip der Enzyme, die die hohen Selektivitäten bei chemischen Umsetzungen dadurch erreichen, daß ihr reaktives Zentrum in einer stark abgeschirmten Umgebung liegt, entwickelte LÜNING die konkaven Reagenzien,^[31] zu denen auch das in Abbildung 1.4 gezeigte konkave Pyridin **12** gehört.^[32]

Durch die beiden Seitenketten des bimakrocyclischen Systems wird eine seitliche Abschirmung des basischen Pyridin-Stickstoffatoms erreicht, so daß dieser nur eingeschränkt zugänglich ist. In der durch konkave Basen katalysierten Addition von Alkoholen an verschiedene Ketene^[33] konnte die hervorragende Selektivität bzgl. primärer Alkohole gegenüber sekundärer und tertiärer gezeigt werden.^[34] Daß auch die Unterscheidung von zwei sekundären OH-Gruppen gelingt, konnte z. B. in der Addition von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-**a**-D-glucopyranosid (**11**) an Diphenylketen (**13**) bei Verwendung des konkaven Pyridins **12** als Katalysator gezeigt werden. Dabei wird ausschließlich die 2-OH-Gruppe mit 80 % Ausbeute acyliert (Schema 1.5).^[35]



Schema 1.5

Daß sich das verwendete Acylierungssystem nicht generell in der selektiven Funktionalisierung einer von zwei sekundären Hydroxylgruppen eignet, zeigt sich in der Acylierung des Methyl-4,6-*O*-benzyliden-**b**-D-glucopyranosids, welches als Modellmonomer einer 6-*O*-geschützten Cellulose betrachtet werden kann. Bei Verwendung des konkaven Pyridins **12** als Katalysator konnte keine ausgeprägte Selektivität beobachtet werden, bemerkenswerterweise wurde aber ein Bisacylierungsprodukt *nicht* erhalten.^[36] Die Kombination der sterisch anspruchsvollen konkaven Base mit dem ebenfalls sterisch anspruchsvollen Diphenylketen verhindert also eine Bisacylierung am selben Monomer, was

für die Synthese einheitlicher Cellulosederivate mit nur einer geschützten sekundären OH-Gruppe pro Monomereinheit interessant ist.

Daß im Gegensatz zur Acylierung des *a*-Methylglucosids **11** keine Selektivität bei der Veresterung des *b*Anomers bei Verwendung des konkaven Pyridins **12** beobachtet werden kann, entspricht dem natürlichen Phänomen, daß ein Enzym häufig nur für ein bestimmtes Substrat eine selektive Reaktion katalysiert.^[37] Welcher Katalysator für eine gegebenes Substrat und ein gegebenes Reagenz optimal im Sinne der Selektivität ist, läßt sich a priori nur selten vorhersagen und muß deshalb im Experiment ermittelt werden.

Gelänge eine Übertragung der hier beschriebenen Acylierung von Monosacchariden auf die Trityl- oder Thexyldimethylsilylcellulose **4** und **9** bzw. **10**, so würden orthogonal geschützte Cellulosederivate resultieren, die im Falle regioselektiv verlaufender Veresterungen zudem einheitlich substituiert wären. Diese neue Klasse von Polymeren müßte sowohl bzgl. der Funktionalisierungsgrade der beiden Substituenten als auch bzgl. der Regiochemie eindeutig charakterisiert werden. Da die Analytik von Cellulosederivaten nicht immer mit den dem organischen Chemiker vertrauten Methoden eindeutig möglich ist, soll an dieser Stelle ein kurzer Überblick über die verschiedenen Methoden gegeben werden.

1.4 Analytik von Cellulose (1) und Cellulosederivaten

Die Analytik von Cellulose und Cellulosederivaten stellt eine besondere Herausforderung dar. Sie umfaßt neben der Bestimmung des Polymerisationsgrades und der Molekulargewichtsverteilung vor allem die Ermittlung des Substitutionsgrades von funktionellen Gruppen sowie des Substitutionsmusters entlang einer Polymerkette. Für diese Arbeit waren nur die letzten beiden Eigenschaften von Interesse, so daß im folgenden eine Übersicht über Methoden gegeben werden soll, die Auskunft über den Substitutionsgrad und die Substituentenverteilung geben.

1.4.1 Spektroskopische Methoden

Die hochauflösende NMR-Spektroskopie in Lösung hat in den letzten 20 Jahren die Analytik von Cellulose und ihren Derivaten entscheidend beeinflußt und vorangetrieben.^[38] Trotz des

polymeren Charakters der Cellulose ist dank der Fourier-Transform-Technik und der Messung bei immer höheren Magnetfeldern eine wesentliche Verbesserung der Linienauflösung erreicht und damit einhergehend eine bessere Interpretation der Daten ermöglicht worden (Abbildung 1.5). Auch homo- und heteronukleare 2-dimensionale Verfahren haben einen Beitrag zur Strukturbestimmung von Cellulosederivaten geleistet.^[17, 39]

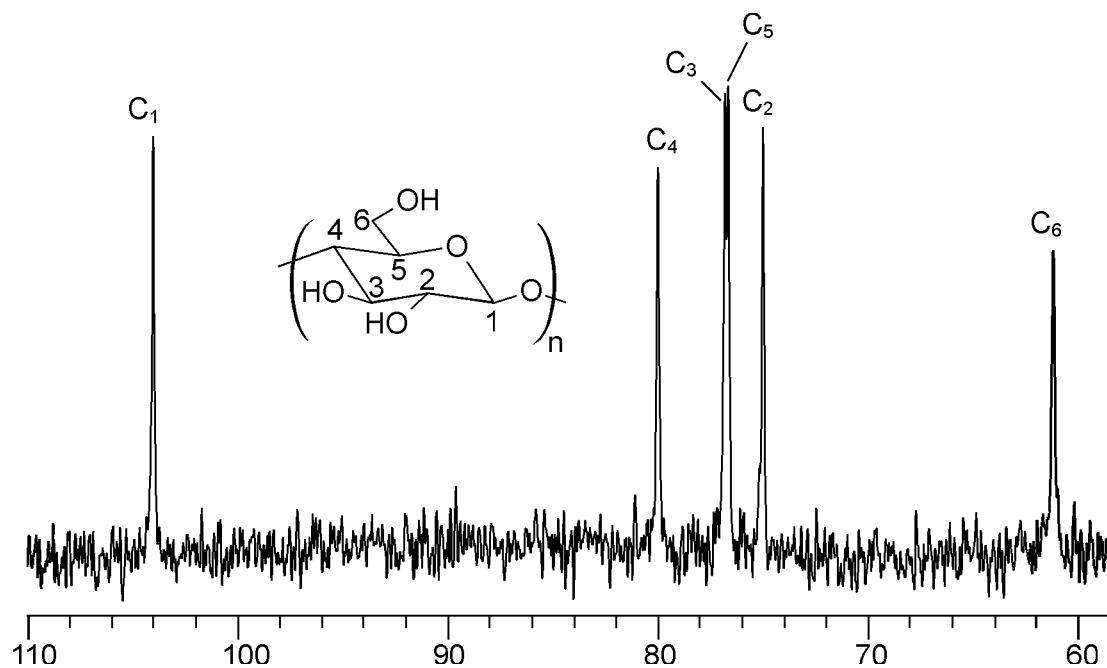


Abbildung 1.5 ^{13}C -NMR-Spektrum von Cellulose in *N,N*-Dimethylacetamid bei 50 °C

Generell besteht bei der NMR-Spektroskopie von Polymeren das Problem, daß die Signale aufgrund starker Wechselwirkungen zwischen den Kerndipolen verbreitert und deswegen schlecht aufgelöst sind. Diese verstärkten Wechselwirkungen resultieren aus der eingeschränkten Beweglichkeit der Kerne innerhalb des Polymers. Auch die erhöhte Viskosität der Lösungen trägt häufig zur schlechten Auflösung und zum geringen Signal/Rausch-Verhältnis bei.

Trotzdem hat sich besonders die ^{13}C -NMR-Spektroskopie als nützlich für die Ermittlung des Substitutionsgrads und -musters erwiesen,^[40] da die Signalverbreiterung geringer als bei der ^1H -NMR-Spektroskopie ausfällt. Gründe dafür sind vor allem

- die geringere gyromagnetische Konstante der Kohlenstoffkerne,
- die durch die Abschirmung der ^1H -Kerne verringerten intermolekularen und weitreichenden intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Dipolen der ^{13}C -Kerne,
- der größere Bereich der chemischen Verschiebung,

- sowie die fehlende Aufspaltung der Signale, die bei Routinemessungen aus der Breitbandentkopplung resultiert.

Hinzu kommt, daß die Kohlenstoffkerne, deren kovalent gebundene OH-Gruppen funktionalisiert sind, eine charakteristische Tieffeldverschiebung erfahren. Benachbarte Kerne werden dagegen meistens ins Hochfeld verschoben.

Nachteilig wirkt sich hingegen die geringe Empfindlichkeit der ^{13}C -NMR-Spektroskopie aus. Damit überhaupt aussagekräftige Spektren erhalten werden, ist mindestens eine Polymerkonzentration von 5 % erforderlich, was schnell zu Viskositätsproblemen und damit zu schlechter Auflösung führen kann. Problematisch ist häufig auch die Zuordnung der Kohlenstoffatome C-2, C-3 und C-5, da diese meist sehr dicht beieinander liegen. Deswegen wurde versucht, die exakte Zuordnung durch Spektrensimulationen zu erreichen.^[41] Die ^1H -NMR-Spektroskopie hat wegen der Integrierbarkeit der Signale vor allem in der Bestimmung der Substitutionsgrade von funktionellen Gruppen Anwendung gefunden.^[42]

Eine bequeme Methode zur Bestimmung von Funktionalisierungsgraden bieten die quantitative UV/Vis- und IR-Spektroskopie. Voraussetzung für ihre Anwendbarkeit sind funktionelle Gruppen, die in diesen Spektralbereichen absorbieren und deren Banden im Spektrum nicht mit anderen überlappen.

So konnten z. B. SOLLINGER und DIAMANTOGLU den Substitutionsgrad von verschiedenen Benzylcellulosen mit UV-, IR- und Raman-Spektroskopie vergleichend bestimmen.^[43] Die drei Methoden lieferten sehr gut übereinstimmende Ergebnisse. Die Autoren untersuchten allerdings nur Derivate mit Substitutionsgraden unter 0.1.

PREY et al. nutzten die quantitative IR-Spektroskopie zur Bestimmung von Acetylierungsgraden von acetylierten Stärken.^[44] Dabei wurde die Extinktion der C=O-Valenzschwingung gegenüber der Extinktion der einzigen Bande von Kaliumrhodanid als externem Standard gemessen. Die Autoren beobachteten für niedrig acetylierte Stärken einen linearen Zusammenhang zwischen dem Acetylierungsgrad und dem Verhältnis der Extinktionen der beiden Banden.

Diese optischen Methoden können nichts über das Substitutionsmuster aussagen. Da auch die NMR-Spektroskopie wegen der beschriebenen Probleme nicht immer zuverlässige Ergebnisse liefert, finden auch heute noch viele chemische Methoden zur Strukturbestimmung von Cellulosederivaten Anwendung.

1.4.2 Chemische Methoden

Für die große Zahl verschiedener Cellulosederivate sind viele maßgeschneiderte Methoden entwickelt worden, um den Gehalt der funktionellen Gruppen zu ermitteln.^[1a] Im folgenden sollen nur die Methoden erläutert werden, die sich für die Bestimmung der in dieser Arbeit vorkommenden funktionellen Gruppen eignen.

Eine sehr bequeme Methode zur Bestimmung des Substitutionsgrades bietet die klassische Elementaranalyse, bei der die Substanz im Sauerstoffstrom verbrannt wird. Bei siliziumhaltigen Cellulosederivaten hat sich auch eine saure Hydrolyse mit anschließender gravimetrischer Bestimmung des resultierenden Siliziumdioxids bewährt (nasse Verbrennung).^[45] Ein ähnliches Verfahren hat sich zur Bestimmung des DS von Tritylcellulosen entwickelt. Es beruht auf der sauren Hydrolyse der Proben mit anschließender gravimetrischer Bestimmung des entstandenen Tritylalkohols.^[46]

Der Gehalt an Estergruppen kann durch basische Verseifung und nachfolgende Titration der nicht umgesetzten Lauge ermittelt werden. Dieses Verfahren ist zunächst für Celluloseacetate entwickelt worden, läßt sich aber auch für andere Carbonsäureester anwenden.^[47]

All diese Verfahren können nichts über die Position der Funktionalisierung aussagen. Methoden, die auch die Ermittlung des Substitutionsmusters erlauben, bedürfen der Kombination aus einer Spaltung der Polymerkette in die oligo- oder monomeren Bestandteile sowie der chromatographischen Trennung und Charakterisierung der Fragmente. Unter Umständen ist eine vorhergehende Derivatisierung des zu analysierenden Polymers nötig, wodurch das Substitutionsmuster der zu bestimmenden funktionellen Gruppe nicht verändert werden darf.

Ein bewährtes Verfahren ist die Standardmethylierungsanalyse (SMA).^[48] Sie beruht auf der erschöpfenden Methylierung der freien OH-Gruppen eines nicht vollständig funktionalisierten Cellulosederivats, säurehydrolytischen Spaltung des Polymers in die monomeren Zucker, Reduktion zu den entsprechenden Zuckeralkoholen und Acetylierung der freien Hydroxylgruppen (Abbildung 1.6). Die so erhaltenen partiell methylierten acetylierten Alditole (Hexite, Hexitole) können gaschromatographisch getrennt, quantifiziert und massenspektrometrisch eindeutig charakterisiert werden.

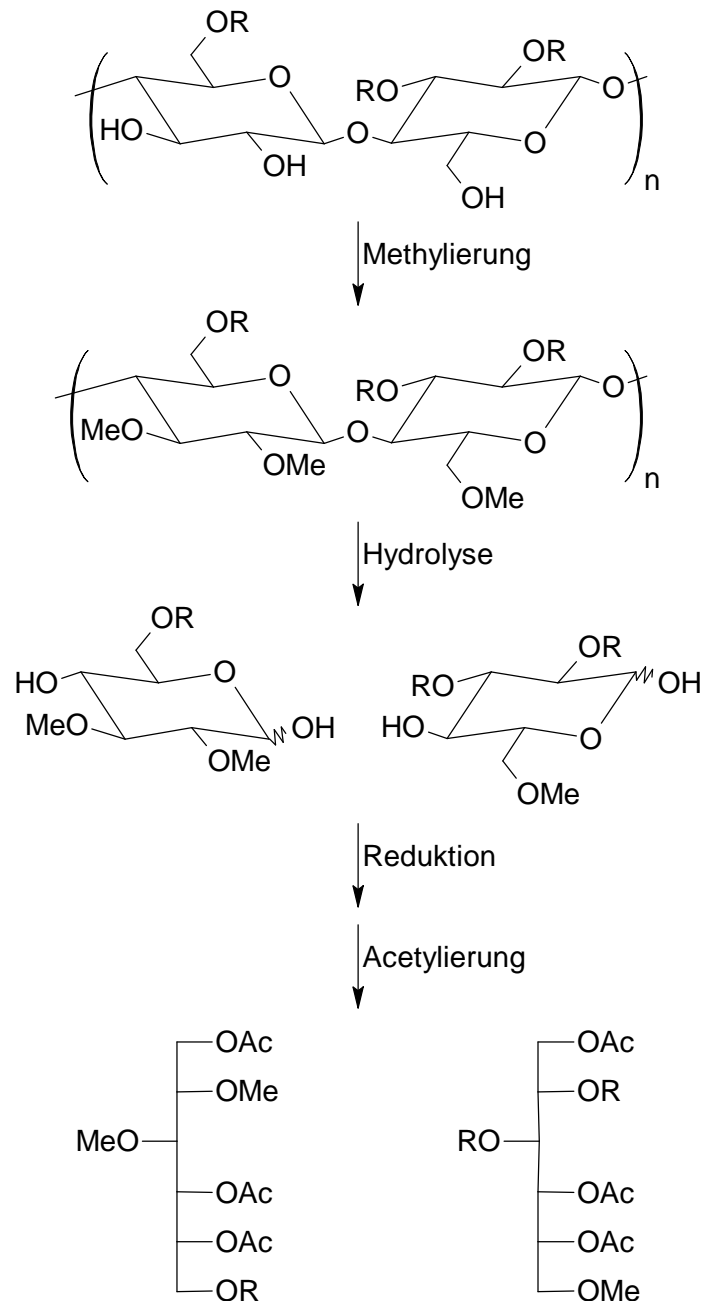


Abbildung 1.6 Prinzip der Standardmethylierungsanalyse (SMA) (wenn der Rest R nicht hydrolysestabil ist, dann ist auch R = Ac)

Mit säurelabilen Substituenten funktionalisierte OH-Gruppen und die Verknüpfungspositionen der Monomeren geben sich in den Alditolacetaten als Acetatgruppen zu erkennen, während freie Alkoholfunktionen durch die Methylgruppen gekennzeichnet sind. Funktionelle Gruppen, die den Bedingungen der Standardmethylierungsanalyse standhalten (z. B. Alkylgruppen), finden sich in den Alditolen wieder.

Der Nachteil der Standardmethylierungsanalyse bei der Charakterisierung von Cellulosederivaten liegt vor allem in der Vielzahl der Schritte. Daher wurden Versuche

unternommen, einfachere Verfahren zur Bestimmung des Substitutionsmusters zu etablieren. Eine wesentliche Vereinfachung bietet eine von KLEMM und MISCHNICK entwickelte Methode, die nach Hydrolyse des Cellulosederivats unter identischen Bedingungen die Auftrennung der erhaltenen Glucose-Bausteine per HPLC vorsieht, ohne vorher weitere Derivatisierungen vorzunehmen.^[49] Die Autoren beobachteten eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse mit denen der Standardmethylierungsanalyse, obwohl die einzelnen Glucosederivate nicht immer vollständig getrennt werden konnten und deswegen nur die Unterscheidung in mono-, di und trimethylierte Monomereinheiten gelang.

Eine Alternative besteht auch in der Trimethylsilylierung der nach der Hydrolyse erhaltenen Monomere. Die so erhaltenen Glucosederivate lassen sich wegen ihrer Flüchtigkeit per GC/MS-Analyse trennen, quantifizieren und charakterisieren. Sowohl diese als auch die davor beschriebene Methode führt zu Anomerengemischen der einzelnen monomeren Zucker, so daß die Analytik erschwert werden kann.

Eine weitere Variante, die die aufwendige chemische Prozedur der Standardmethylierungsanalyse umgeht, bietet die reduktive Spaltung nach GRAY (Abbildung 1.7).^[50] Hierbei werden die Spaltung und die Reduktion in einem Schritt durchgeführt, was durch die Kombination einer Lewis-Säure mit einem Organosilan als Hydriddonor erreicht wird. Da auch die Acetylierung der freien OH-Gruppen ohne Isolierung der Zwischenprodukte erfolgt, wird der apparative und zeitliche Aufwand im Vergleich zur SMA stark verringert.

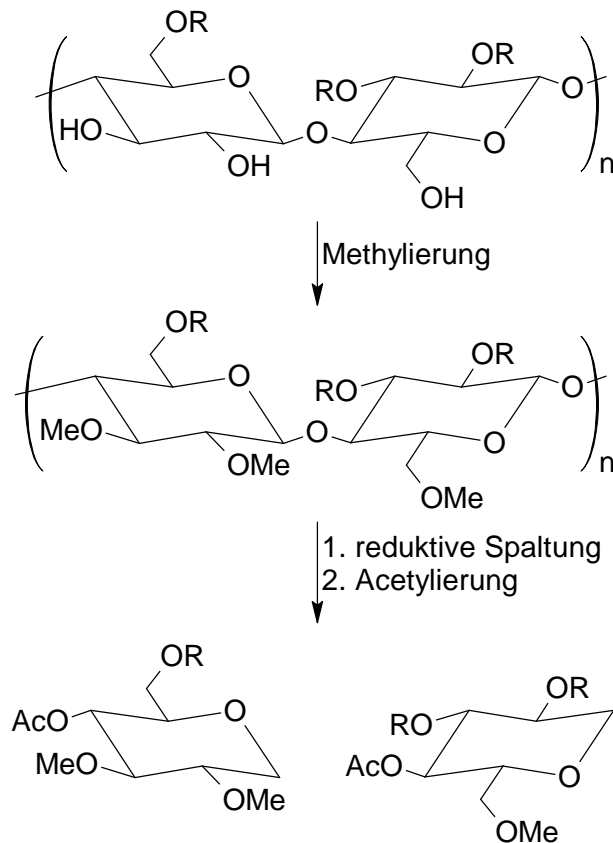


Abbildung 1.7 Prinzip der Methylierungsanalyse mit reaktivem Abbau (wenn der Rest R unter den Bedingungen der reduktiven Spaltung nicht stabil ist, dann ist auch R = Ac)

Als Nachteil der reduktiven Spaltung erweist sich neben der sehr empfindlich auf Wasserspuren reagierenden Reduktion die schwierige Interpretation der Massenspektren der erhaltenen partiell methylierten acetylierten 1,5-Anhydrosorbitderivate. Durch gezielte Synthese der potentiell erhältlichen Monomerbausteine und Vergleich der Massenspektren ist aber eine eindeutige Zuordnung möglich.^[51] GRAY et al. entwickelten auch eine elektrochemische Methode zur reduktiven Spaltung von Polysacchariden, die gegenüber der chemischen Variante den Vorteil hat, weniger empfindlich gegen Wasserspuren in der Reaktionsmischung zu sein.^[52]

Außerdem wurden Verfahren entwickelt, welche nicht auf der Hydrolyse des Polymers in die Monomere beruhen, sondern nur die Spaltung in oligomere Bestandteile vorsehen.^[53] Die nach partieller Hydrolyse oder enzymatischem Abbau erhaltenen Fragmente können chromatographisch getrennt und dann massenspektrometrisch analysiert werden. Auch die direkte Analyse der Fragmentmischungen ist möglich. Mit dieser Methode können nicht nur Aussagen über das Substitutionsmuster an den Monomereinheiten gemacht werden, sondern auch über die Verteilung der Substituenten entlang der Polymerkette.

1.5 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Im Rahmen dieser Dissertation sollte die Eignung der Diphenylacetylgruppe^[54] als Schutzgruppe in einem orthogonalen System für Cellulose (**1**) untersucht werden. Dafür mußten zunächst die 6-*O*-Trityl- und 6-*O*-T-hexyldimethylsilylether **4** bzw. **9** der Cellulose synthetisiert und eindeutig hinsichtlich ihres Funktionalisierungsgrades und Substitutionsmusters analysiert werden, was vor allem mit Hilfe der Standardmethylierungsanalyse (Kapitel 1.4.2) erfolgen sollte. Die Methodik sollte anhand dieser bekannten Cellulosederivate erlernt und etabliert werden. Außerdem sollten mögliche Produkte der SMA identifiziert und charakterisiert werden.

Die 6-*O*-geschützten Cellulosederivate **4** und **9** sollten anschließend mit Diphenylketen (**13**) unter möglichst milden Bedingungen acyliert werden, so daß die Ether nicht gespalten werden. Dabei sollte festgestellt werden,

- ob sich die basenkatalysierte Addition an Diphenylketen (**13**) grundsätzlich für die Synthese von Celluloseestern eignet,
- ob und inwieweit sich der Acylierungsgrad durch die Wahl der Ketenmenge steuern läßt,
- ob ein Einfluß der Base auf die Reaktivität und Regiochemie der Acylierung zu beobachten ist.

Dafür mußten die resultierenden acylierten Celluloseether ebenfalls eindeutig mit allen zur Verfügung stehenden Methoden charakterisiert werden. Vor allem sollte mit Hilfe der Standardmethylierungsanalyse geklärt werden, ob die Umsetzung mit Diphenylketen (**13**) zu einer regioselektiven Veresterung einer der beiden sekundären OH-Gruppen geführt hat.

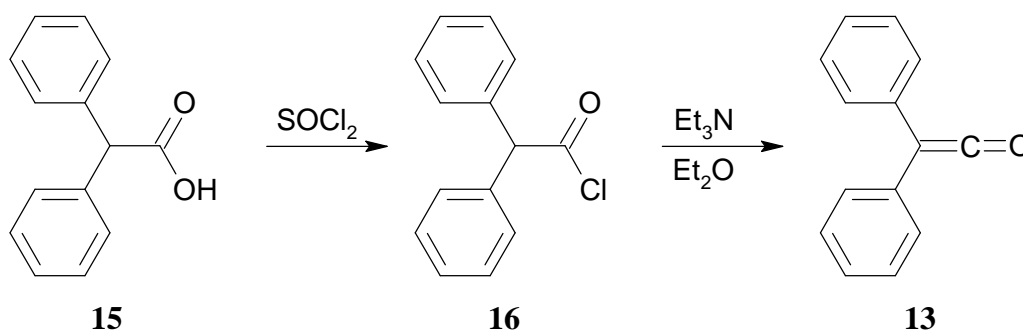
Nach erfolgter Einführung der Diphenylacetylgruppe sollten die verbleibenden freien OH-Gruppen mit einer weiteren, zu den beiden bereits vorhandenen orthogonalen Schutzgruppe versehen werden, so daß ein vollständig substituiertes Cellulosederivat resultieren würde.

Außerdem sollten zur Demonstration der Orthogonalität bei allen gemischt substituierten Derivaten geeignete Reaktionsbedingungen identifiziert werden, die die selektive Abspaltung einer Gruppe unter Erhalt der anderen erlauben.

2 Synthesen und Standardmethylierungsanalyse

2.1 Synthese von Diphenylketen (13)

Diphenylketen (**13**) wurde aus der kommerziell erhältlichen Diphenyllessigsäure (**15**) in zwei Stufen mit einer Gesamtausbeute von rund 60 % synthetisiert. Entsprechend einer Vorschrift von STAUDINGER wurde zunächst durch Reaktion der Säure mit Thionylchlorid fast quantitativ das Säurechlorid **16** hergestellt,^[55] aus welchem durch **b**Eliminierung von Chlorwasserstoff das Diphenylketen (**13**) isoliert werden konnte (Schema 2.1).^[56]

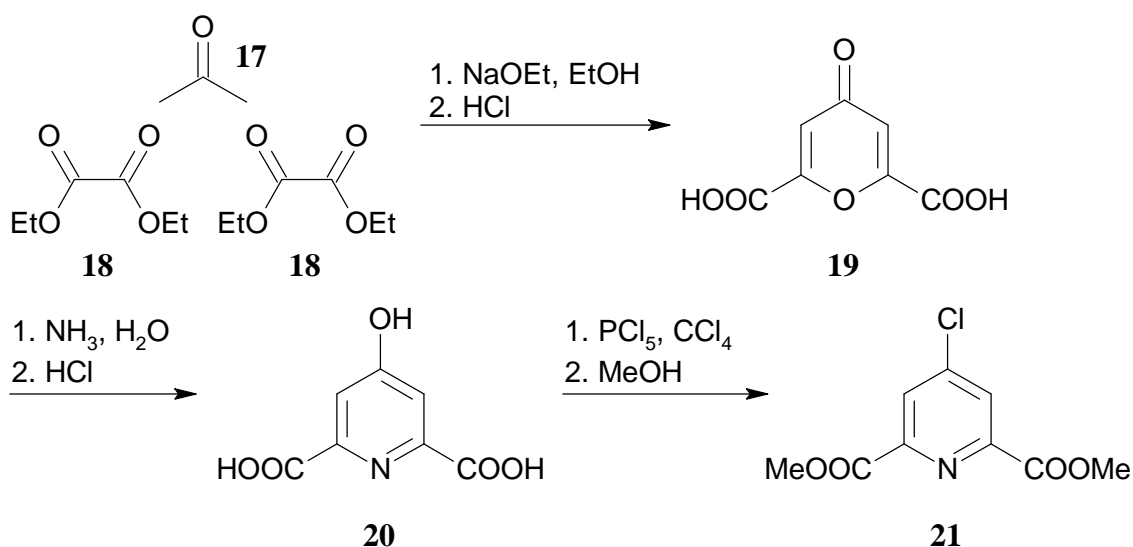


Schema 2.1

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Säurechlorids **16** sowie des Ketens **13** zeigten keine nennenswerten Verunreinigungen, so daß beide Substanzen mit einer Reinheit von größer als 95 % hergestellt wurden. Da das Keten **13** gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff nicht beständig ist, wurde es im Dunkeln unter Argon bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Auf diese Weise ist es über einige Wochen so stabil, daß die meisten der in dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen reproduzierbar durchgeführt werden konnten. Für höhere Reinheitsansprüche wurde das Diphenylketen (**13**) direkt vor der Benutzung destilliert.

2.2 Synthese des konkaven Pyridins 12

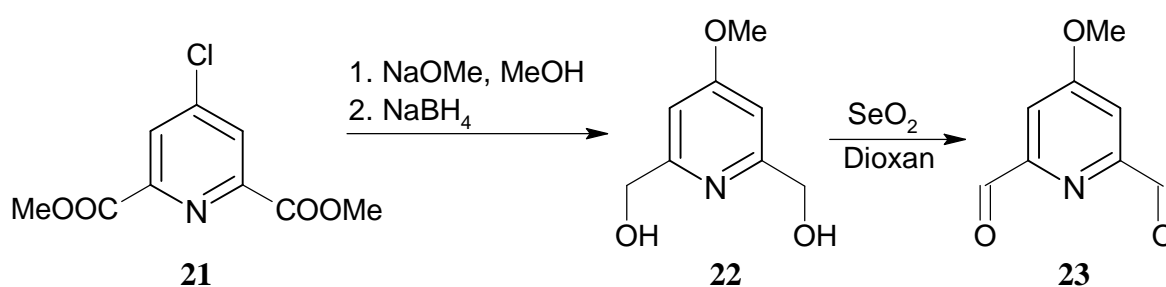
Gemäß einer Vorschrift von RIEGEL und ZWILGMAYER wurde aus Aceton (**17**) und Diethyloxalat (**18**) zunächst Chelidonsäure (**19**) in 60 proz. Ausbeute synthetisiert,^[57] welche anschließend mit Ammoniak zu 63 % in die Chelidamsäure (**20**) überführt wurde.^[58] In einer Eintopfreaktion gelang in zwei Schritten durch Chlorierung mit Phosphorpentachlorid und nachfolgende Umsetzung mit Methanol die Synthese des 4-Chlorpyridin-2,6-dicarbon säuredimethylester mit 62 % Ausbeute (**21**) (Schema 2.2).^[59]



Schema 2.2

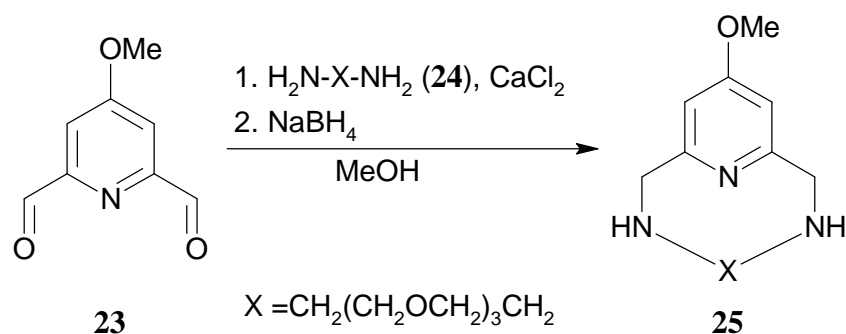
Die Gesamtausbeute über alle drei Stufen betrug etwa 23 %. Keines der Produkte mußte gereinigt werden, sondern konnte roh in die jeweils nächste Stufe eingesetzt werden.

In einer weiteren Eintopfreaktion konnte durch nukleophile aromatische Substitution zunächst eine Methoxygruppe in die 4-Position des Pyridinrings eingeführt werden. Die nachfolgende Reduktion der beiden Esterfunktionen mit Natriumborhydrid führte zum Bisalkohol **22**. Die Ausbeute über beide Stufen war quantitativ. Oxidation mit Selendioxid lieferte den 4-Methoxypyridin-2,6-dicarbaldehyd (**23**) nach Chromatographie und Umkristallisation in 84prozentiger Ausbeute (Schema 2.3).



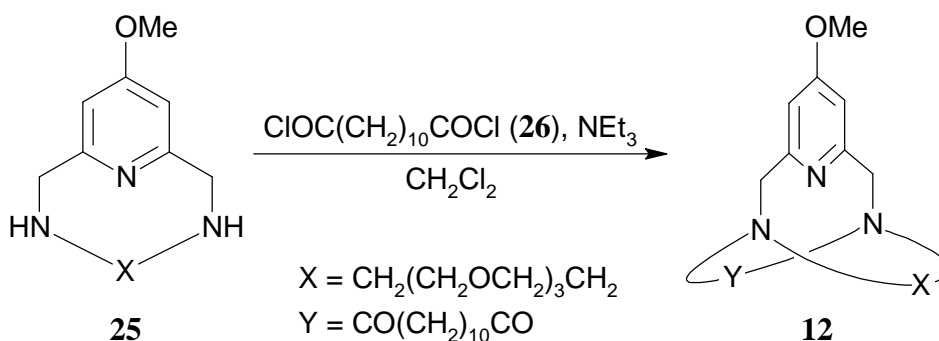
Schema 2.3

Der Bisaldehyd **23** wurde in einer thermodynamisch kontrollierten Templatsynthese mit 1,11-Diamino-3,6,9-trioxaundecan (**24**)^[60] umgesetzt, was quantitativ zum makrocyclischen Calciumkomplex des Bisimins führte. Dieser wurde ohne vorhergehende Isolierung mit Natriumborhydrid wiederum nahezu vollständig zum Diamin **25** reduziert (Schema 2.4).



Schema 2.4

Der Makrocyclus **25** wurde mit Dodecandisäuredichlorid (**26**) zum 27⁴-Methoxy-17,20,23-trioxa-1,14-diaza-27(2,6)-pyridinabicyclo[12.11.3]octacosaphan-2,13-dion^[61] (**12**) umgesetzt. Nach Chromatographie und Umkristallisieren wurde das konkave Pyridin **12** in 58 % Ausbeute erhalten (Schema 2.5).



Schema 2.5

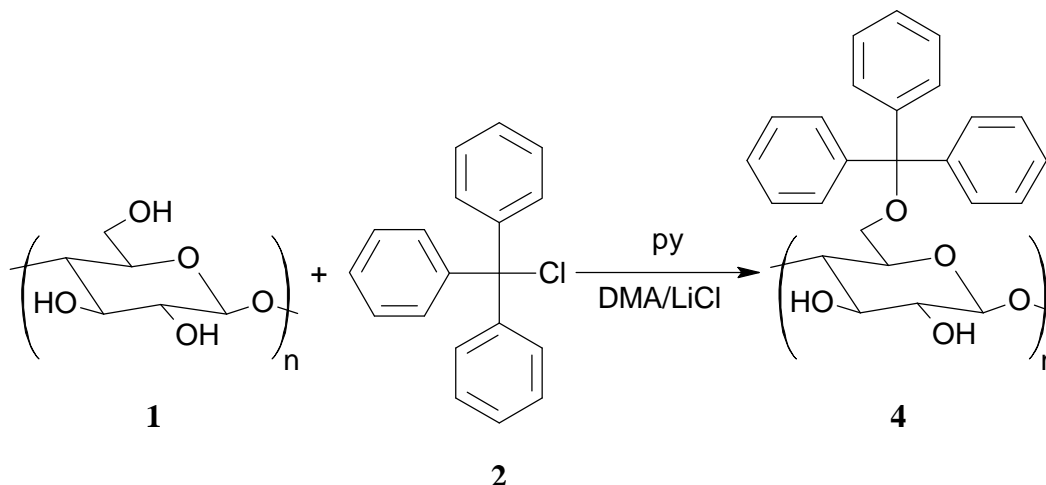
Bedingt durch die beiden Amidbrückenköpfe tritt das bimakrocyclische Pyridin **12** in drei Konformeren (*ZZ*, *ZE*, *EE*) auf. Bei Raumtemperatur liegen diese in einem Verhältnis von *ZZ:ZE:EE* = 68:27:5 vor, wie sich aus den NMR-spektroskopischen Daten ermitteln läßt.^[32]

2.3 Synthese von 6-O-funktionalisierter Cellulose

Für die basenkatalysierte Acylierung mit Diphenylketen (**13**) sollten einheitlich funktionalisierte Cellulosederivate als Substrate eingesetzt werden, in denen die primären 6-OH-Gruppen möglichst vollständig und außerdem orthogonal zur Esterfunktion geschützt sind. Diese Anforderungen werden optimal von den Trityl- und Thexyldimethylsilylcellulosen **4** bzw. **9** erfüllt.

2.3.1 Synthese von Tritylcellulose **4**

Tritylcellulose (**4**) wurde gemäß einer Vorschrift von KLEMM et al. in dem nicht-derivatisierenden und nicht-degradierenden Lösungsmittelsystem *N,N*-Dimethylacetamid/Lithiumchlorid ausgehend von mikrokristalliner Cellulose (**1**) Avicel® PH-101 in einer Ausbeute von 81 % synthetisiert (Schema 2.6).^[22, 62] Das Tritylierungsreagenz wurde dabei im dreifachen Überschuß pro Monomereinheit eingesetzt.



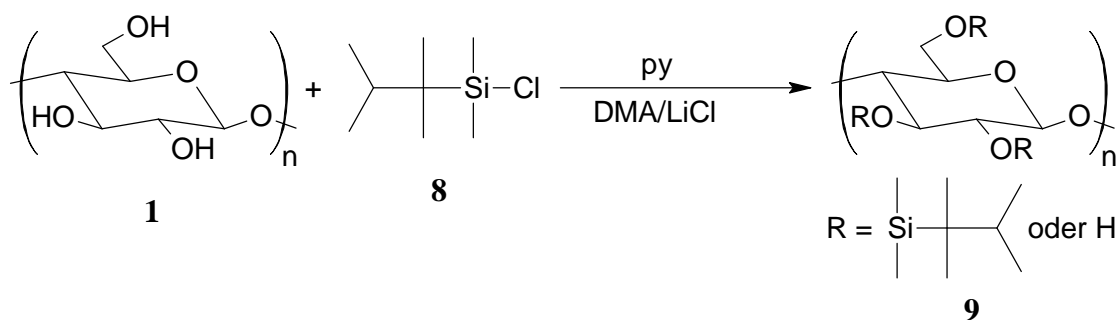
Schema 2.6

Der Substitutionsgrad wurde per Elementaranalyse bestimmt und lag bei verschiedenen Chargen stets im Bereich zwischen 0.91 und 1.00. Die Standardmethylierungsanalyse (Kapitel 2.4) konnte die Werte im Rahmen der Fehlergenauigkeit bestätigen. Aus der SMA folgte, daß etwa 90 % der Monomereinheiten ausschließlich in 6-Position funktionalisiert worden sind, was die sehr gute Regioselektivität der Reaktion verdeutlicht.

Die synthetisierten Tritylcellulosen **4** eignen sich als selektiv 6-*O*-geschütztes Derivat somit sehr gut als Ausgangsmaterial in einer Acylierung mit Diphenylketen (**13**). Durch die Verwendung der Methoxy-substituierten Triphenylmethylchloride **3** sollten noch einheitlichere Derivate herzustellen sein,^[22] was allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht experimentell verifiziert wurde.

2.3.2 Synthese von Thexyldimethylsilylcellulose **9**

Die Thexyldimethylsilylcellulose **9** wurden in Analogie zum Tritylether **4** unter homogenen Bedingungen in *N,N*-Dimethylacetamid/Lithiumchlorid gemäß einer Vorschrift von KLEMM und PHILIPP hergestellt (Schema 2.7).^[23a] Dabei wurde zunächst ein 1.1-facher Überschuß des Silylierungsmittels **8** in bezug auf eine Monomereinheit verwendet.



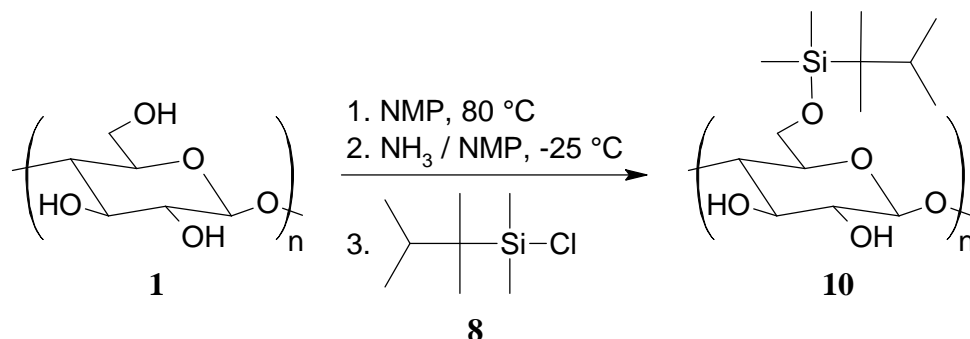
Schema 2.7

Die Ausbeute betrug 96 %, der per Elementaranalyse bestimmte Silylierungsgrad lag mit 0.75 deutlich unter 1. Die Standardmethylierungsanalyse (Kapitel 2.4) ergab einen Silylierungsgrad von 0.82 und bestätigte somit den Wert im Rahmen der Fehlergenauigkeit. Außerdem zeigte die SMA, daß etwa 72 % der primären Hydroxylgruppen verethert wurden. Die sekundären 2- und 3-OH-Gruppen wurden mit 8 % bzw. 2 % funktionalisiert.

Der unter diesen Bedingungen erzielte Substitutionsgrad stimmt mit dem von den Autoren erhaltenen überein.^[23a] Allerdings wurde schon bei dem verwendeten geringem Überschuß des Thexyldimethylsilylchlorids **8** ein nicht zu vernachlässigender Anteil der sekundären OH-Gruppen verethert. Bemerkenswert ist die Funktionalisierung der 3-OH-Gruppe, die von den Autoren auch bei weit größeren Überschüssen nicht beobachtet wurde. Da die Synthese von Cellulosederivaten **9** mit einem Funktionalisierungsgrad von etwa 1 höhere Überschüsse des Silylierungsmittels erfordert und die Selektivität bezüglich der primären Hydroxylgruppe dadurch noch geringer ausfällt,^[23a] wurden keine weiteren Thexyldimethylsilylcellulosen **9** synthetisiert, da diese nicht die gewünschte einheitliche Funktionalisierung aufwiesen.

Silylether von Cellulose mit einem einheitlicheren Substitutionsmuster sollen unter heterogenen Startbedingungen hergestellt werden können (Schema 2.8).^[24] Deswegen wurde eine unter diesen Bedingungen hergestellte Thexyldimethylsilylcellulose **10** mit einem DS_{Si} von 0.78^[63] mit Hilfe der Standardmethylierungsanalyse (Kapitel 2.4) untersucht. Das Material unterschied

sich allerdings kaum bzgl. des Substitutionsmusters von der unter homogenen Bedingungen hergestellten Thexyldimethylsilylcellulose **9**. Auch bei diesem Celluloseether waren die sekundären OH-Gruppen insgesamt zu etwa 10 % silyliert.



Schema 2.8

Die Thexyldimethylsilylcellulosen **9** und **10** wiesen somit nicht das einheitliche Substitutionsmuster auf, das bei den Tritylderivaten beobachtet werden konnte und waren daher weniger gut als Ausgangsmaterial für die nachfolgende Acylierung geeignet. Trotzdem wurden auch die Thexyldimethylsilylether der Cellulose in dieser Arbeit der basenkatalysierten Acylierung mit Diphenylketen (**13**) unterworfen, um die prinzipielle Möglichkeit der Umsetzung dieser Materialien zu verdeutlichen.

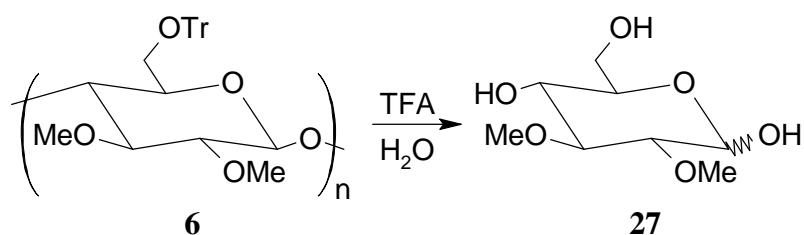
2.4 Standardmethylierungsanalyse

Wegen der für diese Arbeit herausragenden Bedeutung der Standardmethylierungsanalyse bei der Charakterisierung der synthetisierten Cellulosederivate soll das allgemeine Verfahren am Beispiel einer vollständig methylierten Tritylcellulose **6** an dieser Stelle ausführlich erläutert werden. Auf spezielle Probleme, die bei der Analyse bestimmter Derivate auftraten, wird in den jeweiligen Kapiteln eingegangen. Das allgemeine Prinzip wurde bereits in Kapitel 1.4.2 dargestellt.

2.4.1 Allgemeine Durchführung der Standardmethylierungsanalyse

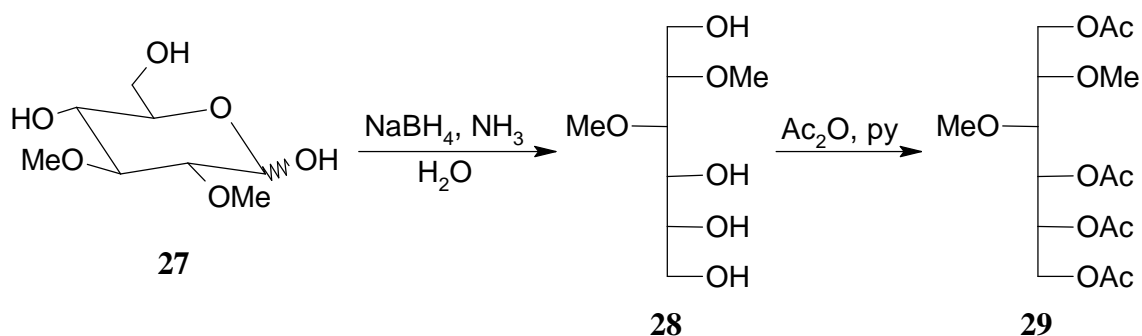
Für die Durchführung der Standardmethylierungsanalyse ist zunächst die Methylierung der freien OH-Gruppen nötig, die nach dem im Kapitel 4.1 beschriebenen Verfahren durchgeführt

wurde. Die vollständig methylierte Tritelcellulose **6** wurde dann der Hydrolyse in 2 N Trifluoressigsäure^[64] unterworfen, wobei das Polymer in die Monomere gespalten und die säurelabile Tritelgruppe abgespalten wird (Schema 2.9). Diese Methode hat sich gegen die früher zweistufig durchgeführten Verfahren^[65] durchgesetzt, bei denen das Polysaccharid zunächst in 72%iger Schwefelsäure vorgequollen und nach Verdünnung hydrolysiert wird. Da die leicht flüchtige Trifluoressigsäure im Inertgasstrom verblasen werden kann, lassen sich Substanzverluste vermeiden, die häufig durch die Fällung des Sulfats als Bariumsulfat entstanden.



Schema 2.9

Die resultierenden partiell methylierten Glucosederivate **27** wurden in 2 N wässriger Ammoniaklösung mit Natriumborhydrid reduziert. Durch Acetylierung mit Acetanhydrid in Gegenwart von Pyridin wurden die partiell methylierten acetylierten Alditole (PMAAs) **29** erhalten (Schema 2.10), welche per GC/MS untersucht wurden.



Schema 2.10

2.4.2 GC/MS-Analytik

Die aus der oben beschriebenen Prozedur resultierenden acht möglichen PMAAs **29** (Abbildung 2.1) lassen sich gaschromatographisch trennen und eindeutig massenspektrometrisch analysieren. Die Zuordnung der einzelnen Peaks im Gaschromatogramm zu

den einzelnen Alditolen ist durch deren charakteristisches Primärfragmentierungsmuster im EI-Massenspektrum möglich. Die Massen lassen sich nur selten im EI-Modus ermitteln, sind allerdings als $[M+H]^+$ -Peaks im CI-Modus eindeutig detektierbar (Tabelle 2.1).^[66] Die Reihenfolge, in der die Substanzen von der in dieser Arbeit verwendeten mittelpolaren Säule eluiert wurden, gleicht der, die mit anderen Säulen erzielt wurde.^[67] Das 1,3,4,5-Tetra-*O*-acetyl-2,6-di-*O*-methyl-D-sorbit (**29b**) und 1,2,3,4,5-Penta-*O*-acetyl-6-*O*-methyl-D-sorbit (**29e**) konnten in keiner in dieser Arbeit durchgeführten Standardmethylierungsanalyse gefunden werden. Da das Alditol **29b** aus einer nur in 3-Position funktionalisierten und Verbindung **29e** aus einer 2,3-disubstituierten Monomereinheit resultieren, war deren Anwesenheit in den untersuchten Trityl- bzw. Thexyldimethylsilylcellulosen auch nicht zu erwarten.

Tabelle 2.1 GC/MS-Analytik der acht möglichen aus der SMA resultierenden PMAAs (**29**). Retentionszeiten und beobachtete charakteristische Fragmente.

Verbindung ^{a)}	Retentionszeit (min) ^{b)}	Masse ^{c)}	Charakteristische Fragmente ^{d)}
2,3,6-Me ₃ (29a)	14.8	350	117, 161, 233
2,6-Me ₂ (29b)	- ^{e)}	378	- ^{e)}
3,6-Me ₂ (29c)	17.4	378	189, 233
2,3-Me ₂ (29d)	18.8	378	117, 161, 261, 305
6-Me (29e)	- ^{e)}	406	- ^{e)}
2-Me (29f)	22.0	406	117, 333
3-Me (29g)	23.1	406	189, 261
∅-Me (29h)	26.3	434	145, 217, 289, 361

a) Zur Benennung der PMAAs werden nur die Positionen genannt, an denen sich die Methylgruppen befinden. ∅-Me (**29h**) ist das vollständig acetylierte D-Sorbit.

b) Experimentelle Bedingungen s. Kapitel 12.2.5

c) Der $[M+H]^+$ -Peak konnte im CI-Massenspektrum detektiert werden.

d) Die Fragmente konnten im EI-Massenspektrum detektiert werden.

e) Die Verbindung konnte in keinem Fall detektiert werden.

Die für die einzelnen PMAAs **29** charakteristischen Fragmente entstehen bevorzugt durch einen Bindungsbruch in der Kohlenstoffkette. Dabei werden bevorzugt die Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen gespalten, von denen eines oder beide eine Methoxygruppe tragen. Das Fragment, das nach dem Bindungsbruch die Methoxygruppe enthält, trägt die positive Ladung und wird im Massenspektrometer detektiert (Abbildung 2.1).

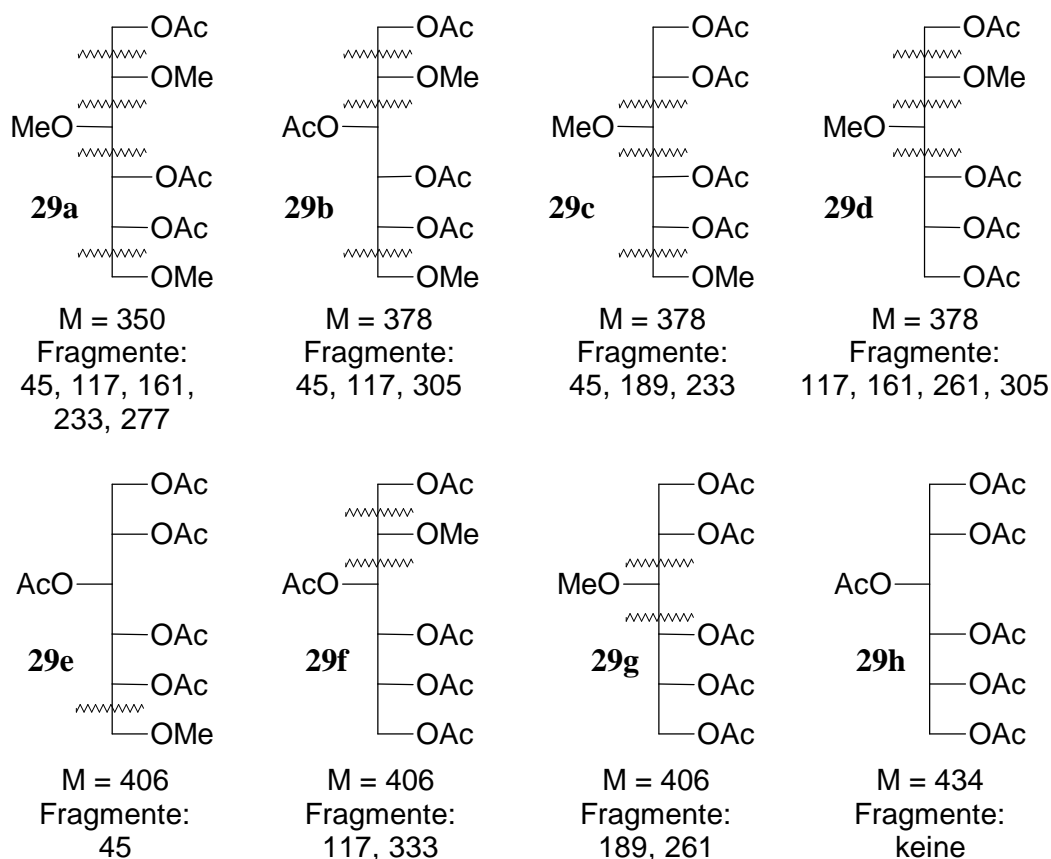


Abbildung 2.1 Die durch die Bindungsspaltung in der Kohlenstoffkette in Nachbarschaft zu Methoxygruppen erwartete Fragmentierung der bei der SMA von Cellulosederivaten potentiell erhältlichen PMAAs **29**

Die bei der Standardmethylierungsanalyse von Cellulosederivaten acht potentiell möglichen partiell methylierten Alditole **29** sind somit eindeutig unterscheidbar und identifizierbar. Aus den Verhältnissen ihrer Peakintegrale im Gaschromatogramm lassen sich Informationen über den Substitutionsgrad sowie das Substitutionsmuster gewinnen.

Zur Bestimmung des exakten Verhältnisses der einzelnen PMAAs **29** müßten die jeweiligen Peakintegrale noch mit den für die Verbindungen charakteristischen Flächenkorrekturfaktoren multipliziert werden, die die unterschiedliche Befähigung der Moleküle zur Bildung von Ionen im verwendeten Flammenionisationsdetektor berücksichtigen.^[68] Das Effective Carbon Response-Prinzip (ECR-Prinzip) bietet die Möglichkeit, diese Korrekturfaktoren unter Zuhilfenahme der sog. Effective Carbon Number-Werte (ECAN- oder ECN-Werte)^[69] zu berechnen, wodurch die aufwendige experimentelle Bestimmung vermieden wird. SWEET et al. konnten zeigen, daß das ECR-Prinzip auf partiell methylierte und ethylierte Alditolacetate angewendet werden kann.^[70] Da die verschiedenen PMAAs aber strukturell sehr ähnlich sind und deswegen auch sehr ähnliche ECAN-Werte besitzen, wurde diese Korrektur unterlassen.

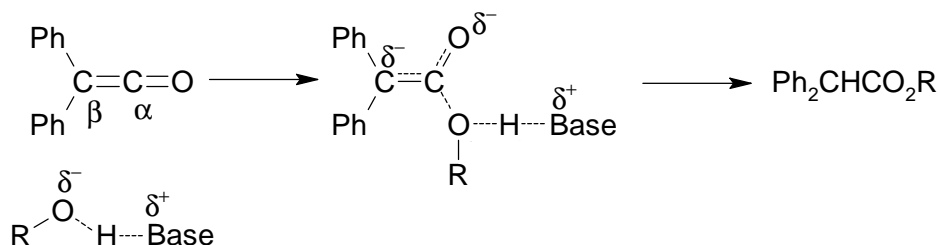
Im Hinblick auf die Fehlermöglichkeiten, die bei der chemischen Prozedur der SMA begangen werden können, erscheint diese Vernachlässigung gering.

3 Acylierung der 6-O-funktionalisierten Cellulosederivate

Die Acylierung der Trityl- und Thexyldimethylsilylcellulosen **4** bzw. **9** sollte mit Diphenylketen (**13**) in Gegenwart verschiedener Stickstoffbasen durchgeführt werden. Dieses unter milden Bedingungen durchgeführte Verfahren hatte sich bei der regioselektiven Funktionalisierung des Modellmonomers Methyl-4,6-O-benzyliden- α -D-glucoopyranosid (**11**) bewährt (Kapitel 1.3.2) und schien daher auch für eine Funktionalisierung der polymeren Materialien geeignet.

3.1 Mechanistische Aspekte

Für die basenkatalysierte Addition von Alkoholen an Ketene werden in der Literatur verschiedene Mechanismen diskutiert.^[71] Für die Addition an Ketene mit zwei sperrigen Resten am C $_{\beta}$ -Atom (wie das in dieser Arbeit verwendete Diphenylketen (**13**)) wird ein nukleophiler Angriff des Alkohols auf das C $_{\alpha}$ -Atom in der Ketenebene favorisiert, da das unbesetzte antibindende π^* -Orbital der C=O-Bindung, welches näherungsweise das LUMO repräsentiert, in dieser Ebene liegt.^[72] Dadurch wird ein Esterenolat-ähnlicher Übergangszustand durchlaufen, aus dem durch Protonierung der Ester generiert wird (Schema 3.1).



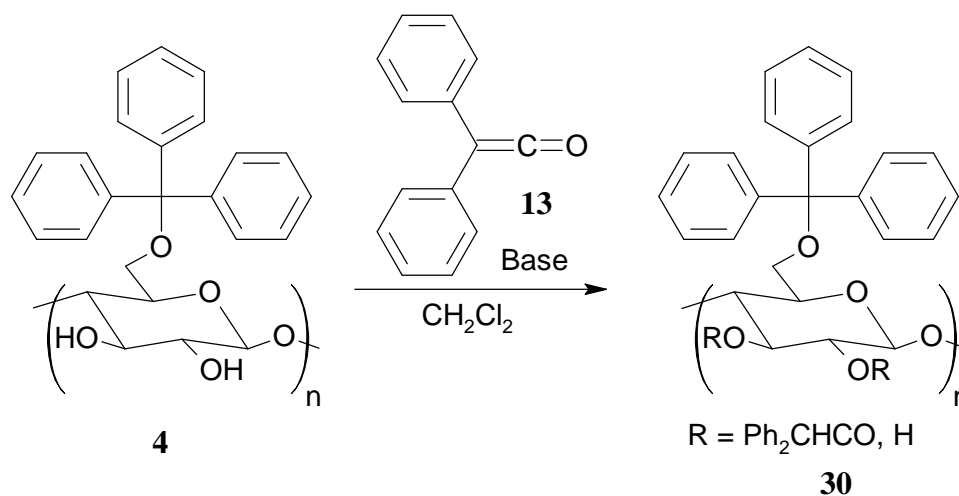
Schema 3.1

Durch Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Base und dem aciden Wasserstoff des Alkohols wird dessen Nukleophilie erhöht, so daß die Reaktion durch eine allgemeine Basenkatalyse beschleunigt wird.^[34] Durch den sterischen Anspruch der Base kann die Reaktivität und damit die Selektivität der Reaktion nun entscheidend beeinflusst werden. Für die Acylierung einer der beiden sekundären Hydroxylgruppen in den 6-O-geschützten Cellulosederivaten ist z. B. vorstellbar, daß nur ein Komplex der Base mit einer der beiden OH-Gruppen für das Keten zugänglich ist, so daß die Acylierung bevorzugt in einer Position eintritt. Andererseits kann durch eine zu große Base die Reaktion völlig unterdrückt werden, was dann zur unkatalysierten Acylierung^[71] führen würde.

3.2 Acylierung von Tritylcellulose **4** mit Diphenylketen (**13**)

3.2.1 Durchführung und Ergebnisse der Acylierungen

Zunächst wurde eine Tritylcellulose **4b** mit $DS_{Tr} = 0.94$ mit verschiedenen Äquivalenten Diphenylketen (**13**) pro Monomereinheit und 0.1 Äquivalenten Pyridin als Base in Dichlormethan umgesetzt. Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß durchgeführt (Schema 3.2). Nach zweitägigem Rühren konnten die acylierten Tritylcellulosen **30** quantitativ durch Zugabe der Reaktionslösung zu Methanol ausgefällt werden.



Schema 3.2

Bei Verwendung von ein und zwei Äquivalenten Diphenylketen (**13**) pro Monomereinheit konnte eine völlige Entfärbung der durch das Keten **13** intensiv gelb gefärbten Lösung beobachtet werden. Beim Einsatz größerer Überschüsse verfärbte sich die anfangs gelbe Lösung zunehmend braun. Diese Farbe verschwand auch bei Zugabe der Reaktionslösung zu Methanol nicht vollständig.

Die erhaltenen Produkte **30** wurden hinsichtlich ihres Acylierungsgrades (DS_{Ac}) mit der quantitativen IR-spektroskopischen Methode (Kapitel 3.2.7) untersucht (Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1 Ergebnisse der Acylierung von Tritylcellulose **4b** ($DS_{Tr} = 0.94$) mit verschiedenen Äquivalenten Diphenylketen (**13**) pro Monomereinheit in Gegenwart von Pyridin

Äquivalente 13 pro Monomereinheit	DS_{Ac}
1	sehr gering ^{a)}
2	0.52
3	0.93
4	1.06
5	1.02
10	1.03

a) Der DS_{Ac} ist mit der quantitativen IR-spektroskopischen Methode wegen der geringen Intensität der C=O-Schwingungsbande nicht eindeutig bestimmbar.

Aus Tabelle 3.1 wird ersichtlich, daß erst durch die Verwendung von zwei Äquivalenten Diphenylketen (**13**) pro Monomereinheit eine merkliche Acylierung eintritt. Wird das Acylierungsmittel im Verhältnis 1:1 zur Monomereinheit eingesetzt, so ist die Acylierung offensichtlich zu langsam im Vergleich zu Konkurrenzreaktionen, die das Diphenylketen (**13**) verbrauchen. Hierfür kommen vor allem in Frage:

- die Hydrolyse durch Wasserreste,^[73]
- die Oxidation des Ketens durch Sauerstoffspuren,^[74] sowie
- die basenkatalysierte Dimerisierung von Ketenen.^[75]

Da bei der Reaktionsführung sehr genau auf Wasserfreiheit und Sauerstoffausschluß geachtet wurde, ist der Verbrauch des Ketens **13** vor allem auf die letztgenannte Nebenreaktion zurückzuführen, die unter den gegebenen Bedingungen nicht zu vermeiden ist.

Bei Verwendung von zwei und mehr Äquivalenten Keten wird die Acylierung schnell genug, um das Cellulosederivat **4b** zu funktionalisieren, bevor die Nebenreaktionen Diphenylketen (**13**) verbrauchen. Bemerkenswert ist, daß durch die Verwendung von vier Äquivalenten Keten pro Monomereinheit ein Acylierungsgrad (DS_{Ac}) von ungefähr 1 erreicht wird, der auch bei Verwendung höherer Überschüsse nicht überschritten wird. Das läßt vermuten, daß jede Monomereinheit nur einmal acyliert wird und daß eine Zweitsubstitution an der selben Monomereinheit aus sterischen Gründen nicht möglich ist. Gestützt wird diese Annahme dadurch, daß bei der Acylierung des Modellmonomers Methyl-4,6-O-benzyliden-**1D**-

glucopyranosid mit 1.25 Äquivalenten Keten **13** nur das monoacylierte Produkt gefunden wurde.^[36]

Daß die Acylierungsgrade bei Verwendung von vier und mehr Äquivalenten Keten pro Monomereinheit etwas über 1 liegen, läßt sich mit der Tatsache erklären, daß der Tritylierungsgrad mit 0.94 etwas geringer als 1 ist. Somit werden neben einer der beiden sekundären OH-Gruppen wohl auch die reaktiveren freien primären Hydroxylgruppen funktionalisiert, so daß schließlich ein Gesamtfunktionalisierungsgrad von 2 resultiert.

Um den Einfluß der Base auf die Acylierung zu untersuchen, wurden mehrere Tritylcellulosen **4** mit unterschiedlichem Substitutionsgraden mit verschiedenen Stickstoffbasen (Abbildung 3.1) und fünf Äquivalenten Diphenylketen (**13**) pro Monomereinheit umgesetzt. Der Acylierungsgrad der Produkte wurde wiederum mit der quantitativen IR-Spektroskopie (Kapitel 3.2.7) bestimmt und in einigen Fällen elementaranalytisch bestätigt.

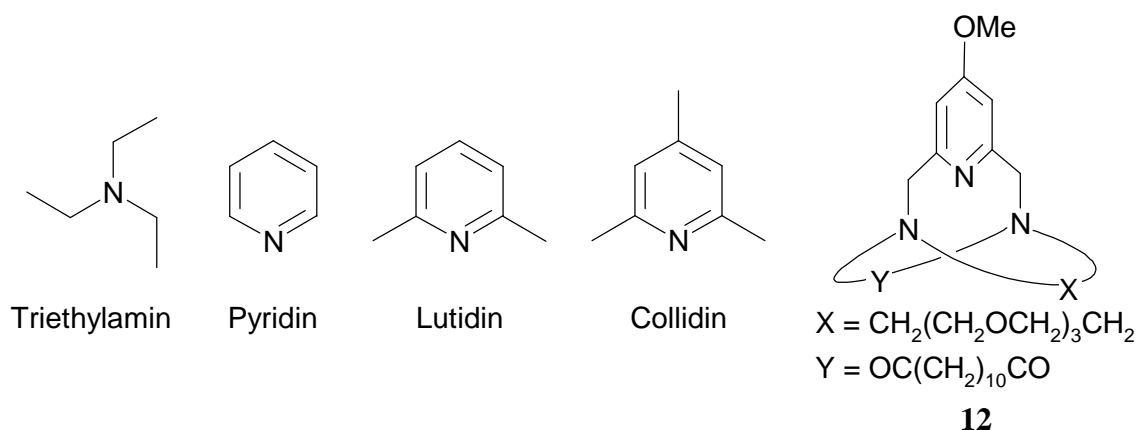


Abbildung 3.1 Die bei der Acylierung von Tritylcellulose **4** eingesetzten Basen

Das Ausmaß der Acylierung erwies sich als abhängig von der eingesetzten Base. Die höchsten Acylierungsgrade wurden bei Verwendung von den am wenigsten sterisch gehinderten Basen Pyridin und Triethylamin beobachtet. Mit zunehmender Abschirmung des Stickstoffs der Base wurde ein geringerer Acylierungsgrad erreicht. Im Fall der unkatalysierten Reaktion und bei Verwendung des konkaven Pyridins **12** konnte die Tritylcellulose **4** jeweils sehr wenig acyliert werden (Tabelle 3.2).

Tabelle 3.2 Acylierung verschiedener Tritylcellulosen **4** mit fünf Äquivalenten Diphenylketen (**13**) pro Monomereinheit in Gegenwart verschiedener Stickstoffbasen

	DS _{Tr} = 0.93	DS _{Tr} = 0.94	DS _{Tr} = 0.96	DS _{Tr} = 1.00	DS _{Tr} = 1.28
Base	(4a)	(4b)	(4c)	(4d)	(4e)
keine	-	0.19 ^{a)}	-	-	-
Triethylamin	-	1.00 ^{b)}	-	-	-
Pyridin	1.07 ^{b)}	1.04 ^{b)}	0.95	0.91	0.83
Lutidin	0.86	0.97	0.83	0.75	0.66
Collidin	0.94	0.97 ^{b)}	0.92	0.78	0.79
12	0.43 ^{a)}	0.48 ^{a)}	0.35 ^{a)}	0.34 ^{a)}	0.27 ^{a)}

a) Wegen der geringen Intensität der C=O-Bande ist die Bestimmung des DS_{Ac} nur ungenau möglich.

b) Durch Elementaranalyse im Rahmen der Fehlergenauigkeit bestätigt.

Daß bei Verwendung von Collidin (2,4,6-Trimethylpyridin) als Base trotz identischer Abschirmung des Stickstoffatoms ein höherer Acylierungsgrad zu beobachten ist als bei Verwendung von Lutidin (2,6-Dimethylpyridin), kann mit der höheren Basizität des Collidins^[76] erklärt werden. Die *para*-ständige Methylgruppe erhöht durch ihren +I-Effekt die Elektronendichte am Stickstoffatom, hat aber auf das basische Zentrum keinen direkten sterischen Einfluß. Die höhere Basizität bewirkt eine stärkere Aktivierung des aciden Wasserstoffatoms der OH-Gruppe, wodurch dessen Nukleophilie erhöht wird.

Bemerkenswert ist der geringe Acylierungsgrad, der bei Verwendung des konkaven Pyridins **12** als Base beobachtet wird. Auch durch die Erhöhung der Katalysatormenge, die Verwendung größerer Überschüsse des Ketens oder die Verlängerung der Reaktionszeit konnte der Acylierungsgrad nicht gesteigert werden. Eine Erklärung hierfür könnte darin liegen, daß der Komplex aus der konkaven Base **12** und der Alkoholfunktion der Cellulose entweder nur sehr schlecht gebildet wird und deswegen eine Aktivierung des aciden Wasserstoffs nur in geringem Maße stattfindet, oder aber das Diphenylketen (**13**) den Komplex aus sterischen Gründen nicht so gut angreifen kann.

Beachtung verdienen auch die Acylierungen der Tritylcellulose mit DS_{Tr} = 1.28.^[63] In dieser sind die primären Hydroxylgruppen vollständig und die 2-OH-Gruppen zu etwa einem Viertel blockiert. Erstaunlicherweise wurde auch bei diesen Derivaten nie ein Gesamtfunktionalisierungsgrad DS > 2 erreicht, was die Schlußfolgerung aus den Acylierungen von Tritylcellulosen mit DS_{Tr} = 1 bestätigt: ist erst einmal eine der sekundären OH-Gruppen mit einem sterisch anspruchsvollen Substituenten (hier der Diphenylacetyl- oder Tritylgruppe)

besetzt, kann die letzte freie OH-Gruppe nicht mehr mit dem Diphenylketen (**13**) reagieren. Mit dem System aus Diphenylketen (**13**) und einer geeigneten Base steht also eine Methode zur Verfügung, gezielt Cellulosederivate mit einem Gesamtfunktionalisierungsgrad $DS = 2$ herzustellen.

Von großem Interesse war nun, ob die Acylierungen regioselektiv verlaufen. Da weder die Elementaranalyse noch die IR-spektroskopische Methode darüber Auskunft geben können, mußten andere Verfahren gesucht werden.

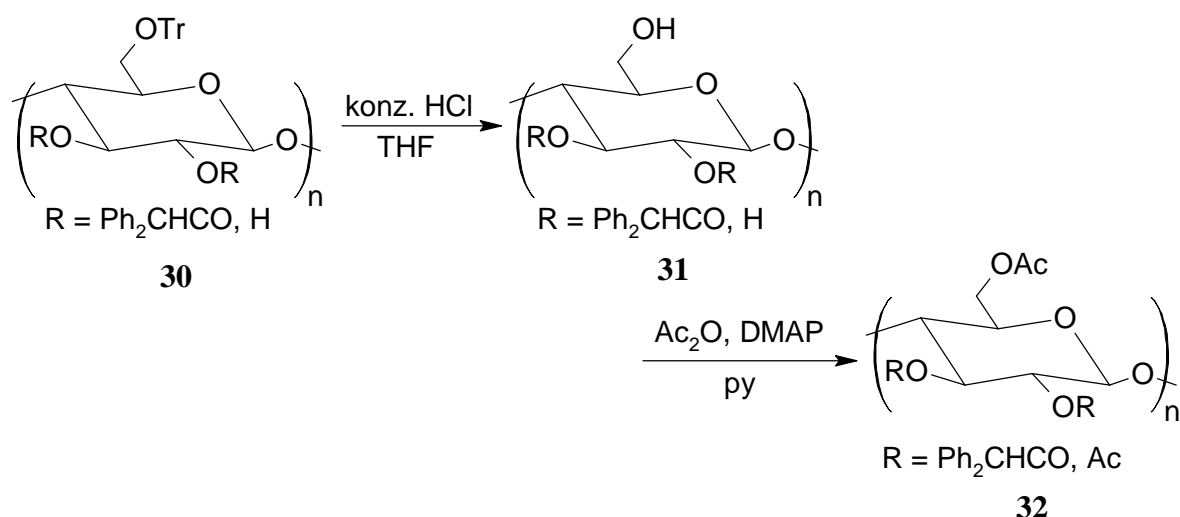
3.2.2 NMR-spektroskopische Untersuchung der acylierten Tritylcellulosen **30**

Da die ^{13}C -NMR-Spektroskopie sich als nützlich für die Bestimmung des Substitutionsmusters von einigen Cellulosederivaten erwiesen hat (Kapitel 1.4.1), wurde zunächst untersucht, ob die Methode sich ebenfalls zur Bestimmung der Regiochemie der acylierten Tritylcellulosen **30** eignet. Dazu wurden mehrere Proben mit unterschiedlichem Acylierungsgrad in verschiedenen deuterierten Lösungsmitteln wie 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Chloroform, Dimethylsulfoxid oder *N,N*-Dimethylformamid gelöst und bei Raumtemperatur vermessen.

In allen Fällen waren die Signale zu schlecht aufgelöst, als daß eindeutige Aussagen bzgl. der Position der Acylierung getroffen werden konnten. Verantwortlich für die unbefriedigende Auflösung der Spektren sind die Trityl- und die Diphenylacetylgruppe. Mit ihnen sind zwei Substituenten vorhanden, die durch ihre Größe die ohnehin eingeschränkte intramolekulare Beweglichkeit des Polymers noch mehr beeinträchtigen. Auch die sehr hohe Viskosität der Polymerlösungen trug zur schlechten Qualität der Spektren bei.

Zur potentiellen Verbesserung der Linienbreite wurden daher Messungen bei höheren Temperaturen durchgeführt, wodurch sowohl die Beweglichkeit des Moleküls als auch die Lösungsmittelviskosität positiv beeinflußt werden. Doch selbst bei Temperaturen von bis zu 70 °C konnte keine signifikante Verbesserung der Auflösung beobachtet werden.

Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Spektrenqualität bestand in der chemischen Modifikation der Proben, da sich herausgestellt hat, daß sich freie und veretherte OH-Gruppen von Cellulosederivaten negativ auf die Linienbreite der ^{13}C -NMR-Signale auswirken.^[77] Daher wurden die Tritylgruppen selektiv entfernt (Kapitel 5.1) und die freien OH-Gruppen mit Acetanhydrid acetyliert (Schema 3.3).



Schema 3.3

Die Linienbreiten der Spektren der Cellulosederivate **32** mit hohem Diphenylacetylgehalt konnten trotz der chemischen Modifikationen nicht verbessert werden. Allerdings war die Auflösung einer Probe **32** mit geringem Diphenylacetylierungsgrad ($\text{DS}_{\text{Ac}} = 0.13$ gemäß Elementaranalyse) wesentlich besser. Eine Bestimmung der Position der Diphenylacetylgruppen war jedoch auch bei diesem Material nicht möglich, da wegen des geringen Acylierungsgrades die ^{13}C -NMR-Signale der Diphenylacetylgruppe nicht mehr detektierbar waren.

Da auch die Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektroskopie in einigen Fällen zur Bestimmung des Substitutionsmusters von Cellulosederivaten verwendet wurde,^[78] sollte die Eignung dieser Methode auch bei der Ermittlung der Regiochemie der acylierten Tritylcellulosen **30** untersucht werden. Deswegen wurde eine Probe mit der CP/MAS-Technik (cross polarization/magic angle spinning) bei Kohlenstoffresonanzfrequenzen von 74.8 MHz und 150.9 MHz aufgenommen. Doch auch diese Spektren wiesen sehr starke Linienbreiten auf und lieferten keine eindeutigen Aussagen über die Position der Diphenylacetylgruppe (Abbildung 3.2). Die schlechte Auflösung resultierte in diesem Fall aus der geringen Kristallinität des Materials.^[79]

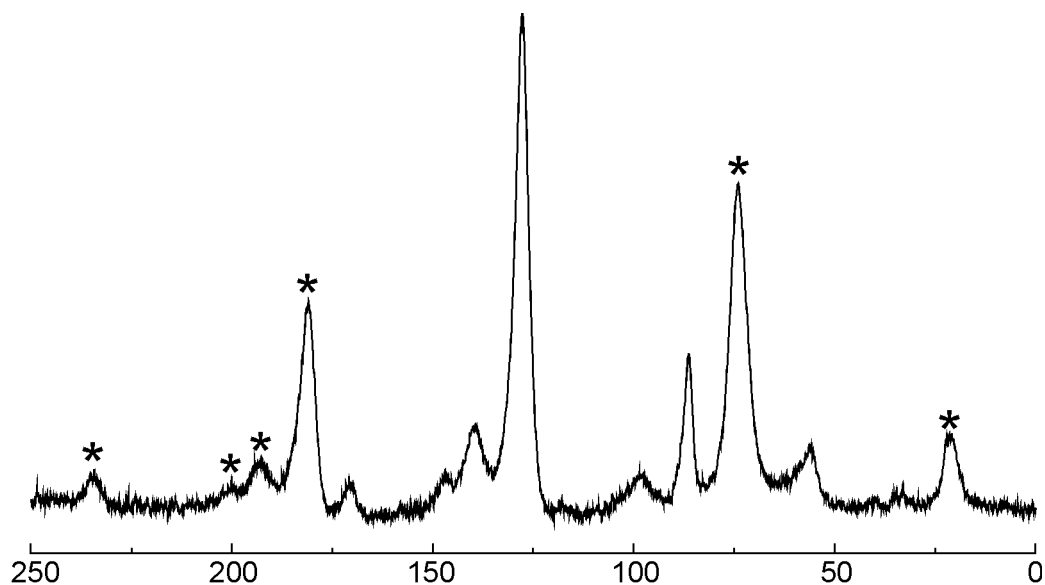
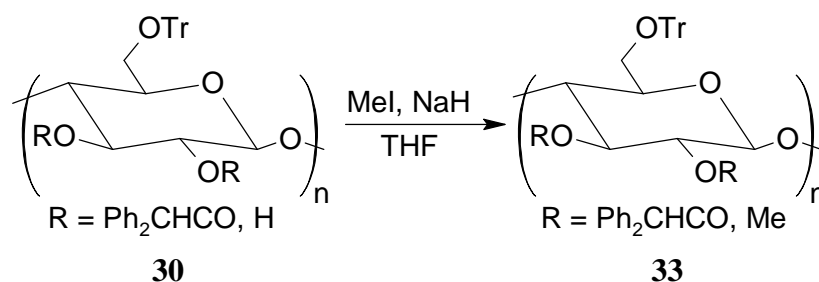


Abbildung 3.2 ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum (150.9 MHz) einer acylierten Tritylcellulose **30** ($\text{DS}_{\text{Tr}} = 0.93$, $\text{DS}_{\text{Ac}} = 1.10$) bei Raumtemperatur. Die mit * markierten Peaks sind Rotationsseitenbänder.

Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie erwies sich somit als nicht geeignet für die Ermittlung des Substitutionsmusters der Diphenylacetyltritylcellulosen. Die Hoffnungen ruhten daher auf den chemischen Verfahren.

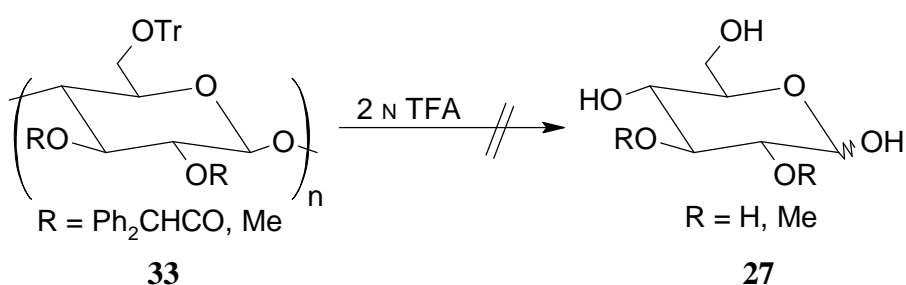
3.2.3 Standardmethylierungsanalyse der acylierten Tritylcellulosen **30**

Als weitere mögliche Methode zur Bestimmung der Acylierungsposition wurde die Standardmethylierungsanalyse (Kapitel 2.4) ins Auge gefaßt, die sich bei der Bestimmung des Substitutionsmusters der Trityl- und Thexyldimethylsilylcellulosen **4** und **9** bestens bewährt hat (Kapitel 2.3.1 und 2.3.2). Dazu mußten zunächst die acylierten Tritylcellulosen **30** erschöpfend methyliert werden, was wegen der basenlabilen Esterfunktion nicht trivial ist. Beste Ergebnisse wurden dabei mit Methyljodid und Natriumhydrid in Tetrahydrofuran erzielt (Kapitel 4.1.3, Schema 3.4).



Schema 3.4

Die erschöpfend methylierten acylierten Tritylcellulosen **33** wurden genau wie die Trityl- und Thexyldimethylsilylderivate **6** und **46** zunächst einer sauren Hydrolyse mit 2 N Trifluoressigsäure unterworfen, wobei neben der Spaltung in die Monomere auch die Abspaltung der Trityl- und der Diphenylacetylgruppe eintreten sollte (Schema 3.5). Reduktion mit Natriumborhydrid in 2 N wässriger Ammoniaklösung und Acetylierung mit Acetanhydrid und Pyridin sollten dann die partiell methylierten Alditolacetate (PMAAs) **29** liefern, die per GC/MS untersucht werden können.

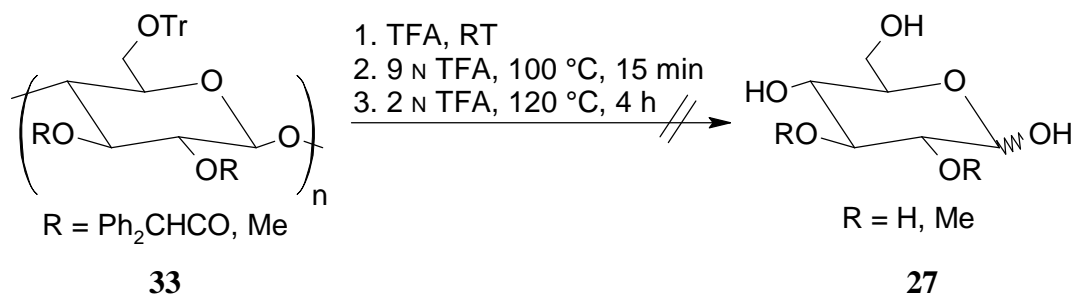


Schema 3.5

Die unter diesen Standardbedingungen durchgeführte SMA der acylierten Tritylcellulosen **30** lieferte in keinem Fall ein reproduzierbares Ergebnis. Die PMAAs **29** oder andere Zuckerderivate konnten nicht detektiert werden. Die Massenspektren der in einigen Fällen im GC detektierten Produkte könnten Triphenylmethanol und Diphenylacetaldehyd zugeordnet werden. Warum Diphenylacetaldehyd unter den Bedingungen der Standardmethylierungsanalyse nicht zum entsprechenden Alkohol reduziert wurde, blieb unklar.

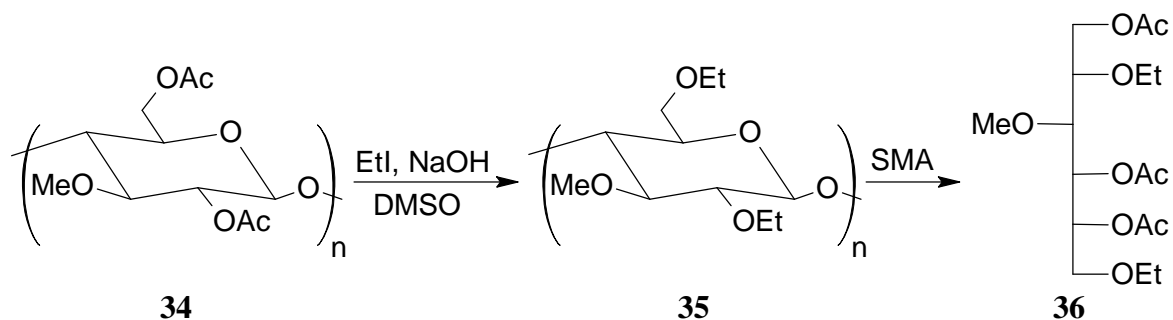
Bei der eingehenden Untersuchung der möglichen Gründe für das Versagen der SMA erwies sich vor allem die Hydrolyse als problematisch. Die nach der Abspaltung der Schutzgruppen resultierende wenig methylierte Cellulose **7** ist in wässrigem Milieu völlig unlöslich und extrem schlecht quellbar.^[10] Das Polymer geht also während der Behandlung mit 2 N Trifluoressigsäure in einen Zustand über, durch den die Spaltung in die Monomere erschwert wird.

Gemäß einer Vorschrift von FENGEL et al. wurde die Hydrolyse deswegen unter verschärften Bedingungen durchgeführt (Schema 3.6).^[80] Dazu wurde das Cellulosematerial **33** zunächst in reiner Trifluoressigsäure gequellt, nach Verdünnung auf 9 N Säure kurze Zeit bei 100 °C gerührt und abschließend nach weiterer Verdünnung auf 2 N Trifluoressigsäure mehrere Stunden bei 120 °C erhitzt. Doch auch unter diesen Bedingungen konnten nach entsprechender Aufarbeitung nie die partiell methylierten Alditolacetate **29** detektiert werden.



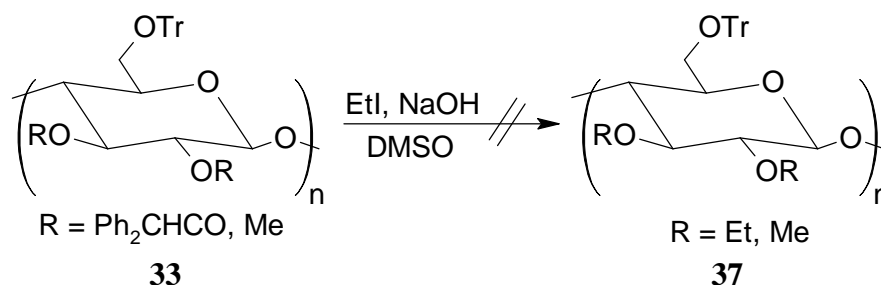
Schema 3.6

Auch MISCHNICK berichtet über Probleme bei der Standardmethylierungsanalyse von Celluloseestern.^[81] So lieferte die Analyse von hoch substituierten Celluloseacetaten keine reproduzierbaren Ergebnisse, was ebenfalls darauf zurückgeführt wurde, daß das erschöpfend methylierte Material **34** bei der Hydrolyse durch die Abspaltung der Acetylgruppen in einen schwer zu hydrolysierenden Zustand übergeht. Die Autorin löste das Problem dadurch, daß die Acetylgruppen gegen eine von der Methyl- verschiedene Alkylgruppe (z. B. eine Ethylgruppe) ausgetauscht wurden, wodurch ein gemischter Celluloseether **35** entsteht.^[82] Diese Produkte sind mit der Standardmethylierungsanalyse gut analysierbar, wobei sich die Regiochemie der Acetylgruppen im Polymer durch die Position der Alkylgruppen in den Alditolen **36** zu erkennen gibt (Schema 3.7).



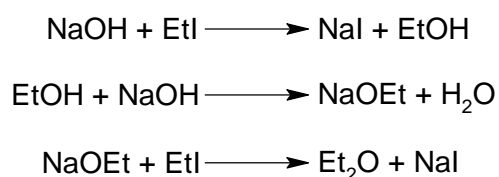
Schema 3.7

In Anlehnung an das oben beschriebene Verfahren wurde versucht, die Diphenyl-acetylgruppen mit Natriumhydroxid in Dimethylsulfoxid zu entfernen und die frei gewordenen Hydroxylgruppen zu ethylieren (Schema 3.8). Die resultierenden gemischt alkylierten Tritylcellulosen sollten gut analysierbar sein, da sich die strukturell ähnlichen reinen Methyl-derivate sehr gut mit der Standardmethylierungsanalyse untersuchen ließen (Kapitel 2.3.1).



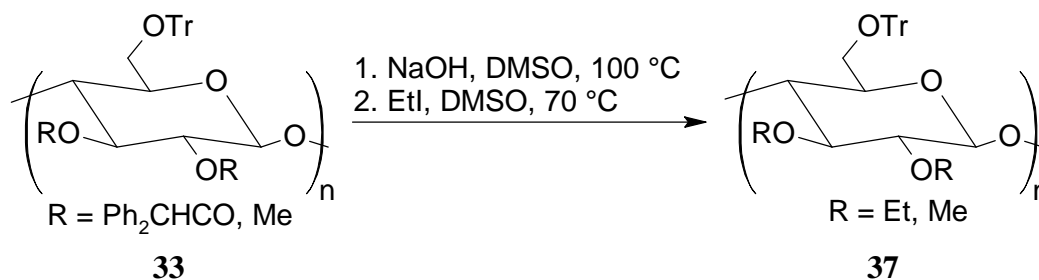
Schema 3.8

Während bei Celluloseacetaten der Austausch in einem Schritt bei Raumtemperatur gelingt, konnte unter diesen Bedingungen kein Umsatz erzielt werden. Der Diphenylacetylcylester erwies sich als zu stabil, so daß nur eine sehr geringe Deacylierung beobachtet werden konnte. Auch bei höheren Temperaturen von bis zu 100 °C konnte der Acyl/Ethyl-Austausch nicht vollständig initiiert werden. Der zu beobachtende Niederschlag von Natriumiodid resultierte sehr wahrscheinlich aus der Nebenreaktion des Ethylierungsmittel mit Natriumhydroxid (Schema 3.9).^[83]



Schema 3.9

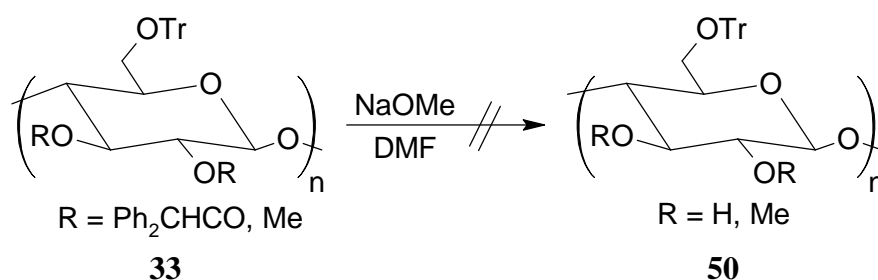
Eine Verbesserung des Austausches wurde durch die zeitliche Entkopplung der Deacylierung und der Ethylierung angestrebt. Dafür wurde zunächst das Cellulosederivat **33** mit Natriumhydroxid in Dimethylsulfoxid bei 100 °C behandelt. Diese scharfen Bedingungen waren nötig, da bei niedrigeren Temperaturen der Ester nur zu einem geringen Teil gespalten werden konnte. Im selben Ansatz wurde dann mit Ethyliodid bei 70 °C die Ethylierung durchgeführt (Schema 3.10).



Schema 3.10

Auch durch diesen modifizierten Diphenylacetyl/Ethyl-Austausch waren die gemischten Alkylether **37** der Tritylcellulose nicht zugänglich. Die bei der Behandlung des polymeren Materials **33** mit Natriumhydroxid zu beobachtende Braunfärbung der Lösung ist häufig ein Indiz dafür, daß ein Abbau der Polymerkette eintritt. Tatsächlich konnten bei dem Versuch, das deacylierte Material vor der Ethylierung zu isolieren, nur äußerst geringe Mengen einer polymeren Substanz nicht reproduzierbar erhalten werden, dessen IR-Spektrum einer partiell methylierten Tritylcellulose zugeordnet werden könnte. Nach Umsetzung dieser Substanz mit Ethyliodid unter den oben beschriebenen Bedingungen konnte überhaupt kein polymeres Material isoliert werden.

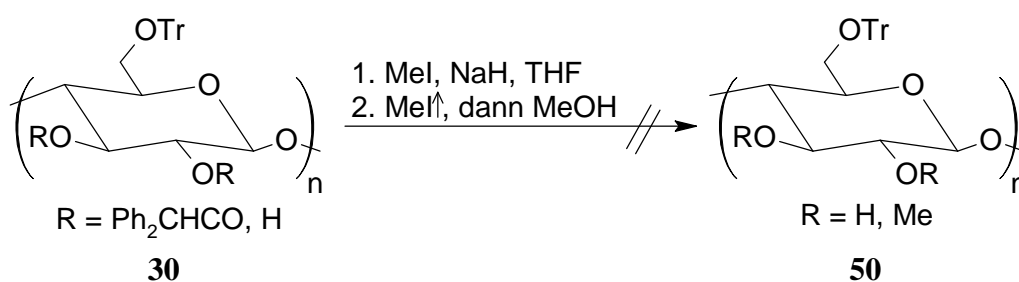
Für die basische Hydrolyse der Celluloseester konnten somit keine Bedingungen identifiziert werden, unter denen die Ester gespalten wurden und die Polymerkette intakt blieb. Daher wurde nach einer Alternative gesucht, bei der die Spaltung unter milderen Reaktionsbedingungen initiiert werden konnte. Erfolgversprechend erschien eine Umesterung des Celluloseesters **33** mit Alkoholatanionen, da sich bei der Aufarbeitung der Methylierungsreaktion mit Methanol gezeigt hatte, daß das gebildete Natriummethanolat in der Lage ist, die Esterbindung bei Raumtemperatur zumindest partiell zu spalten (Kapitel 4.1). Um zu überprüfen, ob die Umesterung auch quantitativ verläuft, wurde eine erschöpfend methylierte Diphenylacetyltritylcellulose **33** mit Natriummethanolat in *N,N*-Dimethylformamid bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 3.11).



Schema 3.11

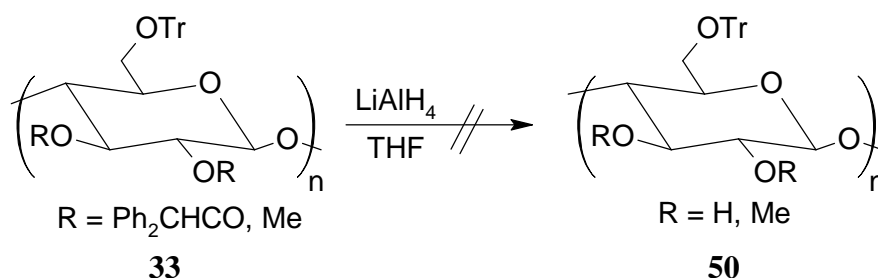
Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung konnte allerdings kein polymeres Material isoliert werden. Vermutlich ist das Methanolatanion ein so starkes Nukleophil, daß eine Zersetzung der Polymerkette einsetzt. Der Versuch, aus der Reaktionsmischung eventuell vorhandene Methylglucoside zu isolieren, die aus der Spaltung der Polymerkette resultieren könnten, scheiterte. Stattdessen konnte nur Triphenylmethanol gefunden werden.

Da die starke Nukleophilie des Methanolanions scheinbar verantwortlich für die Zersetzung des Polymers ist, wurde der Zusatz von Methanol zur Reaktionsmischung als sinnvoll erachtet, um die Lösungsmittelpolarität zu erhöhen und so eine bessere Solvation des Anions zu erreichen. Das dadurch in seiner Reaktivität geschwächte Methanolation könnte dann nur noch eine Umesterung initiieren, nicht aber die Spaltung der Polymerkette. Besonders bequem erschien eine Reaktionsfolge, die die Methylierung und die Deacylierung in einem einzigen Schritt erlaubt, ohne daß eine Isolierung der durchlaufenen Cellulosederivate erfolgt. Daher wurde eine Probe der acylierten Tritelcellulose **30** zunächst mit Methyljodid in Gegenwart von Natriumhydrid methyliert, dann überschüssiges Methyljodid im Argonstrom verblasen und soviel Methanol langsam hinzugegeben, bis überschüssiges Natriumhydrid zu Natriummethanolat umgesetzt war und eine klare Lösung resultierte (Schema 3.12). Nach verschiedenen Reaktionszeiten konnte jedoch nie ein polymeres Material isoliert werden. Die Zersetzung war somit auch unter diesen Bedingungen nicht zu vermeiden.



Schema 3.12

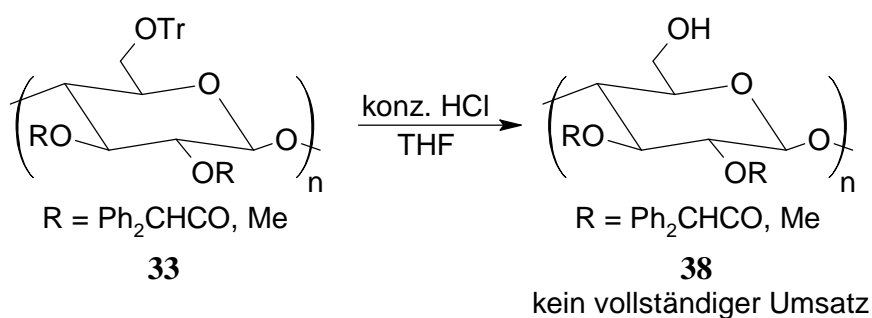
Auch der Versuch, den Ester reaktiv zu spalten, scheiterte. So konnte nach Umsatz des permethylierten Cellulosederivates **33** mit Lithiumaluminiumhydrid quantitativ das Ausgangsmaterial wiedergewonnen werden (Schema 3.13).



Schema 3.13

Als letzte Möglichkeit, die erschöpfend methylierten Diphenylacetyltritelcellulosen **33** in ein für die Standardmethylierungsanalyse geeignetes Material zu transformieren, wurde die selektive

Entfernung der Tritylgruppe gefolgt von einer Methylierung der freigesetzten OH-Gruppen experimentell überprüft. Die Detritylierung des Cellulosederivats **33** mit konz. Salzsäure in Tetrahydrofuran gelang nur unvollständig trotz der Reaktionszeit von mehreren Tagen (Schema 3.14). Das Ergebnis verwunderte, da die Detritylierung des nicht-methylierten Materials **30** unter identischen Bedingungen problemlos durchgeführt werden konnte (Kapitel 5.1). Die einzige plausible Erklärung für die erschwerte Etherspaltung schien die relativ schlechte Löslichkeit des Polymers **33** in Tetrahydrofuran zu sein. Nach Durchführung der Reaktion in dem für das Cellulosederivat **33** besseren Lösungsmittel *N,N*-Dimethylformamid konnte erstaunlicherweise überhaupt kein Umsatz erzielt werden.



Schema 3.14

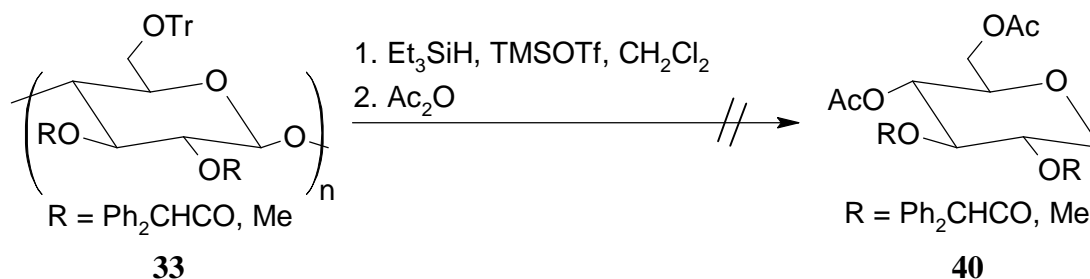
Da die vollständige Entfernung der Tritylgruppe des methylierten Materials **33** nicht erreicht werden konnte, wurden keine weiteren Versuche zur Methylierung der freigesetzten OH-Gruppen unternommen. Der Versuch, aus den Diphenylacetyltritylcellulosen **30** ein für die Standardmethylierungsanalyse geeignetes Material zu synthetisieren, scheiterte somit endgültig.

3.2.4 Versuche zum reduktiven Abbau der acylierten Tritylcellulosen **30**

Aufgrund der Schwierigkeiten, die bei der Standardmethylierungsanalyse der acylierten Tritylcellulosen **30** auftraten, wurde nach einer Alternative gesucht, mit der die Spaltung des Polymers in die monomeren Einheiten in besseren Ausbeuten möglich ist. Dafür wurde der reduktive Abbau nach GRAY (Kapitel 1.4.2) ins Auge gefaßt, der sich bei der Analyse von Polysacchariden mit Ester- und Amidfunktionen bewährt hat.^[84]

Eine erschöpfend methylierte Diphenylacetyltritylcellulose **33** wurde mit Triethylsilan als Hydridonor und Trimethylsilyltrifluormethansulfonat (Trimethylsilyltriflat) als Lewis-Säure

umgesetzt. Beide Reagenzien wurden im fünffachen Überschuß pro Monomereinheit verwendet. Nach eintägigem Rühren bei Raumtemperatur wurde Acetanhydrid hinzugefügt, um freigesetzte OH-Gruppen zu acetylieren (Schema 3.15). Die Produktmischung wurde anschließend per GC/MS untersucht.



Schema 3.15

Als Hauptprodukt konnte zu über 80 % Triphenylmethan isoliert werden, was wegen der Labilität der Tritylgruppe unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht verwundert. Die restlichen Produkte waren jeweils in nur sehr geringen Mengen vorhanden und konnten massenspektrometrisch nicht eindeutig charakterisiert werden. Ein aus der Spaltung der Polymerkette resultierendes 1,5-Anhydroalditol (z. B. **40**) konnte nicht identifiziert werden.

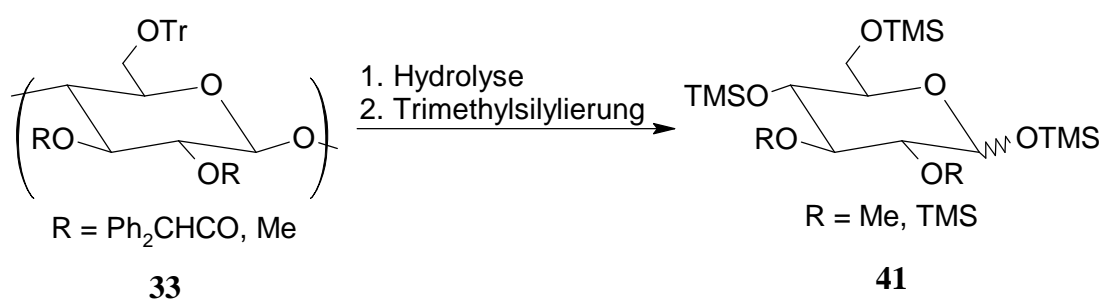
Der reduktive Abbau konnte somit ebenfalls nicht die erhoffte Information über das Substitutionsmuster der acylierten Tritylcellulosen **30** liefern. Eine erfolgreichere Anwendung dieser Methode könnte durch eine vorhergehende chemische Modifikation des Polymers erreicht werden. Geeignet könnte z. B. das detritylierte und anschließend erschöpfend methylierte Material **39** sein.

3.2.5 Versuche zur Bestimmung des Substitutionsmusters einer acylierten Tritylcellulose **30** im Arbeitskreis MISCHNICK

Da die eigenen Versuche zur Aufklärung des Substitutionsmusters trotz intensivster Bemühungen scheiterten, wurde eine Probe einer in Gegenwart von Pyridin unter Standardbedingungen mit Diphenylketen acylierten und anschließend erschöpfend methylierten Tritylcellulose **33** ($DS_{Tr} = 0.94$, $DS_{Ac} = 1.03$) im Arbeitskreis MISCHNICK untersucht. Der Arbeitskreis hat sich auf dem Gebiet der Polysaccharidanalytik spezialisiert und verfügt über langjährige Erfahrung und die technische Ausstattung, die für die Analyse solcher Cellulosederivate notwendig sind.

Zunächst wurden von ALBRECHT verschiedene Versuche unternommen, das Cellulosederivat hydrolytisch zu spalten. Die Reaktionen wurden mit nur einigen Milligramm der Probe in geschlossenen 1 ml-V-Vials^[85] durchgeführt. Dadurch wurde gewährleistet, daß die Oberfläche des in den verwendeten wäßrigen Säuren unlöslichen Materials ständig benetzt ist, was für eine vollständige Spaltung wichtig ist. Doch auch ALBRECHT konnte weder mit Trifluoressigsäure verschiedenster Konzentrationen noch mit konz. Perchlorsäure die Hydrolyse initiieren. Der Durchbruch gelang schließlich mit einem stufenweisen Verfahren, daß auch in eigenen Versuchen in ähnlicher, aber weniger drastischer Form angewendet wurde (Kapitel 3.2.3). Die Probe wurde zunächst mit reiner Trifluoressigsäure eine Stunde bei 120 °C behandelt, mit 100 µl Wasser verdünnt und erneut eine Stunde bei 120 °C hydrolysiert. Diese Prozedur wurde noch zweimal wiederholt.

Der nach der Reaktion resultierende unlösliche Rückstand wurde von BAUM mit Toluol ausgewaschen und die wäßrige Phase bis zur Trockne eingeengt. Bei dem Versuch, den Rückstand in Dichlormethan aufzunehmen, blieb ein Teil ungelöst, weshalb der Rückstand zwischen Dichlormethan und Wasser verteilt wurde. Die in den beiden Phasen befindlichen Materialien wurden getrennt isoliert und mit Trimethylsilylchlorid silyliert. Dieses Verfahren wurde der aufwendigeren Standardmethylierungsanalyse zunächst vorgezogen, um zu überprüfen, ob nach der unter drastischen Reaktionsbedingungen durchgeführten Hydrolyse überhaupt partiell methylierte Zuckerderivate vorhanden sind. Die nach der Silylierung erhaltenen Produktmischungen wurden dann per GC/MS analysiert (Schema 3.16).



Schema 3.16

Die wäßrige Phase enthielt die vollständig silylierte Glucose **41a** sowie die vier verschiedenen partiell methylierten silylierten Glucosederivate **41b-e** (Tabelle 3.3). Die organische Phase enthielt neben den identischen Produkten noch einige Nebenprodukte, weshalb die quantitative Auswertung dieser Fraktion nicht gelang.

Tabelle 3.3 GC/MS-Analyse einer erschöpfend methylierten Diphenylacetyltritylcellulose^{a)} ($DS_{Tr} = 0.94$, $DS_{Ac} = 1.03$) nach Hydrolyse und Trimethylsilylierung

Produkt ^{b), c)}	Menge in %
Ø-Me (41a)	15.1
2-Me (41b)	42.5
3-Me (41c)	37.0
2,3-Me ₂ (41d)	5.4
2,3,6-Me ₃ (41e)	1-2 ^{d)}

a) Die Acylierung mit Diphenylketen erfolgte unter Verwendung von Pyridin als Base.

b) Die Benennung der Produkte erfolgt durch die Angabe der Positionen, an denen sich eine Methylgruppe befindet.

c) Die Produkte liegen als Anomerengemisch vor.

d) Das Signal konnte nicht integriert werden.

Die Auswertung der GC/MS-Analyse zeigt einige interessante Befunde:

- Der Methylierungsgrad (DS_{Me}) beträgt etwa 0.86, was die sehr gute Ausbeute der Methylierung belegt. In Anbetracht der drastischen Reaktionsbedingungen bei der Hydrolyse, unter denen auch die Abspaltung einer Methylgruppe nicht absolut ausgeschlossen werden kann, dürfte der DS_{Me} eher höher sein.
- Das in 2-Position methylierte Produkt **41b** liegt in etwa gleichen Anteilen vor wie das 3-O-methylierte Produkt **41c**. Das bedeutet, daß bei der Acylierung einer Tritylcellulose **4** mit Diphenylketen (**13**) keine ausgeprägte Selektivität bzgl. einer der beiden sekundären OH-Gruppen auftritt, wenn Pyridin als Base verwendet wird. Das Verhältnis von 1.15:1 für das 2-O-methylierte Produkt deutet zwar auf eine leichte Bevorzugung der Acylierung in 3-Position hin. Unter Berücksichtigung der Fehlermöglichkeiten, die bei der aufwendigen chemischen Prozedur auftreten können, sind aber keine eindeutigen Schlüsse zu ziehen.
- Interessant ist allerdings, daß das vollständig silylierte Glucosederivat **41a** mit nur 15 % auftritt. Das Produkt könnte aus einer schon vor der Methylierung vollständig funktionalisierten oder aber einer nicht vollständig methylierten Monomereinheit resultieren. Da die erschöpfende Methylierung eines Polysaccharids nie vollständig möglich ist, scheint letztere Erklärung für das Auftreten der vollständig silylierten Glucose **41a** die wahrscheinlichere. Das bedeutet aber wiederum, daß die Bisacylierung einer Monomereinheiten recht selten, wenn nicht sogar überhaupt nicht auftritt.

Die letzte Schlußfolgerung wird gestützt durch die Beobachtung, daß bei der Acylierung von Tritylcellulosen **4** trotz der Verwendung großer Überschüsse Diphenylketen (**13**) pro Monomereinheit maximal ein Acylierungsgrad von etwa 1 erreicht wird (Kapitel 3.2). Die damals aufgestellte Vermutung, daß jede Monomereinheit nur einmal acyliert wird und eine weitere Veresterung aus sterischen Gründen nicht mehr möglich ist, wird somit durch die Ergebnisse des Arbeitskreises MISCHNICK gestützt.

3.2.6 Elementaranalytische Bestimmung des Acylierungsgrads

Die Bestimmung von Funktionalisierungsgraden von Cellulosederivaten mit Hilfe der Elementaranalyse ist nicht ganz unproblematisch. Schon bei Derivaten, die nur eine Art von Substituenten tragen, ist die Anpassung des Substitutionsgrads an die elementaranalytischen Daten nicht eindeutig. So kann eine Abweichung vom "idealen" Substitutionsgrad daraus resultieren, daß die Probe verunreinigt ist, oder aber daß sich ein anderer als der gewünschte Funktionalisierungsgrad eingestellt hat. Theoretisch sind auch noch Änderungen des Polymerisationsgrads zu berücksichtigen, die bei chemischen Umsetzungen nicht immer völlig auszuschließen sind. Solche Kettenabbau-Reaktionen ändern das Verhältnis von endständigen zu nichtendständigen Monomereinheiten, wodurch ebenfalls die elementaranalytischen Daten beeinflußt werden. I. a. ist dieser Einfluß allerdings zu vernachlässigen.

In dieser Arbeit wurde bei der Anpassung des Substitutionsgrads der Trityl- und Thexyldimethylsilylcellulosen **4** bzw. **9** an die elementaranalytischen Daten so vorgegangen, daß der Substitutionsgrad so lange variiert wurde, bis der berechnete Wert für Kohlenstoff so gut wie möglich mit dem gefundenen Wert übereinstimmte. Erst dann wurde der zugehörige Wert für Wasserstoff berechnet. Wuch dieser Wert mehr als 0.3 Prozentpunkte vom gefundenen Wert ab, wurde die Probe für nicht rein befunden.

Bei der Bestimmung von Funktionalisierungsgraden zweier Substituenten mit Hilfe der Elementaranalyse besteht ein weiteres Problem, das die Anpassung an die gefundenen Werte erschwert. So kann während der Einführung des zweiten Substituenten die Stabilität des schon am Polymer befindlichen nicht immer vollständig gewährleistet werden, weshalb Abspaltungen des ersten Substituenten nicht ausgeschlossen werden können.

Bei der Bestimmung des Diphenylacetylierungsgrads wurde in dieser Arbeit so verfahren, daß der zuvor ermittelte Tritylgehalt als fix angesehen wurde. Die Anpassung des Acylierungsgrads an die Werte der Elementaranalyse wurde dann in gleicher Weise wie beim Erstsubstituenten durchgeführt. Als maximal zulässige Abweichung des gefundenen H-Wertes wurde wiederum 0.3 Prozentpunkte angenommen.

Tabelle 3.4 zeigt exemplarisch die mit Hilfe der Elementaranalyse berechneten Acylierungsgrade, die bei der Umsetzung einer Tritylcellulose ($DS_{Tr} = 0.94$) mit fünf Äquivalenten Diphenylketen (**13**) pro Monomereinheit in Gegenwart verschiedener Basen erreicht wurden. Die Funktionalisierungsgrade der stark acylierten Cellulosederivate konnten durch die quantitative IR-Spektroskopie (Kapitel 3.2.7) bestätigt werden.

Tabelle 3.4 Ergebnisse der Acylierung einer Tritylcellulose **4** ($DS_{Tr} = 0.94$) mit fünf Äquivalenten Diphenylketen (**13**) pro Monomereinheit in Gegenwart verschiedener Basen

Base	DS_{Ac} ^{a)}
Pyridin	1.07 ^{b)}
Triethylamin	1.08 ^{b)}
Lutidin	- ^{c)}
Collidin	1.00 ^{b)}
12	0.13

a) Die Bestimmung des DS_{Ac} erfolgte mit Hilfe der Elementaranalyse.

b) Der DS_{Ac} konnte durch quantitative IR-Spektroskopie bestätigt werden.

c) Eine aussagefähige Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

Die Anpassung führte in fast allen Fällen zu sehr guten Werten sowohl für Kohlenstoff als auch für Wasserstoff. Nur der Acylierungsgrad des in Gegenwart von Lutidin acylierten Materials ($DS_{Ac} = 0.97$ gemäß der quantitativen IR-Methode) konnte trotz vielfacher Wiederholung der Reaktion und mehrfacher Reinigung der Proben durch wiederholtes Umfällen und Extraktion mit *n*-Hexan nie elementaranalytisch eindeutig bestimmt werden. Der gefundene H-Wert war in allen Fällen um mehrere Prozentpunkte zu klein. Die Ursache für diesen Befund konnte bis zuletzt nicht geklärt werden.

3.2.7 IR-spektroskopische Bestimmung des Acylierungsgrads

Zur IR-spektroskopischen Bestimmung des Acylierungsgrades von acylierten Tritylcellulosen **30** wurden Methyl-6-O-trityl- α -D-glucopyranosid^[86] (**42**) und Methyl-2-O-diphenylacetyl-6-O-trityl- α -D-glucopyranosid^[35] (**43**) (Abbildung 3.3) in vier definierten Verhältnissen miteinander vermischt.

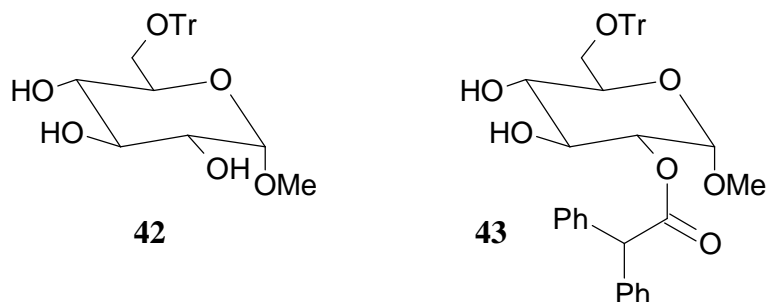


Abbildung 3.3 Modellmonomere zur Simulierung einer mit Diphenylketen acylierten Tritylcellulose **30**

Durch die Mischungen dieser beiden Modellmonomere und die reinen Substanzen konnten verschiedene Acylierungsgrade des Polymers zwischen 0 und 1 simuliert werden (Tabelle 3.5). Die quantitative Auswertung der IR-Spektren der Mischungen zeigte, daß die Intensität der C=O-Valenzschwingungsbande $I(\nu_{\text{C=O}})$ bei etwa 1752 cm^{-1} stark vom (simulierten) Substitutionsgrad abhing. Als innerer Standard wurde eine Bande bei 1448 cm^{-1} verwendet, die trotz ihrer Lage bei vergleichsweise kleiner Wellenzahl einer Aromatenschwingung zugeordnet werden muß. Obwohl mit relativer Zunahme des acylierten Modellmonomers **43** der Aromatengehalt der Mischungen steigt, erwies sich die Intensität dieser Bande als weitgehend unabhängig vom simulierten Acylierungsgrad.

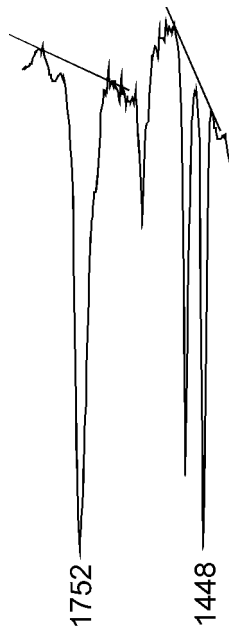
Tabelle 3.5 Bestimmung des charakteristischen Intensitätsverhältnisses der C=O-Schwingungsbande und der Aromatenschwingung bei 1448 cm^{-1} in Abhängigkeit von verschiedenen Mischungen der Modellmonomere **42** und **43**

42	43	simulierter DS_{Ac}	$I(\nu_{\text{C=O}}) / I(1448\text{ cm}^{-1})$
a)	-	0	0
8.2 μmol	1.9 μmol	0.19	0.24
6.4 μmol	4.4 μmol	0.41	0.52
6.6 μmol	6.8 μmol	0.51	0.76
3.9 μmol	8.6 μmol	0.69	0.95
-	b)	1.00	1.19

a) reine Verbindung **42**

b) reine Verbindung **43**

Zur Messung der Intensitäten wurde die Basislinie im Bereich der beiden Banden nach einer Methode von WRIGHT angepaßt (Abbildung 3.4).^[87] Dazu wurde mit dem



Lineal eine Tangente an die Kurve gezeichnet, wodurch der Intensitätsgewinn berücksichtigt wird, der aus der Überlagerung der für die Auswertung wichtigen Banden mit anderen in dem Spektralbereich absorbierenden Banden resultiert. Diese Verfahren setzt voraus, daß sich die Intensitäten von überlagerten Schwingungsbanden addieren, was WRIGHT für die meisten Fälle als gegeben betrachtet.^[87]

Aus der graphischen Auftragung der Werte ist deutlich die Tendenz zu erkennen, daß mit zunehmendem Anteil des acylierten Monomers das Verhältnis der Bandenintensitäten zugunsten der C=O-Valenzschwingung zunimmt (Abbildung 3.5). Durch die Theorie der IR-Spektroskopie wird

Abbildung 3.4
Anpassung der
Basislinie nach
WRIGHT

zwar kein linearer Verlauf vorhergesagt. Die durch die Meßpunkte gelegte Ausgleichsgerade zeigt aber, daß ein relativ geringer Fehler begangen wird, wenn die Acylierungsgrade von acylierten Tritylcellulosen mit Hilfe

dieser Eichgeraden bestimmt werden. Andere Fehlerquellen wie

- Einwaageungenauigkeiten bei der Erstellung definierter Mischungen der Eichsubstanzen,
- Ungenauigkeiten der Intensitätsbestimmung mit dem Lineal
- sowie Inhomogenitäten bei der Zubereitung der Kaliumbromid-Preßlinge

sind ebenfalls nicht zu vernachlässigen, so daß die ermittelten Werte mit einem Fehler von etwa 10 % behaftet sein sollten.

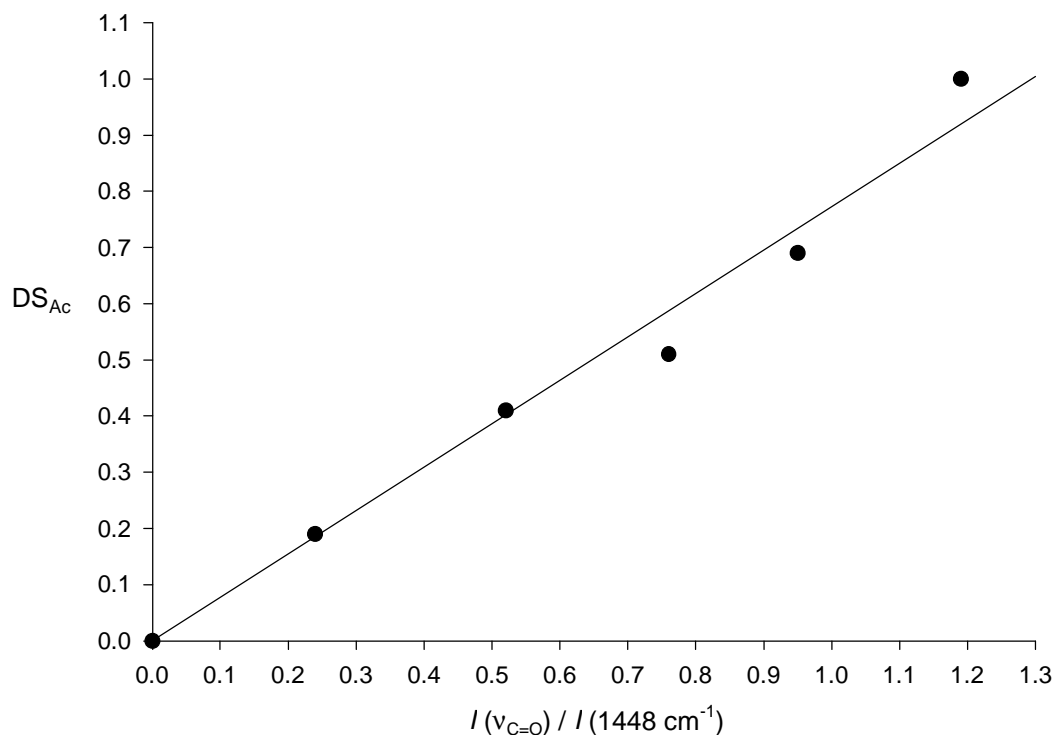


Abbildung 3.5 Graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen dem Acylierungsgrad (DS_{Ac}) und dem Intensitätsverhältnis der C=O-Schwingungsbande zur Aromatenschwingung bei 1448 cm^{-1}

Für die Ermittlung des Acylierungsgrades einer acylierten Tritylcellulose **30** wurden die Intensitäten der beiden Banden bei 1752 cm^{-1} und 1448 cm^{-1} im IR-Spektrum gemessen und das Verhältnis berechnet. Der zugehörige DS_{Ac} konnte dann aus der Eichgeraden abgelesen werden.

Die aus dem IR-Spektrum ermittelten Substitutionsgrade wurden exemplarisch für einige verschieden stark acylierte Tritylcellulosen **30** (mit einem DS_{Tr} von etwa 1) mit den aus der Elementaranalyse erhaltenen Acylierungsgraden verglichen (Tabelle 3.6).

Tabelle 3.6 Vergleich der aus der Elementaranalyse (EA) und der quantitativen IR-Spektroskopie ermittelten Acylierungsgrade (DS_{Ac})

DS_{Ac} aus der EA	DS_{Ac} aus der IR-Methode
0.13	0.48
0.51	0.63
1.00	0.98
1.07	1.04
1.08	1.00

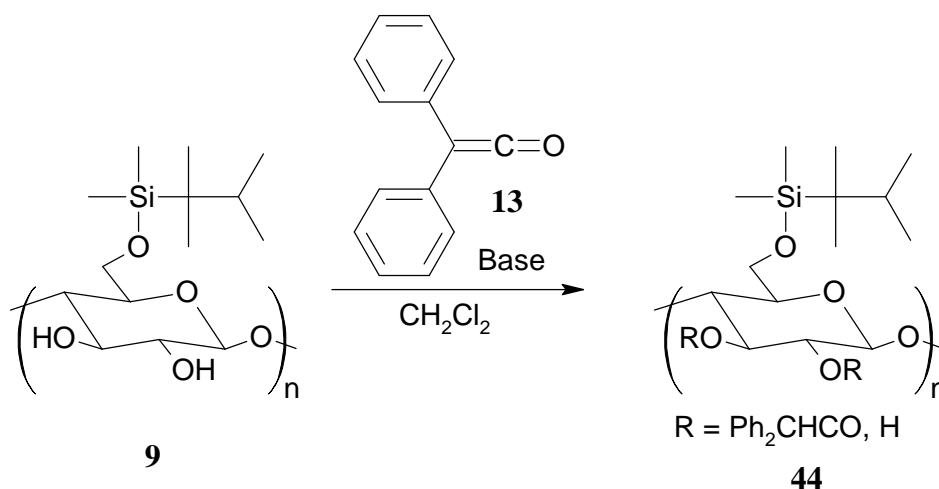
Tabelle 3.6 zeigt, daß für hohe Acylierungsgrade die Übereinstimmung zwischen den beiden Methoden hervorragend ist. Bei Proben mit einem geringeren Estergehalt zeigt die quantitative IR-Methode einen höheren Wert als die Elementaranalyse an, der umso mehr vom elementaranalytischen Ergebnis abweicht, je niedriger der Acylierungsgrad ist.

Die quantitative IR-Methode stellt somit eine äußerst bequeme Methode zur groben Bestimmung des Estergehalts von acylierten Tritylcellulosen **30** dar, da sie nicht auf die hohe Reinheit der untersuchten Materialien angewiesen ist, die für eine Elementaranalyse erforderlich ist. Bei Proben mit Acylierungsgraden um 1 liefert das Verfahren sogar äußerst verlässliche Werte.

3.3 Acylierung von Thexyldimethylsilylcellulose **9** mit Diphenylketen (**13**)

3.3.1 Durchführung und Ergebnisse der Acylierung

Eine unter homogenen Bedingungen synthetisierte Thexyldimethylsilylcellulose **9** mit $DS_{Si} = 0.75$ wurde analog zu den Tritylderivaten **4** mit fünf Äquivalenten Diphenylketen (**13**) pro Monomereinheit basenkatalysiert in Dichlormethan acyliert (Schema 3.17). Die Produkte konnten auch hier durch Zugabe der Reaktionslösung zu Methanol quantitativ ausgefällt werden.



Schema 3.17

Die Acylierungsgrade der acylierten Thexyldimethylsilylcellulosen **44** wurden elementaranalytisch bestimmt. Dabei wurde genauso verfahren wie bei der Bestimmung des Funktionalisierungsgrads der acylierten Tritylcellulosen **30** (Kapitel 3.2.6).

Tabelle 3.7 Ergebnisse der Acylierung einer Thexyldimethylsilylcellulose **9** ($\text{DS}_{\text{Si}} = 0.75$) mit Diphenylketen (**13**) in Gegenwart verschiedener Basen

Base	$\text{DS}_{\text{Ac}}^{\text{a)}}$
Pyridin	1.45
Triethylamin	1.33
Lutidin	1.20
Collidin	1.30
12	0.46

a) Die Bestimmung des DS_{Ac} erfolgte mit Hilfe der Elementaranalyse.

Tabelle 3.7 bestätigt die Ergebnisse, die bei der Acylierung der Tritylcellulosen **4** erhalten wurden:

- Höchste Acylierungsgrade werden bei Verwendung der Basen Pyridin und Triethylamin erreicht, deren Stickstoffatome die geringste sterische Abschirmung aufweisen.
- Der Gesamtfunktionalisierungsgrad beträgt mit Ausnahme der durch Pyridin katalysierten Reaktion maximal etwa 2.
- Der Acylierungsgrad, der bei Verwendung von Collidin erreicht wird, ist höher als der Acylierungsgrad, der bei Verwendung des sterisch ähnlich anspruchsvollen, aber weniger basischen Lutidins beobachtet wird.

- Bei Verwendung des konkaven Pyridins **12** als Base wird nur ein geringer Acylierungsgrad erreicht, der allerdings mit 0.46 deutlich höher liegt als der Wert, der bei der Veresterung der Tritylcellulosen **4** erreicht wird.

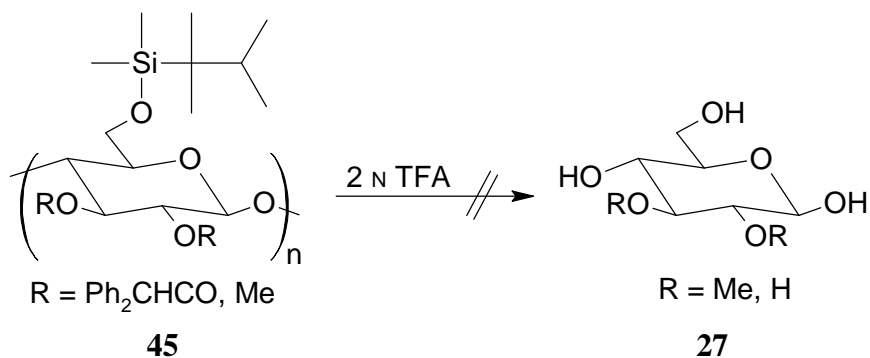
Daß bei der durch Pyridin katalysierten Reaktionen ein Gesamtfunktionalisierungsgrad (DS) erreicht wird, der größer als 2 ist, könnte mit einer geringeren räumlichen Ausdehnung der Thexyldimethylsilylgruppe gegenüber dem der Tritylgruppe erklärt werden. Da bei der in dieser Arbeit verwendeten Thexyldimethylsilylcellulose **9** etwa 10 % der Monomere auch an den sekundären OH-Gruppen Silylsubstituenten tragen (Kapitel 2.3.2), könnten bei einem nicht zu starken sterischen Anspruch der Silylgruppe neben den primären auch zu den Silylgruppen benachbarte sekundäre Alkoholfunktionen verestert werden, woraus ein $DS > 2$ resultieren würde.

Auch der bei Verwendung des konkaven Pyridins **12** erzielbare relativ hohe Acylierungsgrad von 0.46 (bei den Tritylderivaten **4** konnte nur ein DS_{Ac} um 0.1 erreicht werden (Kapitel 3.2)) läßt sich unter der Annahme erklären, daß die Thexyldimethylsilylgruppen die Aktivierung der Alkoholfunktion durch die sperrige Base nicht so stark einschränken wie Tritylgruppen.

Zur Bestimmung der Regiochemie sollte wiederum die Standardmethylierungsanalyse verwendet werden, da sich bei der Untersuchung der acylierten Thexyldimethylsilylcellulosen **44** mit der NMR-Spektroskopie die gleichen Schwierigkeiten ergaben, die schon bei den Tritylderivaten **30** beschrieben wurden (Kapitel 3.2.2).

3.3.2 Standardmethylierungsanalyse der acylierten Thexyldimethylsilylcellulosen **44**

In Analogie zu den acylierten Tritylcellulosen **30** konnte die für die SMA erforderliche erschöpfende Methylierung mit Methyljodid in Gegenwart von Natriumhydrid erreicht werden (Kapitel 4.1.3). Diese vollständig funktionalisierten Silylether der Cellulose **45** wurden zunächst der Hydrolyse mit 2 N Trifluoressigsäure unterworfen (Schema 3.18). Wie wegen der gescheiterten Versuche der Hydrolyse der Tritylderivate **33** zu befürchten war, konnte auch bei diesen Derivaten eine Spaltung in die partiell methylierten Glucosederivate **27** nicht mit den üblichen Methoden nicht erreicht werden. Die nach Abspaltung der Silyl- und Estergruppen verbleibende niedrig substituierte Methylcellulose stellt das gleiche schwer hydrolysierbare Material dar, das auch bei der Analyse der Tritylderivate **33** Probleme bereitete (Kapitel 3.2.3). Auch die Verschärfung der Reaktionsbedingungen brachte keine Verbesserung.

**Schema 3.18**

Wegen der ernüchternden Ergebnisse, die bei dem Diphenylacetyl/Ethyl-Austausch der tritylierten Cellulosederivate erhalten wurden (Kapitel 3.2.3), wurden diesbezüglich keine intensiven Untersuchungen an den Thexyldimethylsilylderivaten vorgenommen. Orientierende Versuche zeigten aber, daß die Abspaltung des Diphenylelessigsäureesters unter den oben beschriebenen Bedingungen ohne Zersetzung des Polymers ebenfalls nicht möglich war.

4 Weitere Funktionalisierung der geschützten Cellulosederivate

4.1 Methylierung

4.1.1 Allgemeine Vorbemerkung

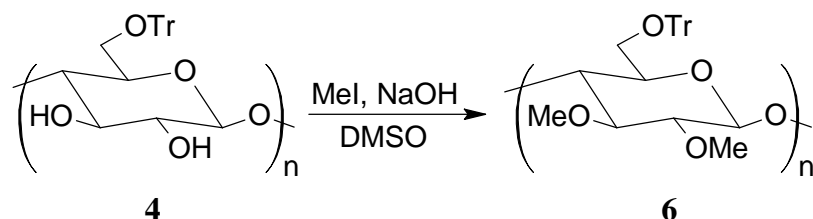
Die Methylierung der Trityl- und Thexyldimethylsilylcellulosen **4** und **9** sowie der mit Diphenylketen (**13**) acylierten Derivate **30** bzw. **44** war von besonderer Bedeutung, da die erschöpfende Methylierung die unabdingbare Voraussetzung für die Standardmethylierungsanalyse ist, mit deren Hilfe Aussagen über das Substitutionsmuster der verschiedenen Verbindungen erst möglich waren. Außerdem zeigt eine erfolgte Methylierung bei den acylierten Trityl- und Thexyldimethylsilylcellulosen **30** und **44**, daß die freien Hydroxylgruppen grundsätzlich weiter funktionalisiert werden können und nicht durch die sterisch anspruchsvollen Diphenylacetylgruppen vollkommen abgeschirmt werden.

Für die erschöpfende Methylierung von Polysacchariden sind viele Verfahren entwickelt worden, die sich häufig allerdings nur für eine bestimmte Polymerklasse oder aber nur für bestimmte Derivate eines Polysaccharids eignen. Viele der Methoden beruhen auf der wiederholten Umsetzung des Methylierungsreagenzes mit dem Substrat, was ihre Anwendung arbeits- und zeitintensiv macht. Erste Arbeiten wurden von DENHAM und WOODHOUSE^[88] durchgeführt, die durch Behandlung des Polysaccharids mit Dimethylsulfat in Natronlauge ein häufig nur partiell methyliertes Produkt erhielten. Eine wesentliche Verbesserung wurde dadurch erreicht, daß in polar aprotischen Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid und *N,N*-Dimethylformamid mit Methyljodid und verschiedenen Basen gearbeitet wurde.^[89]

Ein recht universell einsetzbares Verfahren entwickelte HAKOMORI.^[90] Das zu methylierende Polysaccharid wird in Dimethylsulfoxid gelöst und mit dem Methylsulfinylmethanid-Anion (Dimethylsulfat-Anion) und Methyljodid versetzt. Die Base kann vorher aus Natriumhydrid und Dimethylsulfoxid^[91] oder aber in situ durch Zugabe von Natriumhydrid zur Polymerlösung^[92] hergestellt werden. Eine weitere Verbesserung wurde durch die Verwendung des Lithiumsalzes der Base, welche durch Einleiten einer Methyllithiumlösung in Dimethylsulfoxid generiert wird, erreicht.^[93]

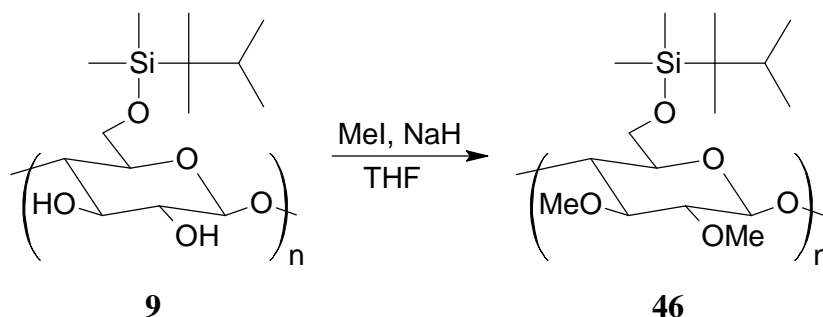
4.1.2 Methylierung von Trityl- und Thexyldimethylsilylcellulose **4** bzw. **9**

Tritylcellulose **4** läßt sich gemäß einer Vorschrift von KONDO und GRAY am besten mit Methyljodid und Natriumhydroxid in Dimethylsulfoxid unter Zugabe von wenig Wasser methylieren (Schema 4.1).^[94] Die Standardmethylierungsanalyse einer unter diesen Bedingungen methylierten Tritylcellulose **6** ($DS_{Tr} = 1.00$) zeigte, daß etwa 95 % der freien Hydroxylgruppen methyliert wurden (Kapitel 2.3.1).



Schema 4.1

Für die Methylierung der Thexyldimethylsilylcellulose **9** hat sich das System Methyljodid, Natriumhydrid und Tetrahydrofuran als die Methode der Wahl herausgestellt (Schema 4.2).^[24] Die SMA zeigte, daß ein Methylierungsgrad von 97 % erreicht wurde (Kapitel 2.3.2).



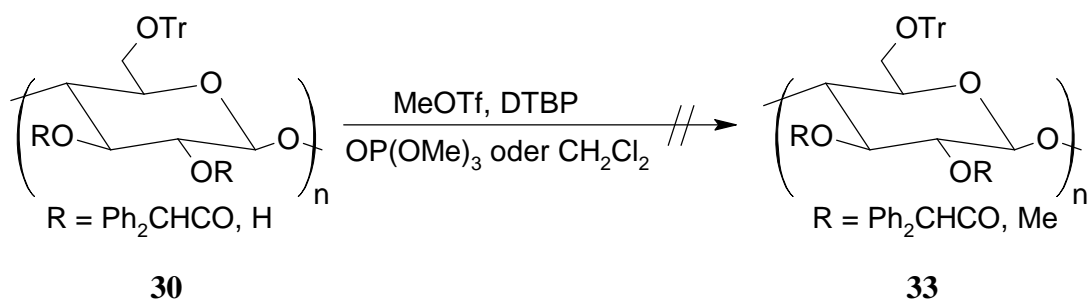
Schema 4.2

Die literaturbekannten Verfahren konnten somit erfolgreich reproduziert werden. Im folgenden sollen die Versuche zur Methylierung der diphenylacetylierten Cellulosederivate **30** und **44** beschrieben werden. Die Optimierung der Reaktion erfolgte zunächst mit den Tritylethern **30**. Anschließend wurden die optimierten Bedingungen auf die Silylderivate **44** übertragen.

4.1.3 Methylierung der acylierten Tritylcellulosen **30**

Die Methylierung der acylierten Tritylcellulosen **30** erwies sich als problematisch. Viele der in den Kapiteln 4.1.1 und 4.1.2 vorgestellten Methoden sind wegen der in den Derivaten vorhandenen Esterfunktion nicht anwendbar, da sowohl Natriumhydroxid als auch das Dimethylsulfat Celluloseester zumindest partiell spalten.^[95] Durch orientierende Vorversuche konnte diese Beobachtung bestätigt werden.

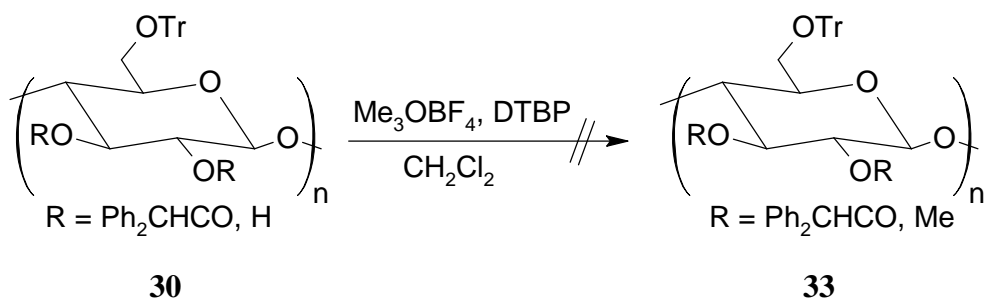
Für die erschöpfende Methylierung von alkalilabilen Cellulosederivaten sind daher Basen erforderlich, die nicht oder nur schwach nukleophil sind. Als besonders effektiv erwies sich die Kombination von Methyltrifluormethansulfonat (Methyltriflat) mit der nichtnukleophilen Base 2,6-Di-*tert*-butylpyridin als Protonenfänger.^[96] Die Übertragung der Methode auf die acylierten Tritylcellulosen **30** gelang trotz vielfacher Variation der Reaktionsbedingungen in keinem Fall (Schema 4.3).



Schema 4.3

Das Scheitern der Reaktion ist vermutlich auf den sterischen Anspruch der Base zurückzuführen. Die zu den freien Hydroxylgruppen benachbarten Diphenylacetylgruppen schirmen die Umgebung so gut ab, daß die sperrige Base nicht in der Lage ist, das acide Proton der OH-Gruppe zu abstrahieren. Die Verwendung weniger gehinderter Pyridinbasen führte ebenso nicht zum Erfolg, was ARNAP et al. mit der konkurrierenden *N*-Methylierung der Base begründen.^[96]

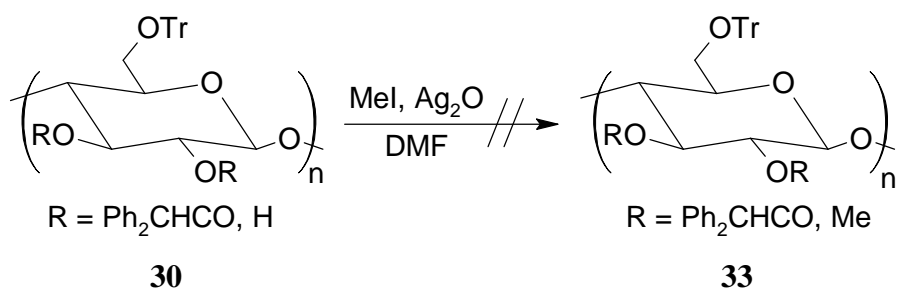
Eine andere Methode, um alkalilabile Cellulosederivate zu methylieren, beruht auf der Verwendung des Meerwein-Salzes Trimethyloxoniumtetrafluorborat als Methylierungsmittel.^[97] Da auch hier das 2,6-Di-*tert*-butylpyridin standardmäßig als Base verwendet wird, verwunderte nicht, daß auch unter diesen Bedingungen keine Reaktion eintrat (Schema 4.4).



Schema 4.4

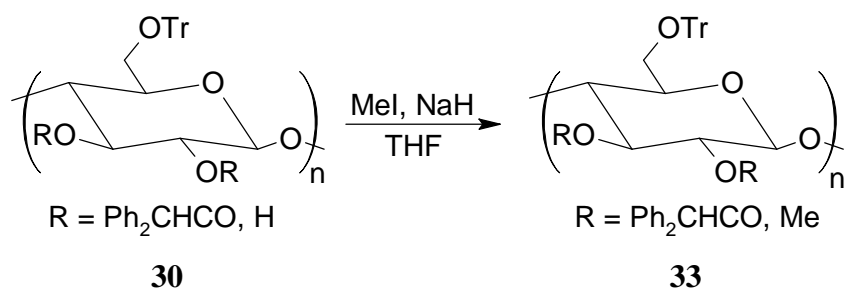
Auch bei Verwendung anderer Pyridinbasen konnte keine Methylierung beobachtet werden. Vermutlich tritt auch hier eine *N*-Alkylierung an der Base in Konkurrenz zur gewünschten *O*-Alkylierung.

Ebenfalls erfolglos blieben Versuche, die acylierten Tritylcellulosen **30** mit Methyljodid und Silberoxid in *N,N*-Dimethylformamid zu funktionalisieren (Schema 4.5). Wie bei den vorher beschriebenen Verfahren trat auch hier keine Methylierung ein, allerdings konnte eine signifikante Deacylierung beobachtet werden.



Schema 4.5

Die Methylierung gelang schließlich mit Methyljodid und Natriumhydrid in Tetrahydrofuran (Schema 4.6). Obwohl mit Natriumhydrid eine nichtnukleophile Base eingesetzt wurde, trat immer eine leichte Deacylierung ein.



Schema 4.6

Die bei der Methylierung von Celluloseestern eintretende Deacylierung wird bei Verwendung von Natriumhydrid als Base vor allem darauf zurückgeführt, daß das Natriumhydrid mit Feuchtigkeitsspuren, die dem Cellulosematerial anhaften, zu Natriumhydroxid reagiert, welches die Esterspaltung initiiert.^[98] Diese Erklärung erscheint in dem hier betrachteten Fall allerdings äußerst unwahrscheinlich, da

- die acylierten Tritylcellulosen nicht annähernd so hydrophil sind wie die in der Literatur untersuchten Celluloseacetate, so daß weitaus weniger Wasserspuren in dem Material enthalten sein sollten,
- die Diphenylacetylgruppe zu stabil ist, als daß sie unter den Reaktionsbedingungen der Methylierung abgespalten werden könnte (Kapitel 3.2.3).

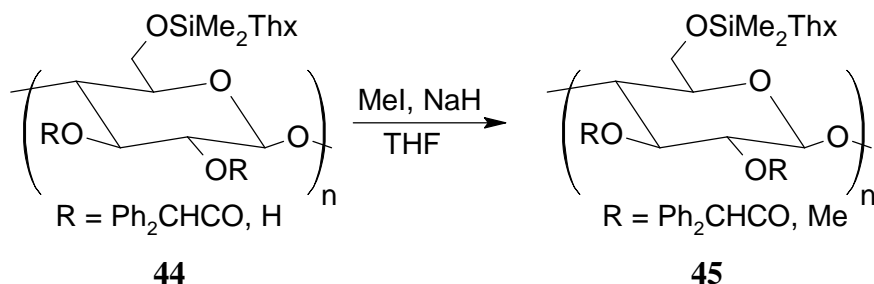
Die beobachtete geringe Deacylierung sollte daher vielmehr auf die Aufarbeitung der Reaktionsmischung zurückzuführen sein. Die Reaktion wurde zunächst durch vorsichtige Zugabe von wenig Methanol beendet, wobei überschüssiges Natriumhydrid unter heftiger Gasentwicklung zu Natriummethanolat reagiert. Erst nach dem Aussetzen der Gasentwicklung wird mehr Methanol zugesetzt, wodurch das Produkt als sehr gut filtrierbarer Niederschlag ausfällt. Solange das Polymer noch gelöst ist, kann das Natriummethanolat als sehr reaktives Nukleophil eine Umesterung bewirken, wodurch der Celluloseester gespalten wird. Sollte diese Erklärung für die beobachtete Deacylierung zutreffen, so könnte sich das Methanolat-Anion als Reagenz für die Esterspaltung unter milden Bedingungen eignen (Kapitel 3.2.3).

Um die Umesterung zu vermeiden, mußte überschüssiges Natriumhydrid mit einem Reagenz zerstört werden, aus dem durch Deprotonierung ein nichtnukleophiles Anion generiert wird, das nicht in der Lage ist, den Celluloseester zu spalten. In Betracht hierfür kam u. a. Trifluoressigsäure, dessen konjugierte Base durch den elektronenziehenden Effekt der Trifluormethylgruppe nahezu keine nukleophilen Eigenschaften aufweist. Tatsächlich wurde nach Quenchen der Methylierungsreaktion mit Trifluoressigsäure ein Material erhalten, dessen IR-Spektrum nur noch eine sehr geringe O-H-Bande aufwies, was sowohl ein gutes Indiz für die erschöpfende Methylierung ist als auch dafür, daß keine Deacylierung eingetreten ist.

Die im Arbeitskreis MISCHNICK durchgeführte Analyse einer methylierten Diphenylacetyltritylcellulose **33** zeigte, daß etwa 90 % der freien OH-Gruppen methyliert wurden (Kapitel 3.2.5).

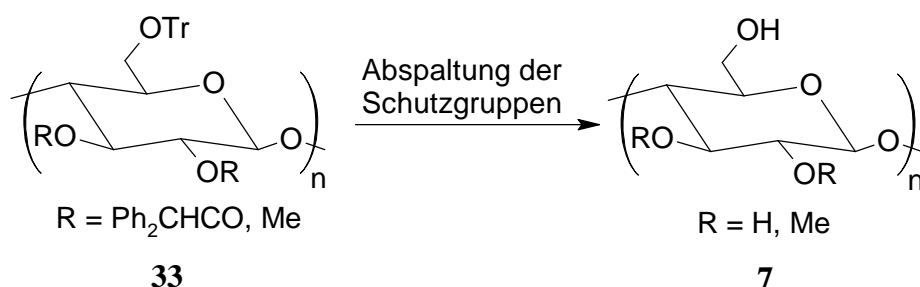
4.1.4 Methylierung der acylierten Thexyldimethylsilylcellulosen **44**

Die Methylierung der entsprechenden Silylderivate **44** gelang unter den gleichen Bedingungen wie bei den Tritylethern **30** (Schema 4.7). Auch hier trat bei Verwendung von Methanol zum Abbrechen der Reaktion eine leichte Deacylierung ein, die genau wie bei den Tritylderivaten **33** auf die Bildung des Methanolatanions zurückgeführt werden kann (Kapitel 4.1.3). Durch den Einsatz von Trifluoressigsäure konnte die Nebenreaktion verhindert werden.



Schema 4.7

Die erfolgreiche Methylierung sowohl der acylierten Thexyldimethylsilyl- als auch der Tritylcellulosen **44** bzw. **30** zeigte, daß eine weitergehende Funktionalisierung prinzipiell möglich ist. Nach Abspaltung der Schutzgruppen ist eine Methylcellulose **7** zugänglich, die einen Methylierungsgrad (DS_{Me}) von etwa 1 aufweist und in der zudem jede Monomereinheit an einer der beiden sekundären Hydroxylgruppen funktionalisiert ist (Schema 4.8). Ein solches Material war bisher nicht zugänglich und könnte andere interessante Eigenschaften aufweisen als Methylcellulosen **7** mit gleichem Methylierungsgrad, die auf konventionellem Wege (d. h. heterogen) hergestellt wurden. Auch die Einführung anderer Alkylreste sollte in analoger Weise möglich sein.

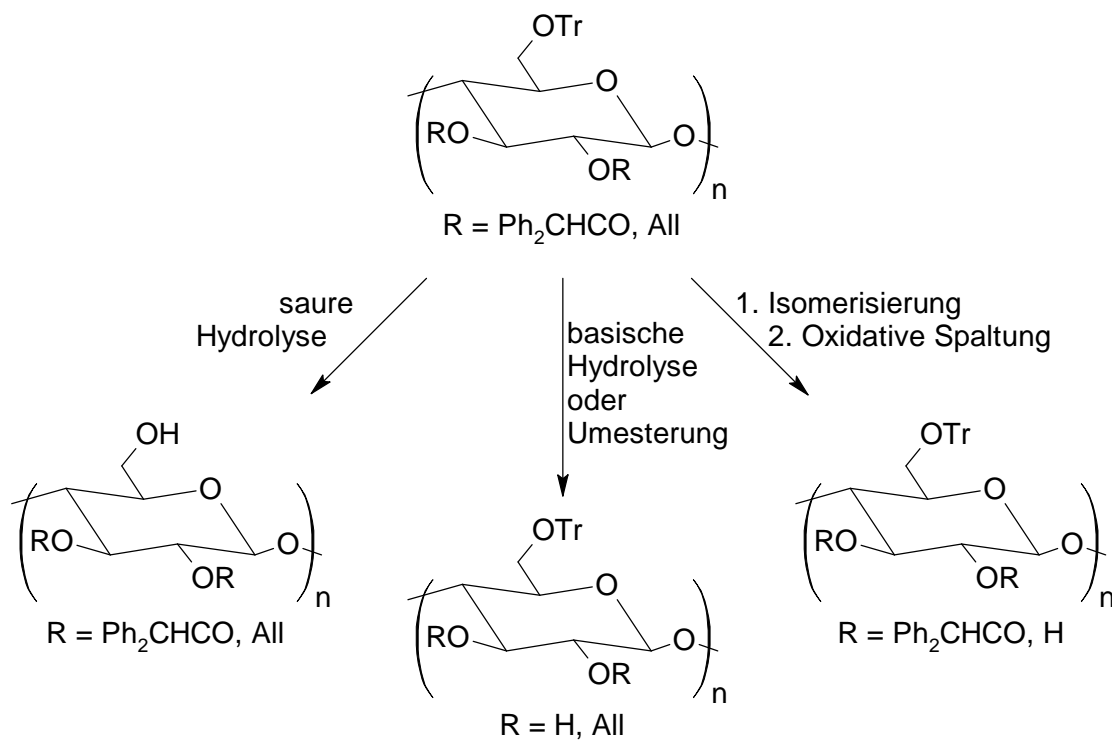


Schema 4.8

Für die Etablierung eines orthogonalen Sets von Schutzgruppen mußte allerdings eine andere als die Methylgruppe in das Polymer eingeführt werden. Im folgenden werden die Versuche zur Einführung einer dritten orthogonalen Schutzgruppe beschrieben, die für die acylierten Tritylderivate **30** durchgeführt wurden.

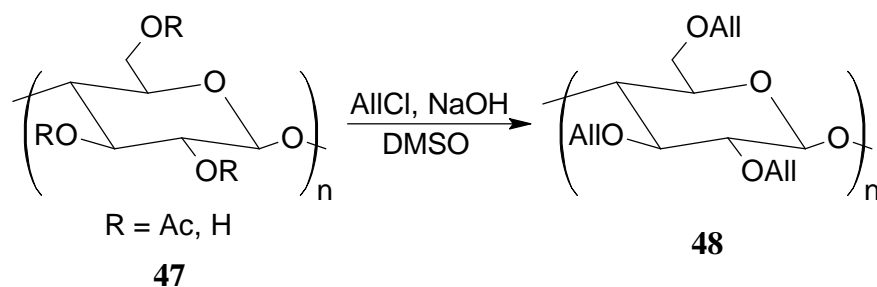
4.2 Allylierung der acylierten Tritylcellulosen 30

Die Allylfunktion ist eine zu der Trityl- und der Diphenylacetylgruppe potentiell orthogonale Schutzgruppe, da sie unter Bedingungen, die für die Entfernung der beiden Substituenten geeignet sind, stabil ist und ihre Abspaltung unter äußerst milden Bedingungen möglich ist, die die anderen Gruppen unangetastet läßt. Die selektive Entfernung beruht in den meisten Fällen auf der mit Kalium-*tert*-butanolat initiierten^[99] oder Übergangsmetall-katalysierten^[100] Isomerisierung des Allylethers zum *b*Methylvinylether und dessen anschließender oxidativer Spaltung (Schema 4.9).^[101]



Schema 4.9

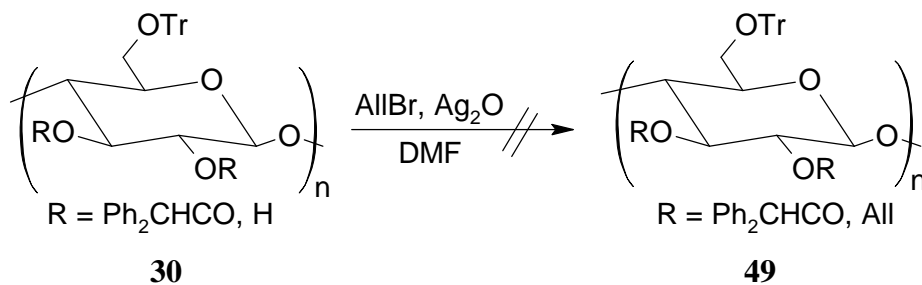
Allylether von Cellulose haben bisher keine breite technische Anwendung gefunden, sind aber wegen der Reaktivität der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung interessante Substrate für neuartige Cellulosematerialien. KONDO et al. stellten eine gemischte Methyl/Allylcellulose mit $\text{DS}_{\text{Me}} = 1.6$ und $\text{DS}_{\text{All}} = 1.4$ her.^[102] Den selben Autoren gelang auch die Synthese von Triallylcellulose (**48**) ausgehend von Celluloseacetat **47** durch Acetyl/Allyl-Austausch und Allylierung der freien OH-Gruppen (Schema 4.10).



Schema 4.10

Diese Reaktionsbedingungen waren wegen der basenlabilen Esterfunktion der acylierten Tritylcellulosen **30** nicht anwendbar. Deswegen wurden zunächst die klassischen Methoden zur Allylierung untersucht, unter denen die Esterfunktion stabil bleibt. Die erhaltenen Produkte wurden mit der IR-Spektroskopie untersucht.

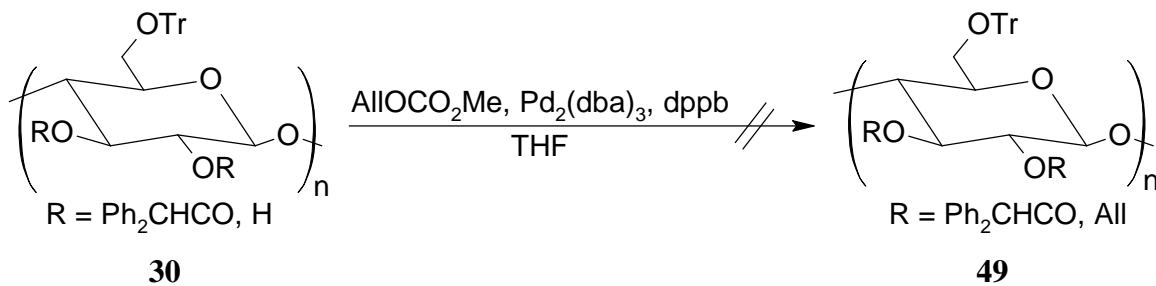
So führte die Umsetzung des Cellulosederivats **30** mit Allylbromid und Silberoxid unter Lichtausschluß wie schon im Fall der Methylierung unter ähnlichen Bedingungen zu einer starken Esterspaltung, obwohl sich das Verfahren für die Allylierung von Alkoholen in Gegenwart basenlabiler funktioneller Gruppen eignen soll.^[103] Einen Hinweis auf eine auch nur geringe Allylierung konnte nicht gefunden werden (Schema 4.11).



Schema 4.11

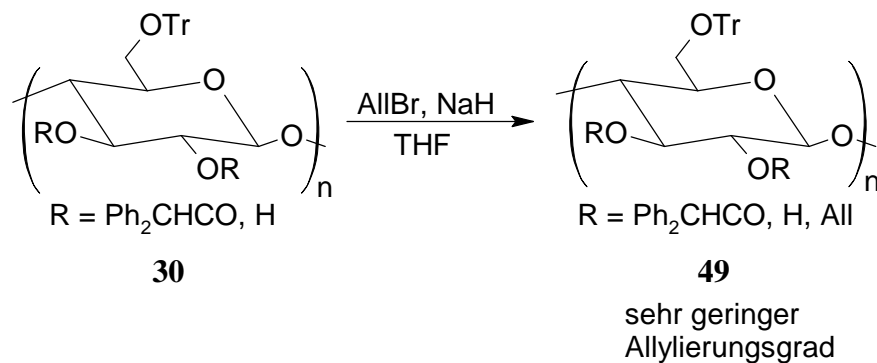
Die starke Deacylierung ist vermutlich auf die lange Reaktionszeit von mehreren Tagen zurückzuführen, die nötig war, um überhaupt eine Reaktion zu beobachten. Wurde die Reaktion früher abgebrochen, konnte das eingesetzte Material fast quantitativ wiedergewonnen werden.

LAKHMIRI et al. berichten von einer Palladium-katalysierten Allylierung unter neutralen Bedingungen.^[104] Da diese sehr milde Methode Ester intakt läßt, wurde versucht, die Reaktion auf die acylierten Tritylcellulosen **30** zu übertragen. Doch auch auf diese Art gelang die Allylierung der freien Hydroxylgruppen nicht (Schema 4.12). Selbst bei Reaktionszeiten von mehreren Tagen und Verwendung eines Äquivalents des Katalysators pro Monomereinheit konnte kein Umsatz festgestellt werden.



Schema 4.12

Naheliegender war, die Allylierung in Analogie zur Methylierung in Tetrahydrofuran mit Natriumhydrid und Allylbromid durchzuführen (Schema 4.13).^[100] Daher wurde das Cellulosederivat **30** mit den genannten Reagenzien jeweils im zehnfachen Überschuß pro Monomereinheit in Tetrahydrofuran umgesetzt.



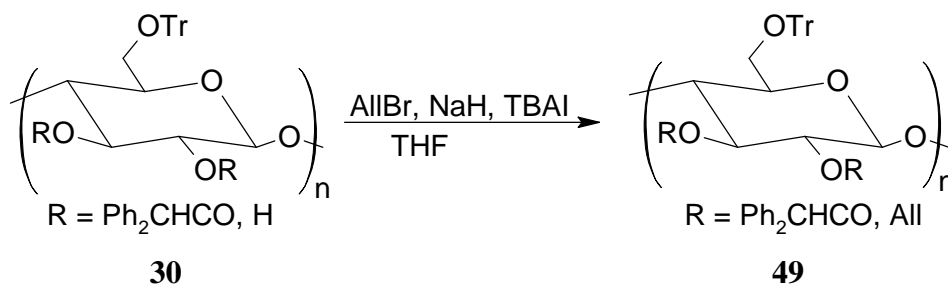
Schema 4.13

Der Vergleich des IR-Spektrums des Produkts mit dem des eingesetzten Materials zeigte, daß die Intensität sowohl der aromatischen als auch der aliphatischen C-H-Schwingung relativ zu der Intensität der O-H-Schwingung leicht zugenommen hatte. Außerdem konnte eine neue Bande geringer Intensität bei 922 cm^{-1} beobachtet werden, deren Lage für eine out-of-plane-Deformationsschwingung von monosubstituierten Olefinen typisch ist.

Aufgrund dieser Hinweise auf eine eingetretene Allylierung wurde versucht, die Reaktion unter drastischeren Bedingungen durchzuführen, um höhere Substitutionsgrade zu erreichen. Doch weder die Erhöhung der Reaktionstemperatur, die Verlängerung der Reaktionszeit noch die Erhöhung der Reagenzienüberschüsse resultierten in einer Veränderung der Produktspektren, die auf einen höheren Allylierungsgrad hätten schließen lassen.

Die Zugabe von katalytischen Mengen Tetra-*n*-butylammoniumiodid zum Reaktionsgemisch hat sich in der Vergangenheit als sehr nützlich für die Benzylierung mit Benzylbromid von

sterisch stark gehinderten Substraten erwiesen.^[105] Die Erhöhung der Reaktivität beruht dabei auf der intermediären Bildung von Benzyljodid. Die Übertragung der Methode auf Allylhalogenide ist noch nicht explizit beschrieben worden, schien aber zur Aktivierung des Allylbromids durchaus geeignet. Deswegen wurde eine acylierte Tritylcellulose **30** mit Allylbromid, Natriumhydrid und Tetra-*n*-butylammoniumiodid unter den bereits oben beschriebenen Bedingungen umgesetzt (Schema 4.14).

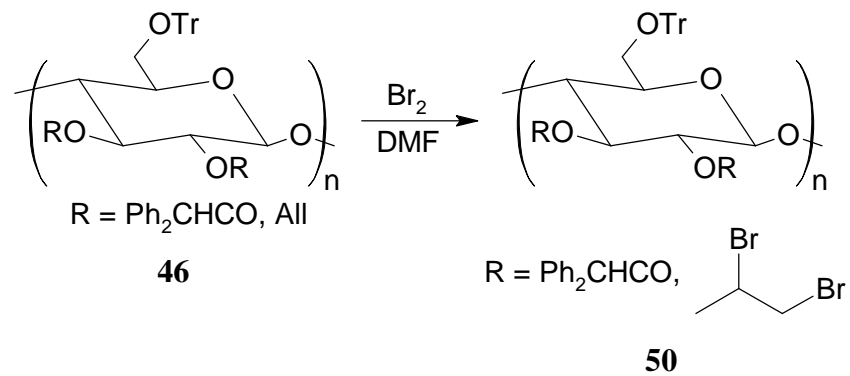


Schema 4.14

Tatsächlich wies das IR-Spektrum des Produkts eine noch stärkere Zunahme der C-H-Schwingungen und der olefinischen Deformationsschwingung auf. Zudem konnte nun auch eine neue intensitätsschwache Bande im Bereich der C=C-Schwingung bei etwa 1640 cm⁻¹ entdeckt werden. Die O-H-Schwingung war nur noch sehr gering, was auf die nahezu vollständige Funktionalisierung der freien Hydroxylgruppen hinwies.

Um einen weiteren Beweis für die Allylierung zu erhalten, wurde ein ¹³C-NMR-Spektrum des Produkts aufgenommen. Die Hoffnung ruhte dabei darauf, daß die Signale der Allyl-¹³C-Kerne wegen der Flexibilität der Allylgruppe relativ scharf sind und somit durch die chemische Verschiebung der Nachweis für eine erfolgte Funktionalisierung gelingt. Doch die Auflösung war auch in diesem Fall so gering, daß keine eindeutige Aussage bzgl. der Anwesenheit der Allylgruppe gemacht werden konnte.

Aufgrund der potentiellen Reaktivität der Doppelbindung erschien ein chemischer Beweis für die Allylierung möglich. So sollte eine Bromlösung wegen der Addition des Broms an die C=C-Doppelbindung entfärbt werden (Schema 4.15). Da der Allylierungsgrad nicht genau bekannt war, wurde er gleich 1 gesetzt, was der vollständigen Allylierung der Diphenylacetylcellulose **30** entspricht.



Schema 4.15

Der Umsatz des Cellulosederivats **49** mit 0.75 Äquivalenten Brom pro Monomereinheit führte trotz Reaktionszeiten von mehreren Tagen nur zu einer leichten Entfärbung der Lösung. Das IR-Spektrum der isolierten Verbindung zeigte keine Veränderungen gegenüber dem Spektrum des eingesetzten Materials. Insbesondere eine C-Br-Schwingungsbande, die i. a. sehr intensiv im Bereich zwischen 515 und 680 cm^{-1} auftritt, konnte nicht beobachtet werden.

Das Scheitern des chemischen Nachweises der Allylierung ist kein Beweis dafür, daß keine Allylgruppe in das Polymer eingeführt wurde. Unter Berücksichtigung der geringen Reaktivität der in dieser Arbeit synthetisierten Cellulosederivate, die sich in vielen Fällen (z. B. Methylierung) gezeigt hat, verwundert nicht, daß die Bromierung nicht gelang. Sterische Effekte könnten die geringe Reaktivität einer C=C-Doppelbindung durchaus erklären.^[106]

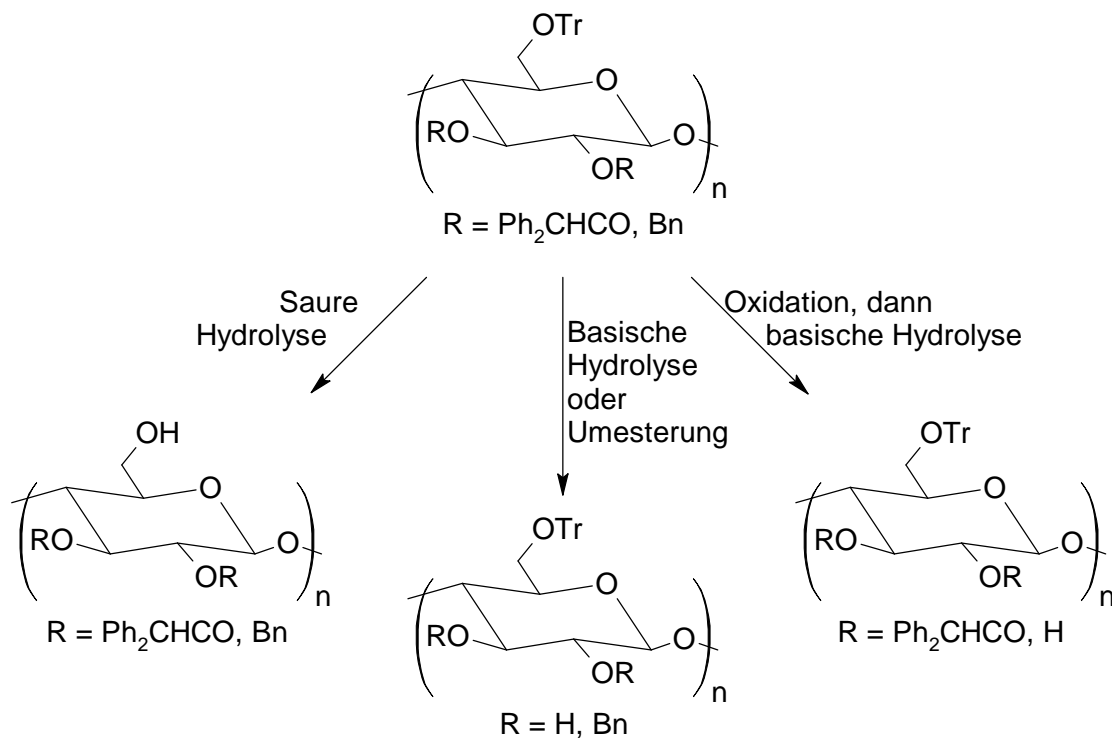
Ein indirekter Nachweis für das Vorhandensein einer Allylgruppe könnte durch eine Elementaranalyse erfolgen. Allerdings wird diese wie schon bei der Bestimmung des Acylierungsgrades dadurch erschwert, daß die Stabilität der Substituenten sowie der Polymerkette unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht vollständig gewährleistet werden kann, so daß z. B. geringe Änderungen der Substitutionsgrade der Trityl- und der Diphenylacetylgruppen nicht auszuschließen sind. Dadurch ergeben sich bei der Berechnung des Allylierungsgrades aus den Werten der Elementaranalyse zu viele veränderliche Parameter, als daß eine eindeutige Aussage möglich wäre.

Die oben erwähnten charakteristischen Banden im IR-Spektrum sind somit die einzigen (wenngleich auch recht eindeutigen) Hinweise auf die Anwesenheit der Allylgruppe. Unter der Annahme, daß die Allylierung quantitativ erfolgt, konnte somit ein Cellulosederivat **49** synthetisiert werden, in dem jede Monomereinheit drei orthogonal geschützte Hydroxylgruppen aufweist. Um zu überprüfen, ob noch weitere potentiell orthogonale

Schutzgruppen in das Polymer eingeführt werden können, wurden Versuche zur Benzylierung und zur Trimethylsilylierung von Polymer **30** unternommen.

4.3 Versuche zur Benzylierung der acylierten Tritylcellulosen **30**

Auch die Benzylgruppe eignet sich theoretisch als Schutzgruppe in einem orthogonalen System mit der Trityl- und der Diphenylacetylgruppe. Die Orthogonalität gegenüber der Tritylgruppe beruht dabei auf der geringeren Säurelabilität und der Möglichkeit, die Benzylgruppe nach Oxidation zum Benzoat hydrolytisch zu spalten (Schema 4.16).^[107] Diese Strategie setzt voraus, daß sich der Diphenylelessigsäure- und der Benzoessäureester in ihrer Reaktivität hinsichtlich der Hydrolyse deutlich unterscheiden. In Anbetracht der außerordentlichen Stabilität der Diphenylacetylgruppe (Kapitel 3.2.3) scheint die Annahme allerdings berechtigt.

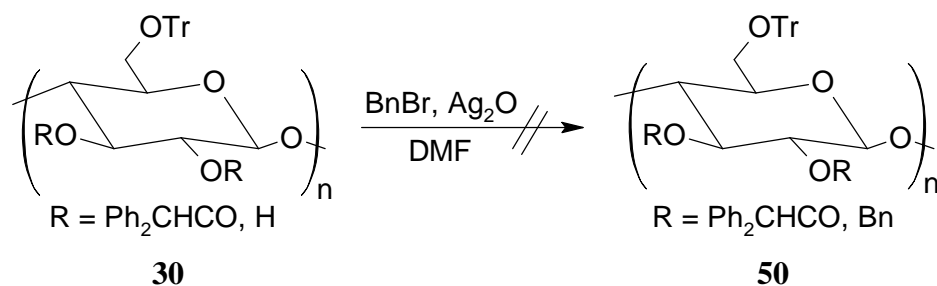


Schema 4.16

Benzylcellulosen^[108] haben breite technische Anwendung gefunden. So werden Benzylether mit einem Substitutionsgrad unter 0.1 als Membranen für die Hämodialyse verwendet, während die Benzylcellulosen mit $\text{DS} > 2$ thermoplastische Eigenschaften besitzen und früher als Lackrohstoffe eingesetzt wurden.

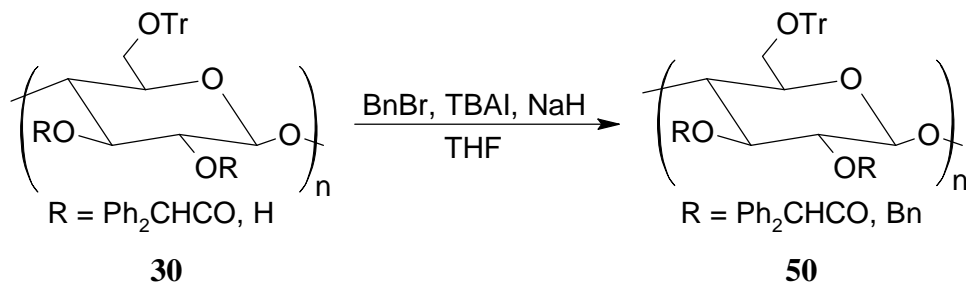
Die klassischen Verfahren zur Herstellung von Benzylethern der Cellulose beruhen (wie andere Alkylierungen auch) auf der Umsetzung eines Benzylhalogenids mit dem Poly-saccharid in Natronlauge, weshalb wegen der Basenlabilität der acylierten Tritylcellulosen andere Reaktionsbedingungen etabliert werden mußten.

Bei der in Anlehnung an die Allylierung durchgeführten Benzylierung mit Benzylbromid und Silberoxid als Base^[103, 109] wurde wiederum eine starke Deacylierung und keine Benzylierung beobachtet (Schema 4.17).



Schema 4.17

Aussichtsreich erschien die Durchführung der Benzylierung in Analogie zur erfolgreichen Allylierung. Daher wurde eine acylierte Tritylcellulose **30** mit Benzylbromid, Natriumhydrid und Tetra-*n*-butylammoniumiodid umgesetzt (Schema 4.18).^[105, 110]



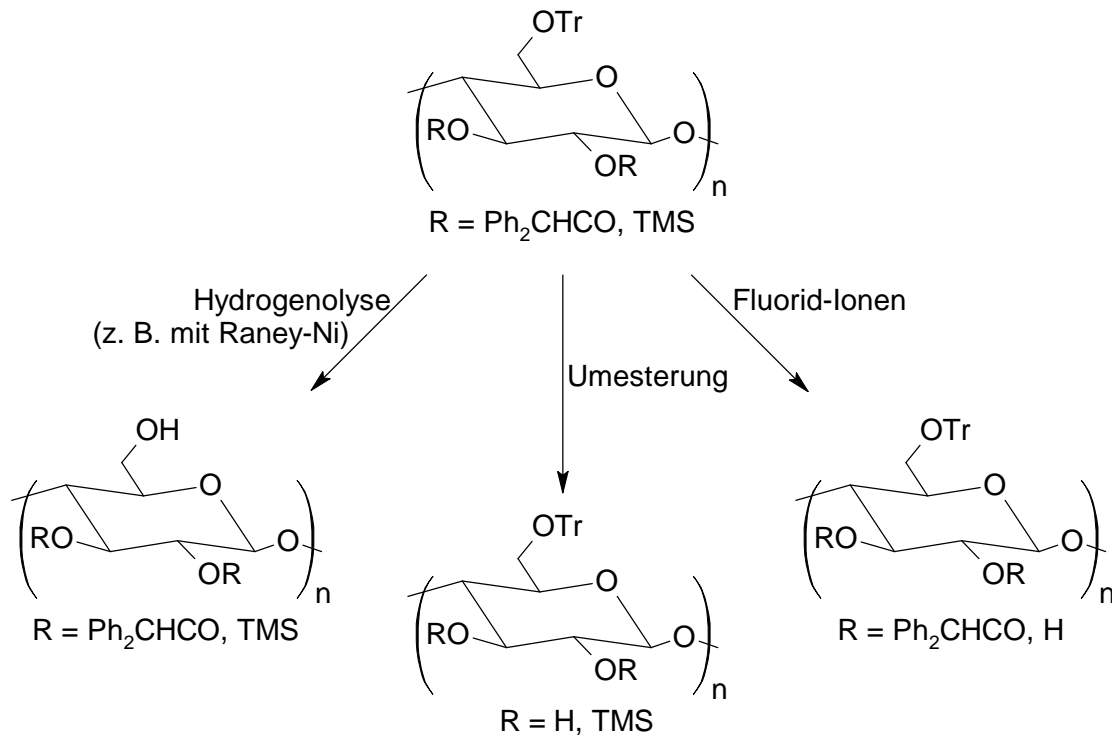
Schema 4.18

Eine erfolgreiche Benzylierung ist schwierig im IR-Spektrum zu erkennen. Das einzige sichere Indiz für die Funktionalisierung der letzten freien OH-Gruppe ist eine signifikante Abnahme der O-H-Bandenintensität und eine relative Zunahme sowohl der aliphatischen als auch der aromatischen C-H-Schwingungen. Das Spektrum deutete allerdings eher auf eine Deacylierung hin, da die Intensität der O-H-Bande relativ zu der der C-H-Schwingungen zunahm. Eine deutliche Intensitätszunahme wurde aber für die Bande bei 699 cm^{-1} beobachtet, die i. a. einer Deformationsschwingung von monosubstituierten Aromaten zugeordnet wird. Dieser Befund spricht für eine Benzylierung.

In Anbetracht der Tatsache, daß bei der Benzylierung sehr wahrscheinlich auch eine Deacylierung in unbekanntem Ausmaß eingetreten ist, scheint ein sicherer Beweis für eine erfolgte Benzylierung äußerst schwierig. Denkbar wäre, die Benzylgruppe über die charakteristische chemische Verschiebung des benzylichen Kohlenstoffatoms im ^{13}C -NMR-Spektrum nachzuweisen. Wegen der schlechten Auflösung, die schon bei dem allylierten Derivat **49** zu beobachten war, wurde eine ^{13}C -NMR-Messung allerdings als nicht sinnvoll erachtet und daher nicht durchgeführt. Auch eine Elementaranalyse erschien wenig geeignet, die Anwesenheit der Benzylgruppe zu beweisen, da durch die Variation sowohl des Acylierungs- als auch des Benzylierungsgrades eine Anpassung der elementaranalytisch gefundenen Werte an einen definierten Benzylierungsgrad nicht eindeutig möglich ist. Ebenso wenig schienen chemische Methoden geeignet, die Benzylgruppe in Gegenwart der Trityl- und der Diphenylacetylenschutzgruppe zweifelsfrei nachzuweisen. Ein sicherer Beweis für die erfolgte Benzylierung konnte somit nicht erbracht werden.

4.4 Versuche zur Trimethylsilylierung der acylierten Tritylcellulosen 30

Die Orthogonalität der Trimethylsilylgruppe gegenüber der Trityl- und der Esterschutzgruppe beruht auf der Fluorophilie von Silylverbindungen sowie der Stabilität gegenüber der Umesterung und der Hydrogenolyse (Schema 4.19). Bei der Hydrogenolyse der Tritylgruppe sind die Reaktionsbedingungen allerdings von großer Bedeutung für die Stabilität der Trimethylsilylgruppe. Während z. B. der Einsatz von Raney-Nickel als Katalysator den Silylether unangetastet läßt, führt die Verwendung von Palladium zur Abspaltung.^[111]

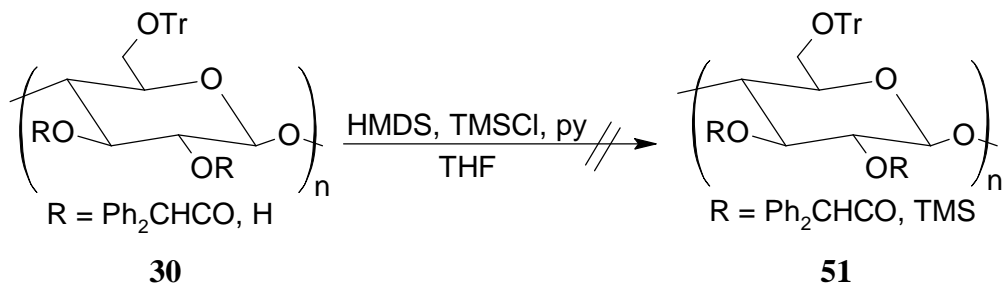


Schema 4.19

Die Trimethylsilylether der Cellulose sind schon seit längerer Zeit als reaktive Intermediate verwendet worden.^[112] Mit zunehmendem Silylierungsgrad werden diese Derivate immer lipophiler, so daß Trimethylsilylcellulosen mit $\text{DS}_{\text{Si}} = 3.0$ ^[113] z. B. in *n*-Hexan löslich sind.^[17]

Zur Trimethylsilylierung von Cellulosederivaten haben in der Vergangenheit verschiedene Silylierungsmittel Anwendung gefunden. Neben dem klassischen Reagenz Trimethylsilylchlorid^[112, 113a, 114] sind auch *N*-Trimethylsilylacetamid^[115] sowie *N,O*-Bistrimethylsilylacetamid^[116] eingesetzt worden.

In neueren Arbeiten hat sich vor allem das Hexamethyldisilazan (HMDS) als potentes Mittel zur Synthese von Trimethylsilylethern der Cellulose etabliert.^[113b, 117] In Anlehnung an eine Vorschrift von COOPER et al. wurde daher versucht, die freien Hydroxylgruppen mit diesem Reagenz zu silylieren (Schema 4.20).^[117]



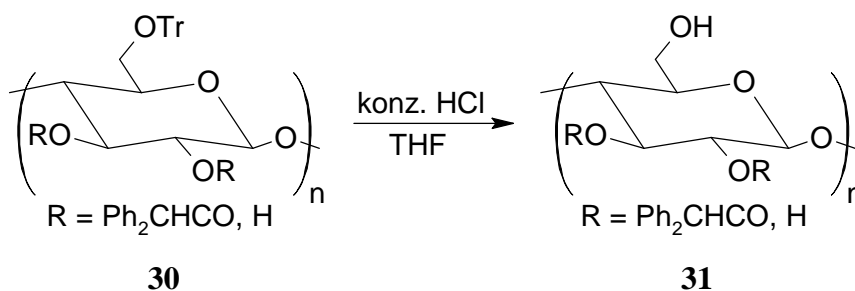
Schema 4.20

Die Einführung der Trimethylsilylgruppe gelang unter diesen Reaktionsbedingungen nicht. Das eingesetzte Material konnte fast quantitativ wiedergewonnen werden. Die verwendete Base Pyridin ist nicht in der Lage, die freie OH-Gruppe hinreichend zu aktivieren, damit die Funktionalisierung eintreten kann. Das Ergebnis steht im Einklang mit den Resultaten, die bei den Methylierungsversuchen erzielt wurden. Auch dort konnten Pyridinbasen die Reaktion verschiedener Methylierungsreagenzien mit den Diphenylacetyltritylcellulosen **30** nicht initiieren (Kapitel 4.1.3).

5 Versuche zur selektiven Entschützung der Cellulosederivate

5.1 Abspaltung der Tritylschutzgruppe

Zur Demonstration der Orthogonalität der verwendeten Schutzgruppen mußten Bedingungen identifiziert werden, unter denen die selektive Entfernung der einzelnen Gruppen gelingt, ohne die anderen abzuspalten. HORTON und JUST gelang die Abspaltung der Tritylgruppe von alkylierten Tritylcellulosen, indem sie gasförmigen Chlorwasserstoff durch eine Lösung des Polymers in Dichlormethan leiteten.^[118] Apparativ weniger aufwendig erschien allerdings eine Vorschrift von CAMACHO GÓMEZ et al., die eine Lösung des Polymers in Tetrahydrofuran mit wenig konz. Salzsäure behandelten.^[22] Tatsächlich führte diese Methode auch bei den acylierten Tritylcellulosen **30** zum Erfolg (Schema 5.1).

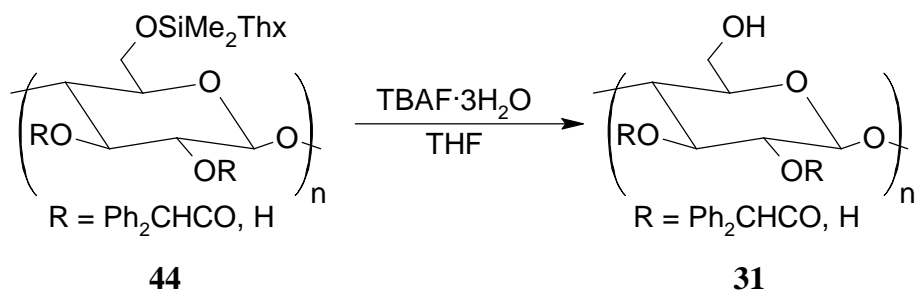


Schema 5.1

Das IR-Spektrum des Produkts **31** zeigte eine deutliche Zunahme der Intensität der O-H-Schwingung sowie eine Abnahme der Intensität der Aromatenschwingungen im Vergleich zum Spektrum des eingesetzten Materials **30**. Die Intensität der C=O-Valenzschwingung blieb dagegen unverändert.

5.2 Abspaltung der Thexyldimethylsilylgruppe

Zur selektiven Abspaltung der Thexyldimethylsilylgruppe wurde die Fluorophilie des Siliciums ausgenutzt. Durch Behandlung einer acylierten Thexyldimethylsilylcellulose **44** mit Tetra-*n*-butylammoniumfluorid in Tetrahydrofuran konnte die Schutzgruppe quantitativ abgespalten werden (Schema 5.2).^[24]

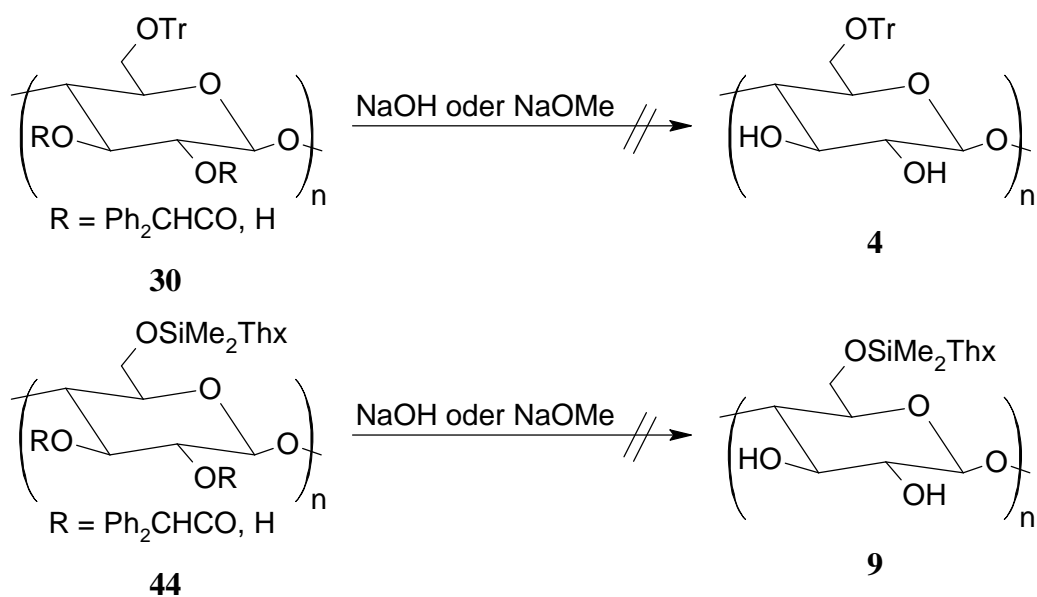


Schema 5.2

Das IR-Spektrum des Produkts **31** zeigte keine der charakteristischen Si-C-Schwingungen bei 1252 cm^{-1} und 832 cm^{-1} , die der Deformations- bzw. Valenzschwingung zugeordnet werden können. Außerdem war deutlich die C=O-Schwingungsbande zu erkennen. Da das Aussehen des Spektrums sich durch die Desilylierung vollständig änderte, war nicht festzustellen, ob auch eine Deacylierung eingetreten ist. Allerdings läßt sich wegen der außerordentlichen Stabilität des Esters (Kapitel 3.2.3) vermuten, daß eine signifikante Deacylierung unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht erfolgt.

5.3 Abspaltung der Diphenylacetylschutzgruppe

Die Versuche, die zur Abspaltung der Esterfunktion unter Erhalt der Trityl- bzw. Thexyldimethylsilylgruppen unternommen wurden, wurden bereits im Zusammenhang mit dem Diphenylacetyl/Ethyl-Austausch intensiv diskutiert (Kapitel 3.2.3 und 3.3.2). Trotz vielfacher Variation der Reaktionsbedingungen konnte der Ester weder hydrolytisch noch durch Umesterung gespalten werden, ohne auch die Zersetzung der Polymerkette zu initiieren (Schema 5.3).



Schema 5.3

Auch die reduktive Spaltung mit Lithiumaluminiumhydrid führte nicht zum Erfolg. Die Orthogonalität konnte somit nicht abschließend demonstriert werden. Die extreme Stabilität des Esters macht seine Anwendung als Schutzgruppe nicht praktikabel.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die 6-*O*-geschützten Cellulosederivate Tritylcellulose **4** und Thexyldimethylsilylcellulose **9** wurden gemäß der literaturbekannten Vorschriften synthetisiert und mit der Elementaranalyse und der Standardmethylierungsanalyse hinsichtlich des Substitutionsgrades und des Substitutionsmusters charakterisiert. Die Acylierung dieser Materialien mit Diphenylketen (**13**) in Gegenwart verschiedener Basen wurde eingehend untersucht.

6.1 Acylierung von Tritylcellulose **4**

Durch die basenkatalysierte Umsetzung von verschiedenen Tritylcellulosen **4** mit Diphenylketen (**13**) gelang die Synthese von diphenylacetylierten Tritylcellulosen **30**, die ein neues auf Cellulose basierendes Material darstellen. Durch die Verwendung von Ketenen als Acylierungsmittel konnte ein Verfahren etabliert werden, welches zur Synthese von Celluloseestern bisher keine Anwendung gefunden hat. Die Bestimmung der Acylierungsgrade (DS_{Ac}) erfolgte sowohl elementaranalytisch als auch mit einer quantitativen IR-spektroskopischen Methode, die speziell für die Analyse von Diphenylacetyltrityl-cellulosen **30** entwickelt wurde.

Für eine merkliche Acylierung von Tritylcellulosen **4** mit einem Tritylierungsgrad (DS_{Tr}) von etwa 1 war der Einsatz von mindestens zwei Äquivalenten Diphenylketen (**13**) pro Monomereinheit erforderlich, wenn Pyridin als Katalysator verwendet wurde. Die Verwendung von vier Äquivalenten Diphenylketen (**13**) pro Monomereinheit führte zu einem Acylierungsgrad von etwa 1, der auch durch höhere Überschüsse des Acylierungsmittels erstaunlicherweise nicht überschritten wurde. Der Gesamtfunktionalisierungsgrad (DS) der mit Diphenylketen (**13**) acylierten Tritylcellulosen **30** betrug somit maximal 2. Wurden Tritylcellulosen **4** mit $DS_{Tr} > 1$ bzw. $DS_{Tr} < 1$ der Acylierung mit Diphenylketen (**13**) unterworfen, konnte ebenfalls ein DS von maximal 2 erreicht werden.

Aus den Ergebnissen kann gefolgert werden, daß die Acylierung einer Monomereinheit mit dem sterisch anspruchsvollen Diphenylketen (**13**) an einer der beiden sekundären OH-Gruppen eine weitere Diphenylacetylierung der letzten freien Hydroxylgruppe nicht zuläßt. Aus den Versuchen mit der Tritylcellulose **4** mit $DS_{Tr} > 1$ wird zudem deutlich, daß auch die an den sekundären OH-Gruppen befindlichen Tritylgruppen eine Acylierung verhindern. Der Umsatz

der Tritylcellulosen **4** mit $DS_{Tr} < 1$ zeigt, daß auch die reaktiveren primären 6-OH-Gruppen verestert werden.

Der Einfluß der Base auf die Acylierung der Tritylcellulosen **4** wurde ebenfalls untersucht. So zeigte sich, daß bei Verwendung sterisch anspruchsvollerer Basen als Pyridin nur ein geringerer Acylierungsgrad erreicht werden konnte. Der Vergleich von Basen, die einen ähnlichen räumlichen Anspruch aber unterschiedliche Basizität aufweisen, zeigte, daß die Katalyse durch Basen mit größerer Basizität zu höheren Funktionalisierungsgraden führte. Wurde die konkave Base **12** als Katalysator verwendet, konnte nur ein geringer Acylierungsgrad erreicht werden.

Zudem konnte gezeigt werden, daß die Abspaltung der Tritylgruppe unter Erhalt der Esterfunktion prinzipiell möglich ist. Die Esterspaltung gelang wegen der extremen Stabilität der Diphenylacetylgruppe nicht.

6.2 Versuche zur Bestimmung der Regiochemie der Acylierung

Von großem Interesse war die Bestimmung des Substitutionsmusters der Diphenylacetyltritylcellulosen **30**. Leider erwies sich die ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowohl in Lösung als auch im Festkörper als nicht geeignet, die Regiochemie der Acylierung zu ermitteln. Die Spektren waren in allen Fällen zu schlecht aufgelöst, als daß eindeutige Aussagen getroffen werden konnten. Die ohnehin problematische NMR-spektroskopische Messung von Polymeren in Lösung, die aus der geringen Beweglichkeit der Polymere und der häufig hohen Lösungsviskosität resultiert, wird durch die großen Substituenten des Cellulosederivats **30** zusätzlich erschwert. Auch die selektive Entfernung der Tritylgruppe und die erschöpfende Acetylierung der freien OH-Gruppen konnten die Auflösung der Spektren nicht wesentlich verbessern. Die Festkörperspektren waren wegen der geringen Kristallinität der untersuchten Materialien von wenig aussagefähiger Qualität.

Da mit spektroskopischen Methoden die Bestimmung des Substitutionsmusters nicht möglich war, sollten die Diphenylacetyltritylcellulosen **30** mit der Standardmethylierungsanalyse (SMA) untersucht werden, die bei der Bestimmung des Substitutionsmusters der Trityl- und Thexyldimethylsilylcellulosen **4** und **9** in dieser Arbeit erfolgreich eingesetzt wurde. Die für die Anwendung der SMA notwendige Methylierung der freien OH-Gruppen gelang nach langwierigen Optimierungen mit Methyljodid in Gegenwart von Natriumhydrid.

Trotz intensivster Bemühungen mißlang in eigenen Versuchen die Hydrolyse des permethylierten Materials **33**. Das Scheitern wurde auf das nach Abspaltung der Schutzgruppen resultierende wenig methylierte Cellulosederivat zurückgeführt, das in wäßrigen Lösungen völlig unlöslich und sehr schlecht quellbar ist.

Um ein besser mit der SMA analysierbares Material zu erhalten, wurde versucht, die Diphenylacetylgruppen gegen Ethylgruppen auszutauschen. Dieser Acyl/Alkyl-Austausch wurde bei hoch substituierten Celluloseacetaten erfolgreich angewendet. Die Esterfunktion erwies sich allerdings als derart stabil, daß dessen Abspaltung sowohl mit Natriumhydroxid als auch mit Natriummethanolat nur in Verbindung mit der Spaltung der Polymerkette möglich war.

Als weitere Möglichkeit, ein höher methyliertes Material zu erhalten, wurde die selektive Abspaltung der Tritylgruppe gefolgt von der Methylierung der frei gewordenen OH-Gruppen untersucht. Trotz der langen Reaktionszeit von mehreren Tagen gelang die Spaltung der Etherfunktion nur in geringem Ausmaß.

Als Alternative zur hydrolytischen Spaltung wurden auch Versuche zur reduktiven Spaltung des Polymers **33** nach GRAY unternommen. Doch auch mit diesem Verfahren gelang die Spaltung nicht. Als einziges Produkt der Analyse konnte Triphenylmethan gefunden werden, das aus der reduktiven Abspaltung der Tritylgruppe resultiert.

Erst der Arbeitskreis MISCHNICK konnte durch ein stufenweises Verfahren unter drastischen Reaktionsbedingungen die Spaltung einer in Gegenwart von Pyridin acylierten und permethylierten Tritylcellulose **33** in die Monomere erreichen. Die nach Trimethylsilylierung erhaltenen Glucosederivate **41** konnten per GC/MS-Analytik charakterisiert und quantifiziert werden. Dabei zeigte sich, daß bei der Pyridin-katalysierten Acylierung mit Diphenylketen (**13**) keine Selektivität bzgl. einer der sekundären OH-Gruppen auftritt. Allerdings bestätigten die Ergebnisse die Vermutung, daß jede Monomereinheit nur einmal acyliert wird und die Funktionalisierung der letzten freien OH-Gruppe aus sterischen Gründen nicht möglich ist.

6.3 Vollständige Funktionalisierung der acylierten Tritylcellulosen **30**

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit sollte die Synthese vollständig funktionalisierter orthogonal geschützter Cellulosederivate sein. Daß die Einführung einer dritten funktionellen Gruppe möglich ist, konnte durch die erfolgreiche Methylierung gezeigt werden. Aus den methylierten Diphenylacetyltritylcellulosen **30** sind nach Abspaltung der Schutzgruppen Methylcellulosen **7** zugänglich, die ein neuartiges Substitutionsmuster aufweisen und von denen neue Eigenschaften erwartet werden können.

Für die Einführung einer zu der Trityl- und der Diphenylacetylgruppe potentiell orthogonalen Schutzgruppe wurden die Allyl-, die Benzyl- und die Trimethylsilylgruppe ins Auge gefaßt. Während die Einführung der Trimethylsilyl- und der Benzylgruppe nicht gelang, konnte die Synthese der Allylderivate durch Umsatz von Allylbromid unter Zusatz von Tetra-*n*-butylammoniumiodid und Natriumhydrid mit dem Cellulosederivat **30** erfolgreich durchgeführt werden. Diese neuartigen Cellulosederivate zeichnen sich dadurch aus, daß sie

- vollständig funktionalisiert sind,
- der Substitutionsgrad bzgl. jeder funktionellen Gruppe etwa 1 ist,
- und jede Monomereinheit mit drei verschiedenen zueinander orthogonalen Substituenten versehen ist.

6.4 Acylierung von Thexyldimethylsilylcellulose **9**

Auch die Möglichkeit der Acylierung von Thexyldimethylsilylcellulosen **9** ($DS_{Si} = 0.75$) mit Diphenylketen (**13**) konnte in dieser Arbeit demonstriert werden. Die dabei erhaltenen Ergebnisse deckten sich weitgehend mit den bei den Tritylderivaten **4** erhaltenen Ergebnissen. Erwähnenswert ist die Tatsache, daß bei Verwendung von Pyridin als Katalysator Gesamtfunktionalisierungsgrade erreicht wurden, die deutlich über 2 lagen. Auch der in Gegenwart der konkaven Base **12** erzielte Acylierungsgrad von 0.46 übertraf deutlich den bei Tritylcellulosen erreichbaren Wert von 0.13. Die Ergebnisse lassen sich mit einem geringeren sterischen Anspruch der Thexyldimethylsilylgruppe im Vergleich zur Tritylgruppe erklären. Auch bei den acylierten Thexyldimethylsilylcellulosen **44** gelang die Ermittlung des Substitutionsmusters mit Hilfe der Standardmethylierungsanalyse nicht.

Die Möglichkeit der Abspaltung der Thexyldimethylsilylgruppe unter Erhalt der Esterfunktion konnte in einem orientierenden Versuch demonstriert werden. Wegen der Stabilität der Diphenylacetylgruppe konnten keine Bedingungen identifiziert werden, die eine Spaltung des Esters unter Erhalt der Silylgruppe erlauben.

6.5 Ausblick

Nachdem die Arbeitsgruppe MISCHNICK Bedingungen etablieren konnte, unter denen die Hydrolyse der permethylierten Diphenylacetyltritylcellulosen **33** möglich ist, müßten auch die in Gegenwart von Triethylamin, Lutidin, Collidin und der konkaven Base **12** acylierten Tritylcellulosen sowie die entsprechenden Thexyldimethylsilylcellulosen analysiert werden.

Die Diphenylacetylschutzgruppe hat sich als Schutzgruppe für Cellulosederivate wegen ihrer extremen Stabilität nur bedingt bewährt. Da sich aber die Strategie, Celluloseester durch Addition an Ketene zu synthetisieren, als sehr praktikabel erwiesen hat, könnte die Acylierung der Cellulosederivate mit anderen Ketenen durchgeführt werden. Die resultierenden Esterfunktionen sollten allerdings wesentlich leichter gespalten werden können als die Diphenylessigsäureester. In Frage kämen z. B. Alkylphenylketene, die gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff recht beständig und daher gut handhabbar sind. Die Reaktivität in der Addition von Alkoholen an Alkylphenylketene, die eine unverzweigte Alkylkette am C_B-Kohlenstoffatom tragen, entspricht etwa der des Diphenylketens.^[119]

Da bei Verwendung der konkaven Base **12** als Katalysator nur geringe Acylierungsgrade erreicht werden konnten, sollten auch andere konkave Basen auf ihre Eignung, die Umsetzung von Ketenen mit Cellulosederivaten zu katalysieren, untersucht werden. Durch die Kombination einer "idealen" Base mit einem "idealen" Keten könnte das Ziel, nur eine der beiden sekundären OH-Gruppen in jeder Monomereinheit regioselektiv zu funktionalisieren, erreicht werden. Die methodischen Voraussetzungen dafür sind geschaffen worden.

Experimenteller Teil

7 Hinweise zum experimentellen Teil

7.1 Verwendete Geräte

Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunktbestimmungsgerät nach Dr. Tottoli, Fa. Büchi, Flawil (Schweiz).

Alle angegebenen Werte sind unkorrigiert.

¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie

200 MHz: FT-NMR-Spektrometer AC 200, Fa. Bruker, Karlsruhe.

300 MHz: FT-NMR-Spektrometer AM 300, Fa. Bruker, Karlsruhe.

500 MHz: FT-NMR-Spektrometer DRX 500, Fa. Bruker, Karlsruhe.

Bei Messungen in Deuteriochloroform diene als interner Standard Tetramethylsilan. Bei Messungen in [D₆]Dimethylsulfoxid diene das Signal des nicht vollständig deuterierten Lösungsmittels als Referenz. Messungen in *N,N*-Dimethylacetamid wurden im nicht-deuterierten Lösungsmittel durchgeführt. Als interner Standard diene hier ebenfalls das Lösungsmittelsignal. Alle Werte sind in ppm angegeben.

IR-Spektroskopie

FT-IR-Spektrometer Paragon 1000, Fa. Perkin-Elmer, Überlingen.

Alle Werte sind in cm⁻¹ angegeben.

Massenspektrometrie

Massenspektrometer MAT 8200, Fa. Finnigan, Bremen.

Massenspektrometer MAT 8230, Fa. Finnigan, Bremen.

Gekoppelte Gaschromatographie/Massenspektrometrie

Gaschromatograph: Varian 3700, Fa. Varian Associates, Palo Alto (USA).

Säule: DB 5/30 m, 0.25 mm Innendurchmesser, 0.25 µm Filmdicke, Fa. J&W Scientific, Palo Alto (USA).

Meßbedingungen: Flow (N₂): 2 ml/min, ohne Split, Injektionstemperatur: 250 °C.

Massenspektrometer: MAT 8200, Fa. Finnigan, Bremen.

Gaschromatographie

Gaschromatograph: Varian 3300, Fa. Varian Associates, Palo Alto (USA).

Säule: OV 1701/25 m, 0.32 mm Innendurchmesser, 0.26 µm Filmdicke, Fa. Macherey-Nagel, Düren.

Integrator: Varian 4290, Fa. Varian Associates, Palo Alto (USA).

Meßbedingungen: Flow (N₂): 2 ml/min, Split: 10:1, Injektionstemperatur: 250 °C, Detektor: FID, 250 °C.

Angaben bei Temperaturprogrammen:

Anfangstemperatur [°C]_{Haltezeit [min]} $\xrightarrow{\text{Heizrate [°C/min]}}$ Endtemperatur [°C]_{Haltezeit [min]}.

Elementaranalyse

Elementaranalysengerät Vario EL, Fa. Elementar Analysensysteme GmbH, Hanau.

7.2 Verwendete Lösungsmittel

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch wie hier angegeben getrocknet.

Aceton: Über Diphosphorpentoxid unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert (56 °C). Lagerung über Molekularsieb 3 Å.

Chloroform: Über wasserfreiem Calciumchlorid unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert (61 °C).

Cyclohexan: Über Diphosphorpentoxid unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert (80 °C).

Dichlormethan: Über Calciumhydrid unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert (40 °C).

Diethylether: Über Kaliumhydroxid unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert. Über Natriumdraht unter Rückfluß erhitzt und nach Blaufärbung des Indikators (Benzophenon) abdestilliert (34 °C).

N,N-Dimethylacetamid: Über Calciumhydrid unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert (167 °C). Lagerung über Molekularsieb 4 Å.

N,N-Dimethylformamid: Über Calciumhydrid unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert (154 °C). Lagerung über Molekularsieb 4 Å.

Dimethylsulfoxid: > 99.5 %, Fa. Merck. Lagerung über Molekularsieb 4 Å.

Dioxan: Zur Vortrocknung fraktionierend destilliert. Dann über Natrium unter Rückfluß erhitzt und nach Blaufärbung des Indikators (Benzophenon) abdestilliert (101 °C).

Essigester: Zur Vortrocknung fraktionierend destilliert. Dann über Calciumchlorid unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert (77 °C).

Ethanol: Über Natrium unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert (78 °C).

n-Hexan: Über Calciumhydrid unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert (70 °C).

Methanol: Über Magnesiumspänen unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert (65 °C).

n-Pentan: Über Diphosphorpentoxid unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert (36 °C).

Pyridin: Über Calciumhydrid unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert (116 °C). Lagerung über Molekularsieb 4 Å.

Tetrachlorkohlenstoff: Über Diphosphorpentoxid unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert (77 °C).

Tetrahydrofuran: Über Kaliumhydroxid unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert. Über Lithiumaluminiumhydrid unter Rückfluß erhitzt und nach Rotfärbung des Indikators (Triphenylmethan) abdestilliert (67 °C).

Trimethylphosphat: > 97 %, Fa. Fluka.

7.3 Verwendete Reagenzien, Trockenmittel und Sorbentien

Die Bezeichnung der kommerziell erworbenen Reagenzien, Trockenmittel und Sorbentien erfolgte gemäß der Handelsnamen. Die Bezeichnung der Literaturpräparate erfolgte gemäß der IUPAC-Nomenklatur.

Allylbromid, 99 %, Fa. Aldrich.

Avicel® PH-101, mikrokristalline Cellulose, Fa. Fluka.

Benzylbromid, > 98 %, Fa. Fluka.

Calciumchlorid, wasserfrei, Fa. Riedel-de-Haën.

2,4,6-Collidin, > 98 %, Fa. Fluka.

1,11-Diamino-3,6,9-trioxaundecan (24), Literaturpräparat^[60] (freundlicherweise zur Verfügung gestellt von O. STORM).

2,6-Di-tert-butylpyridin, 97 %, Fa. Aldrich.

Diethyloxalat, > 99 %, Fa. Merck.

Diphenylessigsäure (15), > 98 %, Fa. Fluka.

1,12-Dodecandisäuredichlorid (26), 98 %, Fa. Aldrich.

DC-Alufolien, Kieselgel 60 F₂₅₄, Fa. Merck.

Essigsäureanhydrid, Fa. Merck. Über Natriumacetat unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert.

Ethyljodid, > 99 %, Fa. Merck.

Kieselgel, Korngröße 0.06-0.20 mm, Fa. Macherey-Nagel.

Kieselgur, purum p. a., gereinigt, geglüht, Fa. Fluka.

Lithiumchlorid, wasserfrei, > 99 %, Fa. Fluka.

Methyl-2-O-diphenylacetyl-6-O-triphenylmethyl- α -D-glucopyranosid, Literaturpräparat^[35]

(freundlicherweise zur Verfügung gestellt von S. PETERSEN).

Methyliodid, > 99 %, Fa. Merck.

2,6-Lutidin, ~ 98 %, Fa. Fluka.

Molekularsieb 3 Å, Perlform, Korngröße 2 mm, Fa. Riedel-de-Haën.

Molekularsieb 4 Å, Perlform, Korngröße 2 mm, Fa. Riedel-de-Haën.

Natriumborhydrid, > 96 %, Fa. Fluka.

Natriumhydrid, 60 %ige Dispersion in Mineralöl, Fa. Aldrich.

Phosphorpentachlorid, > 99 %, Fa. Merck.

Selendioxid, > 97 %, Fa. Fluka.

Thexyldimethylchlorsilan (8), ~ 97 %, Fa. Fluka.

Thionylchlorid, Fa. Fluka, vor Gebrauch frisch destilliert.

Triethylamin, Fa. BASF, über Calciumhydrid unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert.

Trifluoressigsäure, > 98 %, Fa. Fluka.

Trimethylchlorsilan, 98 %, Fa. Acros.

Trifluormethansulfonsäuremethylester, > 97 %, Fa. Fluka.

Trimethyloxoniumtetrafluoroborat, > 97 %, Fa. Fluka.

Triphenylchlormethan (2), ~ 97 %, Fa. Fluka.

Alle weiteren, hier nicht aufgeführten Chemikalien waren von technischer Qualität und wurden ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

8 Synthesen

8.1 Synthese von Diphenylketen (13)

8.1.1 Diphenylelessigsäurechlorid (16)

23.00 g (108.5 mmol) Diphenylelessigsäure (**15**) wurden mit 31.5 ml (434 mmol) Thionylchlorid versetzt, 4 h unter Rückfluß gerührt und anschließend über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Ein großer Teil an überschüssigem Thionylchlorid wurde zunächst abdestilliert, bevor letzte Reste im Wasserstrahlvakuum entfernt wurden. Das zurückbleibende Öl wurde im Ölpumpenvak. fraktionierend destilliert. Das erhaltene gelbe Öl wurde im Eisfach gelagert.

Ausbeute: 24.50 g (98 %), Lit.^[56]: 82-94 %.

Sdp.: 108-115 °C (0.025 Torr), Lit.^[55]: 178 °C (15 Torr).

Schmp.: nicht kristallisiert, Lit.^[56]: 56-57 °C.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 5.44 (s, 1 H, CH), 7.24-7.42 (m, 10 H, ArH).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3063, 3029 ($\nu_{\text{C-H, arom.}}$), 1803 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1598, 1495, 1453 ($\nu_{\text{arom.}}$), 730, 697 ($\delta_{\text{C-H, arom.}}$).

8.1.2 Diphenylketen (13)

Eine Lösung von 24.50 g (106.2 mmol) Diphenylelessigsäurechlorid (**16**) in 60 ml Diethylether tropften zu einer Lösung von 14.8 ml (106 mmol) Triethylamin in 30 ml des gleichen Lösungsmittels. Das Reaktionsgemisch wurde währenddessen auf 0 °C gekühlt und danach noch 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Dann wurde die Kühlung entfernt und 2 d bei Raumtemp. weitergerührt. Zur vollständigen Fällung des entstehenden Triethylaminhydrochlorids wurde das Gemisch wieder auf 0 °C abgekühlt und kalt filtriert. Der Filterkuchen wurde mit Diethylether farblos gewaschen und das Filtrat am Rotationsverdampfer bei 30 °C eingeengt. Das zurückbleibende Öl wurde im Ölpumpenvak. fraktionierend destilliert.

Ausbeute: 12.66 g (61 %), Lit.^[56]: 53-57 %.

Sdp.: 87 °C (0.01 mbar), Lit.^[56]: 118-120 °C (1 Torr).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.14-7.24 (m, 6 H, ArH), 7.32-7.40 (m, 4 H, ArH).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = >3000 ($\nu_{\text{C-H, arom.}}$), 2097 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1660, 1597, 1494 ($\nu_{\text{C=C, arom.}}$), 1453 ($\nu_{\text{C=C}}$), 757, 693 ($\delta_{\text{C-H, arom.}}$).

8.2 Synthese von 27⁴-Methoxy-17,20,23-trioxa-1,14-diaza-27(2,6)-pyridinabicyclo[12.11.3]octacosaphan-2,13-dion (12)

8.2.1 4-Pyron-2,6-dicarbonsäure (Chelidonsäure) (19)

Die Hälfte einer Lösung von 23.0 g (1.00 mol) Natrium in 300 ml Ethanol wurde unter starkem Rühren mit einer Mischung aus 68 ml (0.50 mol) Diethyloxalat (**18**) und 37 ml (0.50 mol) Aceton (**17**) versetzt. Nach kurzer Zeit entstand eine nicht mehr rührbare Masse, zu der gleichzeitig die andere Hälfte der Natriumethanolatlösung und 74 ml (0.55 mol) Diethyloxalat (**18**) gegeben wurden. Die resultierende dunkelbraune Lösung wurde 30 min bei Raumtemp. gerührt. Unter Eiskühlung wurde dann eine Mischung aus 150 ml Salzsäure und 400 g Eis in kleinen Portionen hinzugefügt. Nach starkem Rühren der intensiv gelben Suspension wurde der Feststoff abgesaugt, in 50 ml Eiswasser suspendiert und erneut abfiltriert. Der Filterkuchen wurde mit 150 ml konz. Salzsäure versetzt und 20 h bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlung wurde der Feststoff abgesaugt, zweimal mit Eiswasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Produkt wurde ohne weitere Reinigung in die nächste Stufe eingesetzt und daher nur grob IR-spektroskopisch charakterisiert.

Ausbeute: 55.32 g (60 %), Lit.^[57]: 76-79 %.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3599, 3480 ($\nu_{\text{O-H}}$), 3108, 3055 ($\nu_{\text{C-H}}$), 2750-2474 ($\nu_{\text{O-H}}$), 1727 ($\nu_{\text{C=O, Säure}}$), 1648 ($\nu_{\text{C=O, Chinon}}$), 1580 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1128 ($\nu_{\text{C-O}}$), 963, 916 ($\delta_{\text{C-H}}$).

8.2.2 4-Hydroxypyridin-2,6-dicarbonsäure (Chelidamsäure) (20)

55.32 g (300.5 mmol) Chelidonsäure (**19**) wurden in 800 ml konz. Ammoniak gelöst und 5 h bei 100 °C gerührt. Da sich während der Reaktion eine erhebliche Menge an Ammoniak verflüchtigte, wurden alle halbe Stunde jeweils 50 ml konz. Ammoniak nachgefüllt (insgesamt 450 ml). Nach Abkühlung wurde die dunkelbraune Lösung mit konz. Salzsäure auf pH 2-3 eingestellt, wobei sich die Lösung aufhellte und ein farbloser Feststoff ausfiel. Dieser wurde

abgesaugt, mit Wasser gewaschen und erneut der oben beschriebenen Behandlung mit konz. Ammoniak unterworfen. Nach Trocknung i. Vak. wurde das Produkt ohne weitere Reinigung in die nächste Stufe eingesetzt und daher nur grob IR-spektroskopisch charakterisiert.

Ausbeute: 34.85 g (63 %), Lit.^[58]: k. A.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3608, 2494 ($\nu_{\text{O-H}}$), 1725 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1598 ($\nu_{\text{C=C}}$).

8.2.3 4-Chlorpyridin-2,6-dicarbonsäuredimethylester (21)

34.85 g (190.3 mmol) Chelidamsäure (**20**) wurden in 170 ml Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und mit 118.9 g (570.9 mmol) Phosphorpentachlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 20 h unter Rückfluß gerührt, wobei eine dunkelbraune Lösung entstand. Nachdem 140 ml Methanol in der Siedehitze hinzutropften, wurde die Lösung noch 2 h unter Rückfluß gerührt. Beim Erkalten der Lösung fiel ein farbloser Feststoff aus, welcher abgesaugt wurde. Aus dem eingeeengten Filtrat konnten noch drei Nachfällungen isoliert werden, welche mit der ersten Fällung vereint wurden. Nach Trocknung i. Vak. wurde das Produkt ohne weitere Reingung in die nächste Stufe eingesetzt und daher nur grob IR-spektroskopisch charakterisiert.

Ausbeute: 27.30 g (62 %), Lit.^[59]: 69 %.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3090, 2952 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1721 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1574 ($\nu_{\text{arom.}}$), 1439 (δ_{CH_2}), 1332-1147 ($\nu_{\text{C-O}}$).

8.2.4 2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-methoxy-pyridin (22)

Eine Lösung von 3.01 g (131 mmol) Natrium in 600 ml Methanol wurde mit 27.30 g (118.9 mmol) 4-Chlorpyridin-2,6-dicarbonsäuredimethylester (**21**) versetzt und 3 h unter Rückfluß gerührt. Die Lösung wurde im Eisbad auf 0 °C abgekühlt und portionsweise mit 26.99 g (713.4 mmol) Natriumborhydrid versetzt. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Eiskühlung entfernt und die Suspension erst 1.5 h bei Raumtemp. und anschließend 16 h unter Rückfluß gerührt. Dann wurden 90 ml Aceton in der Hitze zugegeben und noch 1 h unter Rückfluß weiter gerührt. Die milchige Suspension wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand mit 180 ml einer ges. Pufferlsg. aus Natriumhydrogencarbonat und Natriumcarbonat aufgenommen und erwärmt. Zu dieser Suspension wurden dann 240 ml

Wasser gegeben, wobei eine schwach braune Lösung resultierte. Diese Lösung wurde 7 d mit Chloroform kontinuierlich extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels blieb ein farbloser Feststoff zurück, der ohne weitere Reinigung in die nächste Stufe eingesetzt wurde und daher nur grob IR-spektroskopisch charakterisiert wurde.

Ausbeute: 19.30 g (96 %), Lit.^[321]: 83 %.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3318, 3070 (ν_{O-H}), 3090, 2950 (ν_{C-H}), 1610, 1578 (ν_{arom.}), 1469, 1444 (δ_{CH₂}), 1182, 1151, 1088, 1056, 1022 (ν_{C-O}).

8.2.5 4-Methoxypyridin-2,6-dicarbaldehyd (**23**)

Eine Suspension von 19.30 g (114.1 mmol) 2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-methoxypyridin (**22**) in 600 ml Dioxan wurde mit 12.66 g (114.1 mmol) Selendioxid versetzt und 7 h unter Rückfluß gerührt. Zum Entfernen des entstandenen Selens wurde die noch heiße Lösung durch Kieselgur filtriert und das Kieselgur gründlich mit heißem Dioxan gewaschen. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand chromatographiert (Kieselgel, Essigester/Dichlormethan 3:1) und aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 15.87 g (84 %), Lit.^[321]: 93 %.

Schmp.: 136-137 °C, Lit.^[120]: 139 °C.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 4.00 (s, 3 H, OCH₃), 7.65 (s, 2 H, Ar-H), 10.12 (s, 2 H, CHO).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3083, 2950 (ν_{C-H}), 1709 (ν_{C=O}), 1587, 1557 (ν_{arom.}), 1464, 1371 (δ_{CH₂}), 1318, 1192, 1042 (ν_{C-O}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 165 (45) [M⁺], 137 (99), 94 (100).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 166 (100) [M+H⁺].

8.2.6 1⁴-Methoxy-6,9,12-trioxa-3,15-diaza-1(2,6)-pyridinacyclohexadecaphan (**25**)

Zu einer Lösung von 1.32 g (8.00 mmol) 4-Methoxypyridin-2,6-dicarbaldehyd (**23**) und 0.89 g (8.0 mmol) wasserfreiem Calciumchlorid in 200 ml trockenem Methanol tropften langsam 1.54 g (8.00 mmol) 1,11-Diamino-3,6,9-trioxaundecan (**24**). Das Reaktionsgemisch wurde zunächst

40 min bei Raumtemp. und anschließend 1.5 h unter Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen der Lösung auf 0 °C wurden 1.51 g (40.0 mmol) Natriumborhydrid in kleinen Portionen zugegeben. Dann wurde das Reaktionsgemisch weitere 15 h bei Raumtemp. gerührt, mit 60 ml Wasser versetzt und nochmal 2 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde auf etwa 85 ml eingengt. Die dabei ausfallenden Borate wurden abgetrennt und das Filtrat wurde dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Nach Filtration der vereinigten organischen Phasen über ein Magnesiumsulfat-Polster wurde das Filtrat eingengt und der Rückstand i. Vak. getrocknet. Das Produkt wurde ohne weitere Reinigung in die nächste Stufe eingesetzt und daher nur grob IR-spektroskopisch charakterisiert.

Ausbeute: 2.57 g (99 %), Lit.^[32]: 88 %.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3431, 3322 ($\nu_{\text{N-H}}$), 2888, 2824 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1599, 1571 ($\nu_{\text{arom.}}$), 1470, 1454 (δ_{CH_2}).

8.2.7 27⁴-Methoxy-17,20,23-trioxa-1,14-diaza-27(2,6)-pyridinabicyclo-[12.11.3]octacosaphan-2,13-dion (12)

Zu einer Lösung von 6.6 ml (47 mmol) Triethylamin in 400 ml trockenem Dichlormethan tropften synchron eine Lösung von 2.57 g (7.90 mmol) 15⁴-Methoxy-1,13-diaza-4,7,10-trioxa-15(2,6)-pyridinacyclohexadecan (**25**) sowie von 1.97 ml (7.90 mmol) Dodecandisäuredichlorid (**26**) in jeweils 400 ml trockenem Dichlormethan über einen Zeitraum von etwa 6 h. Nach weiteren 30 min Rühren bei Raumtemp. wurde die Lösung auf etwa 150 ml eingengt, mit 2N Natronlauge gewaschen und durch ein Magnesiumsulfat-Polster filtriert. Das Filtrat wurde bis zur Trockne eingengt und der Rückstand chromatographiert (Kieselgel, Dichlormethan/Ethanol 10:1). Das Produkt wurde vor den ebenfalls entstehenden Telomeren eluiert.

Ausbeute: 2.37 g (58 %), Lit.^[32]: 45 %.

Schmp.: 139-140 °C, Lit.^[32]: 137-138 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.9-2.6 (m, 20 H, CH₂), 3.1-4.3 (m, 19 H, OCH₂, OCH₃), 4.55-5.42 (m, 4 H, ArCH₂), 6.47 (d, J = 2.2 Hz, 0.27 H, ArH_{ZE}), 6.56 (s, 1.36 H, ArH_{ZZ}), 6.69 (d, J = 2.2 Hz, 0.27 H, ArH_{ZE}), 6.95 (s, 0.10 H, ArH_{EE}).

Konformerungsverhältnis (ZZ:ZE:EE) = 68:27:5, Lit.^[32]: (ZZ:ZE:EE) = 68:27:5.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2923, 2854 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1642 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1600, 1576 ($\nu_{\text{arom.}}$), 1461, 1409 (δ_{CH_2}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 519 (100) [M⁺], 489 (27), 137 (32).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 520 (100) [M+H⁺].

8.3 Synthese der 6-*O*-funktionalisierten Cellulosederivate

8.3.1 Tritylcellulose 4

1.00 g (6.17 mmol) Cellulose (**1**) Avicel[®] PH-101 wurde in 20 ml *N,N*-Dimethylacetamid suspendiert, auf 165 °C erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlung der Suspension auf 100 °C wurden 1.50 g wasserfreies Lithiumchlorid hinzugefügt. Die Mischung kühlte sich nun langsam auf Raumtemp. ab, wobei ab 40 °C eine klare, stark viskose Lösung entstand, welche über Nacht stehengelassen wurde. Nach Zugabe von 2.24 ml (27.8 mmol) Pyridin tropfte bei Raumtemp. unter Rühren eine Lösung von 5.16 g (18.5 mmol) Tritylchlorid (**2**) in 10 ml *N,N*-Dimethylacetamid hinzu. Das Reaktionsgemisch wurde auf 70 °C erwärmt und 48 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Rohprodukt wurde durch tropfenweise Zugabe von 150 ml Methanol ausgefällt, abfiltriert und in 20 ml *N,N*-Dimethylformamid erneut gelöst. Die Lösung wurde in kleinen Portionen zu 200 ml Methanol gegeben, der resultierende Niederschlag abfiltriert, gewaschen und i. Vak bei 40 °C getrocknet. Abschließend wurde das Produkt 2 d im Soxhlet-Extraktor mit *n*-Hexan extrahiert.

Ausbeute: 2.01 g (81 %, bezogen auf DS_{Tr} = 1.00), Lit.^[16]: 90 % (bezogen auf DS_{Tr} = 1.05).

¹³C-NMR (125 MHz, [D₆]DMSO): δ = 62.1 (t, C-6), 73.4, 73.7 (d, C-2, C-3, C-5), 77.0 (d, C-4), 85.7 (s, CPh₃), 100.7 (d, C-1), 126.2-128.9 (d, C_{ar}), 143.5 (s, C_{ar}).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3439 ($\nu_{\text{O-H}}$), 3056, 2882 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1490 ($\nu_{\text{arom.}}$), 1448 ($\delta_{\text{C-H}}$), 1159, 1059, 1032 ($\nu_{\text{C-O}}$), 765, 747, 703 ($\delta_{\text{arom.}}$).

Elementaranalyse: ber. (für DS_{Tr} = 1.00) C 74.24, H 5.98, gef. C 74.16, H 5.90.

SMA: 1.8 % Ø-Tr, 88.4 % 6-Tr, 7.9 % 2,6-Tr₂, 1.9 % 2,3,6-Tr₃ → DS_{Tr} = 1.10.

Verschiedene Ansätze führten zu Tritylierungsgraden zwischen 0.91 und 1.00.

8.3.2 Thexyldimethylsilylcellulose 9

1.00 g (6.17 mmol) Cellulose (**1**) Avicel® PH-101 wurde in 20 ml *N,N*-Dimethylacetamid suspendiert, auf 165 °C erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlung der Suspension auf 100 °C wurden 1.50 g wasserfreies Lithiumchlorid hinzugefügt. Die Mischung kühlte sich nun langsam auf Raumtemp. ab, wobei ab 40 °C eine klare, stark viskose Lösung entstand, welche über Nacht stehengelassen wurde. Nach Zugabe von 0.60 ml (7.5 mmol) Pyridin tropfte eine Lösung von 1.33 ml (6.79 mmol) Thexyldimethylsilylchlorid (**8**) in 10 ml *N,N*-Dimethylacetamid hinzu. Das Reaktionsgemisch wurde 6 h bei Raumtemp. gerührt. Durch tropfenweise Zugabe von 150 ml Wasser wurde ein farbloser Feststoff ausgefällt, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und i. Vak. bei 50 °C getrocknet wurde.

Ausbeute: 1.59 g (96 %, bezogen auf $DS_{Si} = 0.75$), Lit.^[1b]: 80 %.

¹³C-NMR (125 MHz, DMA): $\delta = -2.51, -2.46$ (q, $Si(CH_3)_2$), 19.35, 19.37, 19.44 (q, $CH(CH_3)_2$), 21.31, 21.35, 21.40 (q, $SiC(CH_3)_2$), 26.1 (s, $SiC(CH_3)_2$), 61.0 (t, C-6), 63.2 (t, C-6'), 74.9 (d, C-2), 75.9, 76.9 (d, C-3, C-5), 78.4 (d, C-4), 79.9 (d, C-2'), 102.9 (d, C-1), 103.9 (d, C-1'). Das Signal (d, $CH(CH_3)_2$) ist vom Lösungsmittelsignal verdeckt.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3447 (ν_{O-H}), 2959 (ν_{C-H}), 1467, 1379 (δ_{C-H}), 1254 (δ_{Si-C}), 1036 (ν_{C-O}), 831, 779 (ν_{Si-C}).

Elementaranalyse: ber. (für $DS_{Si} = 0.75$) C 53.61, H 8.81, gef. C 53.71, H 8.78.

SMA: 25.5 % \emptyset -Si, 2.4 % 2-Si, 65.2 % 6-Si, 1.3 % 3,6-Si₂, 5.4 % 2,6-Si₂, 0.2 % 2,3,6-Si₃
→ $DS_{Si} = 0.82$.

9 Acylierung der 6-*O*-funktionalisierten Cellulosederivate

9.1 Acylierung der Tritylcellulosen **4** mit Diphenylketen (**13**)

9.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

200 mg einer Tritylcellulose **4** wurden in 20 ml Dichlormethan gequollen und mit 0.1 Äquivalenten Base pro Monomereinheit und 5 Äquivalenten Diphenylketen (**13**) pro Monomereinheit versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 d unter Lichtausschluß bei Raumtemp. gerührt. Das Produkt wurde durch tropfenweise Zugabe der Reaktionslösung zu 50 ml Methanol ausgefällt, abgesaugt, mit Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Nach erneuter Aufnahme in 10 ml Dichlormethan und Ausfällen in 50 ml Methanol wurde die Substanz 2 d am Soxhlet-Extraktor mit *n*-Hexan extrahiert und bei 40 °C i. Vak. getrocknet.

9.1.2 Acylierung mit Pyridin als Base

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurden 200 mg (0.51 mmol) einer Tritylcellulose **4b** mit $DS_{Tr} = 0.94$ mit 4.0 μ l (50 μ mol) Pyridin und 437 μ l (2.50 mmol) Diphenylketen (**13**) umgesetzt.

Ausbeute: 298 mg (99 %, bezogen auf $DS_{Tr} = 0.94$, $DS_{Ac} = 1.07$).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3474 (ν_{O-H}), 3059, 3027, 2878 (ν_{C-H}), 1752 ($\nu_{C=O}$), 1598, 1493, 1449 ($\nu_{arom.}$), 1141, 1032 (ν_{C-O}), 743, 699 ($\delta_{arom.}$).

Quantitative IR: $DS_{Ac} = 1.04$.

Elementaranalyse: ber. (für $DS_{Tr} = 0.94$, $DS_{Ac} = 1.07$) C 78.04, H 5.71, gef. C 78.05, H 5.59.

9.1.3 Acylierung mit Lutidin als Base

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurden 200 mg (0.51 mmol) einer Tritylcellulose **4b** mit $DS_{Tr} = 0.94$ mit 5.8 μ l (50 μ mol) Lutidin und 437 μ l (2.50 mmol) Diphenylketen (**13**) umgesetzt.

Ausbeute: 295 mg (100 %, bezogen auf $DS_{Tr} = 0.94$, $DS_{Ac} = 0.97$).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3448 (ν_{O-H}), 3059, 2872 (ν_{C-H}), 1751 ($\nu_{C=O}$), 1598, 1492, 1449 ($\nu_{arom.}$), 1141, 1032 (ν_{C-O}), 747, 700 ($\delta_{arom.}$).

Quantitative IR: $DS_{Ac} = 0.97$.

Elementaranalyse: Die Elementaranalyse lieferte trotz wiederholter Umfällung und Extraktion des Produkts keine sinnvollen Werte.

9.1.4 Acylierung mit Collidin als Base

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurden 200 mg (0.51 mmol) einer Tritylcellulose **4b** mit $DS_{Tr} = 0.94$ mit 6.6 μ l (50 μ mol) Collidin und 437 μ l (2.50 mmol) Diphenylketen (**13**) umgesetzt.

Ausbeute: 292 mg (100 %, bezogen auf $DS_{Tr} = 0.94$, $DS_{Ac} = 1.00$).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3462 (ν_{O-H}), 3058, 2879 (ν_{C-H}), 1752 ($\nu_{C=O}$), 1598, 1492, 1448 ($\nu_{arom.}$), 1141, 1031 (ν_{C-O}), 747, 699 ($\delta_{arom.}$).

Quantitative IR: $DS_{Ac} = 0.97$.

Elementaranalyse: ber. (für $DS_{Tr} = 0.94$, $DS_{Ac} = 1.00$) C 77.85, H 5.72, gef. C 77.87, H 5.74.

9.1.5 Acylierung mit Triethylamin als Base

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurden 200 mg (0.51 mmol) einer Tritylcellulose **4b** mit $DS_{Tr} = 0.94$ mit 6.9 μ l (50 μ mol) Triethylamin und 437 μ l (2.50 mmol) Diphenylketen (**13**) umgesetzt.

Ausbeute: 299 mg (99 %, bezogen auf $DS_{Tr} = 0.94$, $DS_{Ac} = 1.08$).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3466 (ν_{O-H}), 3059, 2881 (ν_{C-H}), 1751 ($\nu_{C=O}$), 1598, 1492, 1448 ($\nu_{arom.}$), 1032 (ν_{C-O}), 746, 700 ($\delta_{arom.}$).

Quantitative IR: $DS_{Ac} = 1.00$.

Elementaranalyse: ber. (für $DS_{Tr} = 0.94$, $DS_{Ac} = 1.08$) C 78.07, H 5.71, gef. C 78.06, H 5.77.

9.1.6 Acylierung mit dem konkaven Pyridin **12** als Base

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurden 200 mg (0.51 mmol) einer Tritylcellulose **4b** mit $DS_{Tr} = 0.94$ mit 26 mg (50 μ mol) des konkaven Pyridins **12** und 437 μ l (2.50 mmol) Diphenylketen (**13**) umgesetzt.

Ausbeute: 210 mg (99%, bezogen auf $DS_{Tr} = 0.94$, $DS_{Ac} = 0.13$).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3448 (ν_{O-H}), 3056, 2880 (ν_{C-H}), 1751 ($\nu_{C=O}$), 1597, 1491, 1448 ($\nu_{arom.}$), 1159, 1030 (ν_{C-O}), 764, 699 ($\delta_{arom.}$).

Quantitative IR: $DS_{Ac} = 0.48$ (Bestimmung nur ungenau möglich).

Elementaranalyse: ber. (für $DS_{Tr} = 0.94$, $DS_{Ac} = 0.13$) C 74.29, H 5.94, gef. C 74.29, H 5.57.

9.2 Acylierung der Thexyldimethylsilylcellulose **9** mit Diphenylketen (**13**)

9.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

100 mg einer Thexyldimethylsilylcellulose **9** wurden in 10 ml Dichlormethan suspendiert und mit 0.1 Äquivalenten Base pro Monomereinheit und 5 Äquivalenten Diphenylketen (**13**) pro Monomereinheit versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 d unter Lichtausschluß bei Raumtemp. gerührt. Das Produkt wurde durch Zugabe der Reaktionslösung in 50 ml Methanol ausgefällt, abfiltriert, mit Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Nach erneuter Aufnahme in 10 ml Dichlormethan und Ausfällen in 50 ml Methanol wurde das Produkt bei 40 °C i. Vak. getrocknet.

9.2.2 Acylierung mit Pyridin als Base

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurden 100 mg (0.37 mmol) einer Thexyldimethylsilylcellulose **9a** mit $DS_{Si} = 0.75$ mit 3.0 μ l (37 μ mol) Pyridin und 324 μ l (1.85 mmol) Diphenylketen (**13**) umgesetzt.

Ausbeute: 194 mg (95 %, bezogen auf $DS_{Si} = 0.75$, $DS_{Ac} = 1.45$).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3474 (ν_{O-H}), 3029, 2957 (ν_{C-H}), 1752 ($\nu_{C=O}$), 1600, 1496, 1453 ($\nu_{arom.}$), 1252 (δ_{Si-C}), 1137, 1032 (ν_{C-O}), 831, 780 (ν_{Si-C}).

Elementaranalyse: ber. (für $DS_{Si} = 0.75$, $DS_{Ac} = 1.45$) C 70.47, H 6.96, gef. C 70.46, H 6.27.

9.2.3 Acylierung mit Lutidin als Base

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurden 100 mg (0.37 mmol) einer Thexyldimethylsilylcellulose **9a** mit $DS_{Si} = 0.75$ mit 4.3 μ l (37 μ mol) Lutidin und 324 μ l (1.85 mmol) Diphenylketen (**13**) umgesetzt.

Ausbeute: 184 mg (99 %, bezogen auf $DS_{Si} = 0.75$, $DS_{Ac} = 1.20$).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3482 (ν_{O-H}), 3029, 2957 (ν_{C-H}), 1753 ($\nu_{C=O}$), 1600, 1496, 1452 ($\nu_{arom.}$), 1252 (δ_{Si-C}), 1136, 1032 (ν_{C-O}), 832, 780 (ν_{Si-C}).

Elementaranalyse: ber. (für $DS_{Si} = 0.75$, $DS_{Ac} = 1.20$) C 68.91, H 7.13, gef. C 68.92, H 6.88.

9.2.4 Acylierung mit Collidin als Base

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurden 100 mg (0.37 mmol) einer Thexyldimethylsilylcellulose **9a** mit $DS_{Si} = 0.75$ mit 4.9 μ l (37 μ mol) Collidin und 324 μ l (1.85 mmol) Diphenylketen (**13**) umgesetzt.

Ausbeute: 185 mg (96 %, bezogen auf $DS_{Si} = 0.75$, $DS_{Ac} = 1.30$).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3482 (ν_{O-H}), 3029, 2957 (ν_{C-H}), 1753 ($\nu_{C=O}$), 1600, 1496, 1452 ($\nu_{arom.}$), 1252 (δ_{Si-C}), 1136, 1032 (ν_{C-O}), 832, 780 (ν_{Si-C}).

Elementaranalyse: ber. (für $DS_{Si} = 0.75$, $DS_{Ac} = 1.30$) C 69.57, H 7.06, gef. C 69.57, H 6.59.

9.2.5 Acylierung mit Triethylamin als Base

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurden 100 mg (0.37 mmol) einer Thexyldimethylsilylcellulose **9a** mit $DS_{Si} = 0.75$ mit 5.1 μ l (37 μ mol) Triethylamin und 324 μ l (1.85 mmol) Diphenylketen (**13**) umgesetzt.

Ausbeute: 188 mg (96 %, bezogen auf $DS_{Si} = 0.75$, $DS_{Ac} = 1.33$).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3474 (ν_{O-H}), 3028, 2956 (ν_{C-H}), 1746 ($\nu_{C=O}$), 1600, 1496, 1451 ($\nu_{arom.}$), 1252 (δ_{Si-C}), 1143, 1054 (ν_{C-O}), 832, 779 (ν_{Si-C}).

Elementaranalyse: ber. (für $DS_{Si} = 0.75$, $DS_{Ac} = 1.33$) C 69.76, H 7.03, gef. C 69.76, H 6.89.

9.2.6 Acylierung mit dem konkaven Pyridin **12** als Base

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurden 100 mg (0.37 mmol) einer Thexyldimethylsilylcellulose **9a** mit $DS_{Si} = 0.75$ mit 19 mg (37 μ mol) des konkaven Pyridin **12** und 324 μ l (1.85 mmol) Diphenylketen (**13**) umgesetzt.

Ausbeute: 115 mg (87 %, bezogen auf $DS_{Si} = 0.75$, $DS_{Ac} = 0.46$).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3448 (ν_{O-H}), 3029, 2957 (ν_{C-H}), 1752 ($\nu_{C=O}$), 1600, 1497, 1449 ($\nu_{arom.}$), 1252 (δ_{Si-C}), 1032 (ν_{C-O}), 830, 780 (ν_{Si-C}).

Elementaranalyse: ber. (für $DS_{Si} = 0.75$, $DS_{Ac} = 0.46$) C 61.82, H 7.91, gef. C 61.76, H 7.18.

10 Funktionalisierung der freien Hydroxylgruppen

10.1 Methylierungen

10.1.1 Methylierung von Tritylcellulose 4

Zu einer Lösung von 100 mg (0.25 mmol) Tritylcellulose **4d** ($DS_{Tr} = 1.00$) in 6 ml Dimethylsulfoxid wurden 0.1 ml Wasser und 250 mg (6.25 mmol) fein gepulvertes Natriumhydroxid gegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 0.22 ml (3.3 mmol) Methyljodid wurde weitere 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach jeweils 1 h wurden dreimal jeweils 35 μ l (0.57 mmol) Methyljodid hinzugefügt. Nachdem die Reaktionslsg. 20 h bei 70 °C gerührt wurde, wurde sie langsam in 50 ml 95 %iges wässriges Methanol gegeben. Der resultierende Niederschlag wurde abgesaugt, gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 104 mg (96 %, bezogen auf $DS_{Me} = 1.90$)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3057, 2929 (ν_{C-H}), 1597, 1490, 1448 ($\nu_{arom.}$), 1091 (ν_{C-O}), 747, 703 ($\delta_{arom.}$).

SMA: 1,8 % 2,3,6-Me₃, 88,4 % 2,3-Me₂, 7,9 % 3-Me, 1,9 % \emptyset -Me $\rightarrow DS_{Me}=1.90$.

10.1.2 Methylierung von Thexyldimethylsilylcellulose 9

Zu einer Lösung von 100 mg (0.37 mmol) Thexyldimethylsilylcellulose **9a** ($DS_{Si} = 0.75$) in 10 ml Tetrahydrofuran wurden 200 mg (8.33 mmol) Natriumhydrid und 519 μ l (8.33 mmol) Methyljodid gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 d bei Raumtemp. und 3 d bei 50 °C gerührt. Nach Einengen der Lösung am Rotationsverdampfer wurde durch Zugabe von 50 ml einer Pufferlösung mit pH = 7 das Produkt ausgefällt. Dieses wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 92 mg (83 %, bezogen auf $DS_{Me} = 2.18$).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2958 (ν_{C-H}), 1467, 1379 (δ_{C-H}), 1253 (δ_{Si-C}), 1088 (ν_{C-O}), 829, 778 (ν_{Si-C}).

SMA: 25.5 % 2,3,6-Me₃, 2,4 % 3,6-Me₂, 65.2 % 2,3-Me₂, 1,3 % 2-Me, 5,4 % 3-Me, 0,2 % \emptyset -Me $\rightarrow DS_{Me} = 2.18$.

10.1.3 Methylierung der acylierten Tritylcellulosen 30

290 mg (0.50 mmol) einer acylierten Tritylcellulose **30** ($DS_{Tr} = 0.96$, $DS_{Ac} = 0.91$) wurden in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 120 mg (5.0 mmol) Natriumhydrid und 0.31 ml (5.0 mmol) Methyljodid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt. Nach vorsichtiger Zugabe von 383 μ l Trifluoressigsäure und 50 ml Methanol wurde das ausgefällte Produkt abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bei 40 °C i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 252 mg (86 %, bezogen auf vollständige Methylierung).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3057, 2935 (ν_{C-H}), 1748 ($\nu_{C=O}$), 1598, 1492, 1448 ($\nu_{\text{arom.}}$), 1073 (ν_{C-O}), 763, 698 ($\delta_{\text{arom.}}$).

10.1.4 Methylierung der acylierten Thexyldimethylsilylcellulosen 44

184 mg (0.37 mmol) einer acylierten Thexyldimethylsilylcellulose **44** ($DS_{Si} = 0.75$, $DS_{Ac} = 1.25$) wurden in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 89 mg (3.7 mmol) Natriumhydrid und 0.23 ml (3.7 mmol) Methyljodid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt. Nach vorsichtiger Zugabe von 283 μ l Trifluoressigsäure und 25 ml Methanol wurde das Produkt ausgefällt, abfiltriert, mit Methanol gewaschen und i. Vak. bei 40 °C getrocknet.

Ausbeute: 126 mg (67 %, bezogen auf vollständige Methylierung).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3060, 2957 (ν_{C-H}), 1744 ($\nu_{C=O}$), 1601, 1496, 1447 ($\nu_{\text{arom.}}$), 1466, 1378 (δ_{C-H}), 1252 (δ_{Si-C}), 1075 (ν_{C-O}), 830, 778 (ν_{Si-C}), 762, 698 ($\delta_{\text{arom.}}$).

10.2 Versuche zur Allylierung der acylierten Tritylcellulosen 30

10.2.1 Versuch zur Allylierung mit Allylbromid und Natriumhydrid

148 mg (0.24 mmol) einer acylierten Tritylcellulose **30** ($DS_{Tr} = 0.96$, $DS_{Ac} = 1.08$) wurden in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 60 mg (2.5 mmol) Natriumhydrid und mit 212 μ l (2.5 mmol) Allylbromid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt.

Durch Zugabe von 20 ml Methanol wurde das Produkt ausgefällt, abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bei 40 °C i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 107 mg.

Das IR-Spektrum des Produkts wies eine neue Bande bei 922 cm^{-1} auf, welche einer Deformationsschwingung von monosubstituierten Olefinen zugeordnet werden kann. Außerdem war die Intensität der O-H-Schwingung geringer und die Intensität der C-H-Schwingungen stärker als im Spektrum des eingesetzten Materials.

10.2.2 Allylierung mit Allylbromid, Tetra-*n*-butylammoniumiodid und Natriumhydrid

70 mg (0.12 mmol) einer acylierten Tritylcellulose **30** ($\text{DS}_{\text{Tr}} = 0.81$, $\text{DS}_{\text{Ac}} = 1.19$) wurden in 5 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 41 mg (1.7 mmol) Natriumhydrid, 0.63 g Tetra-*n*-butylammoniumiodid (1.7 mmol) und 150 μl (1.7 mmol) Allylbromid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt. Überschüssiges Natriumhydrid wurde durch vorsichtige Zugabe einer Lösung von 130 μl (1.7 mmol) Trifluoressigsäure in 2 ml Tetrahydrofuran zerstört und das Produkt durch Zugabe von 10 ml Methanol ausgefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 67 mg (90 %, bezogen auf vollständige Allylierung).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3058, 2878 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1744 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1640 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1597, 1491, 1448 ($\nu_{\text{arom.}}$), 1055 ($\nu_{\text{C-O}}$), 922 ($\delta_{\text{C=C}}$), 764, 747, 702 ($\delta_{\text{arom.}}$).

10.2.3 Versuch des Nachweises der Doppelbindung der Allylgruppe mit Brom

10 mg (16 μmol) der allylierten Diphenylacetyltritylcellulose **49** wurden in 1 ml *N,N*-Dimethylformamid gelöst und mit 15 μl einer Lösung von 41 μl (0.80 mmol) Brom in 1 ml *N,N*-Dimethylformamid versetzt (entspricht 12 μmol Brom). Das Reaktionsgemisch wurde 3 d bei Raumtemp. gerührt, wobei eine leichte Entfärbung der gelben Lösung zu beobachten war. Nach Zugabe von 10 ml Methanol wurde das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 8 mg

Das IR-Spektrum des Produkts war identisch mit dem Spektrum des eingesetzten Materials.

10.3 Versuche zur Benzylierung

10.3.1 Versuch zur Benzylierung mit Benzylbromid und Natriumhydrid

82 mg (0.14 mmol) einer acylierten Tritylcellulose **30** ($DS_{Tr} = 0.96$, $DS_{Ac} = 1.04$) wurden in 6 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 36 mg (1.5 mmol) Natriumhydrid und mit 178 μ l (1.5 mmol) Benzylbromid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt. Durch Zugabe von 20 ml Methanol wurde das Produkt ausgefällt, abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bei 40 °C i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 61 mg.

Das IR-Spektrum des Produkts wies auf eine Deacylierung hin und zeigte keinerlei Anzeichen für eine eingetretene Benzylierung.

10.3.2 Benzylierung mit Benzylbromid, Tetra-*n*-butylammoniumiodid und Natriumhydrid

71 mg (0.12 mmol) einer acylierten Tritylcellulose **30** ($DS_{Tr} = 0.81$, $DS_{Ac} = 1.07$) wurden in 7 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 29 mg (1.2 mmol) Natriumhydrid, 142 μ l (1.2 mmol) Benzylbromid und 0.44 g (1.2 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumiodid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt. Nach vorsichtiger Zugabe von 92 μ l Trifluoressigsäure und etwa 10 ml Methanol wurde der resultierende Niederschlag abgesaugt, mit Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 64 mg (80 %, bezogen auf vollständige Benzylierung).

Im IR-Spektrum des Produkts wurde eine deutliche Zunahme der Intensität der Bande bei 699 cm^{-1} im Vergleich zum Spektrum der Ausgangsverbindung beobachtet, die auf eine eingetretene Benzylierung hinweist. Zusätzlich konnte aber auch eine Zunahme der Intensität der OH-Bande relativ zu der der CH-Schwingungen detektiert werden, was wiederum auf Deacylierung hinweist.

10.4 Versuch zur Trimethylsilylierung

146 mg (0.24 mmol) einer acylierten Tritylcellulose **30** ($DS_{Tr} = 0.94$, $DS_{Ac} = 1.09$) wurde in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 105 μ l (1.3 mmol) Pyridin, 82 μ l (0.65 mmol) Trimethylsilylchlorid und 522 μ l (2.6 mmol) Hexamethyldisilazan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von etwa 20 ml Methanol wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 144 mg.

Das IR-Spektrum des Produkts war identisch mit dem der Ausgangsverbindung und zeigte keinerlei Anzeichen für eine eingetretene Silylierung.

11 Versuche zur selektiven Entfernung der Schutzgruppen

11.1 Selektive Entfernung der Tritylschutzgruppe

100 mg (0.16 mmol) einer acylierten Tritylcellulose **30** wurden in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 0.4 ml konz. Salzsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 4 d bei Raumtemp. gerührt. Das Produkt wurde durch Zugabe der Lösung zu 50 ml Methanol ausgefällt, abgesaugt, mit Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 56 mg (89 %).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3447 (ν_{O-H}), 3060, 3028, 2881 (ν_{C-H}), 1747 (ν_{C=O}), 1599, 1495, 1450 (ν_{arom.}), 1145, 1032 (ν_{C-O}), 747, 700 (δ_{C-H}).

11.2 Selektive Entfernung der Thexyldimethylsilylschutzgruppe

185 mg (0.35 mmol) einer acylierten Thexyldimethylsilylcellulose **44** (DS_{Si} = 0.75, DS_{Ac} = 1.30) wurde in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 0.33 g (1.1 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumfluoridtrihydrat versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von etwa 20 ml Methanol wurde das ausgefallene Produkt abgesaugt, mit Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 71 mg (49 %).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3447 (ν_{O-H}), 3060, 3028, 2881 (ν_{C-H}), 1751 (ν_{C=O}), 1599, 1495, 1450 (ν_{arom.}), 1145, 1019 (ν_{C-O}), 747, 696 (δ_{C-H}).

11.3 Versuche zur selektiven Entfernung der Diphenylacetylschutzgruppe

11.3.1 Versuch zur Esterspaltung durch Verseifung mit Natriumhydroxid

101 mg (0.18 mmol) einer erschöpfend methylierten Diphenylacetyltritylcellulose **33** (DS_{Tr} = 0.94, DS_{Ac} = 0.79) wurden in 8 ml Dimethylsulfoxid gelöst und mit 112 mg (2.8 mmol) fein gepulvertem Natriumhydroxid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlung wurden etwa 20 ml Methanol und 1.4 ml 2 N Salzsäure

zugegeben. Aus der resultierenden klaren Lösung konnte kein polymeres Material isoliert werden.

11.3.2 Versuch der Esterspaltung durch Umesterung

78 mg (0.13 mmol) einer erschöpfend methylierten Diphenylacetyltritylcellulose **33** ($DS_{Tr} = 0.81$, $DS_{Ac} = 1.07$) wurden in 7 ml *N,N*-Dimethylformamid gelöst und mit 81 mg (1.5 mmol) Natriummethanolat versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Neutralisation mit 0.75 ml 2 N Salzsäure und Zugabe von etwa 20 ml Methanol resultierte eine klare Lösung, aus der kein polymeres Material gewonnen werden konnte.

Aufarbeitung des Nebenprodukts

Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer auf etwa 7 ml eingeeengt, mit Wasser verdünnt und dreimal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden einmal mit Wasser gewaschen und am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wurde in wenig Dichlormethan aufgenommen und zweimal über Kieselgel filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels resultierte ein kristalliner farbloser Feststoff.

Ausbeute: 70 mg.

Das $^1\text{H-NMR}$ - sowie das Massenspektrum wiesen darauf hin, daß unter anderem Triphenylmethanol isoliert wurde. Aufgrund der Massenbilanz mußte jedoch noch mindestens ein weiteres Produkt in dem Feststoff vorhanden sein. Dieses konnte nicht identifiziert werden.

12 Analytik der synthetisierten Cellulosederivate

12.1 Probenpräparation für die Standardmethylierungsanalyse

12.1.1 Allgemeine Bemerkungen

Für die Bestimmung des Substitutionsmusters mit der Standardmethylierungsanalyse wurden die permethylierten Cellulosederivate (Kapitel 10.1) verwendet. Da die eigenen Versuche, die permethylierten acylierten Trityl- und Hexyldimethylsilylcellulosen **33** und **45** mit der SMA zu analysieren, scheiterten (Kapitel 3.2.3), wurden Experimente zum Diphenylacetyl/Ethyl-Austausch unternommen, die wegen der Stabilität der Diphenylacetylgruppe (Kapitel 11.3) nicht erfolgreich gestaltet werden konnten. Auch der Versuch, in zwei Reaktionsschritten die Trityl- gegen Methylgruppen auszutauschen, führten nicht zum Erfolg (Kapitel 12.1.2).

12.1.2 Versuch eines zweistufigen Trityl/Methyl-Austausches

32 mg (53 μmol) einer erschöpfend methylierten Diphenylacetyltritylcellulose **33** wurden in 3 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 120 μl konz. Salzsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Methanol wurde das ausgefallene Produkt abgesaugt, mit Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 5 mg.

Das IR-Spektrum des isolierten Materials wies darauf hin, daß das Ausmaß der Detritylierung nur sehr gering war. Auf die Methylierung der freigesetzten OH-Gruppen wurde daher verzichtet.

12.2 Durchführung der Standardmethylierungsanalyse

12.2.1 Hydrolyse (Standardverfahren)

100 mg der permethylierten Cellulosederivate wurden in 10 ml 2 N Trifluoressigsäure suspendiert und 4 h bei 120 °C gerührt. Nach dem Abfiltrieren der unlöslichen Rückstände wurde die Lösung im Wasserstrahlvak. bis zur Trockne eingengt. Reste der Trifluoressigsäure wurden durch mehrmalige Kodestillation mit Wasser im Wasserstrahlvak. entfernt.

12.2.2 Hydrolyse (Stufenweises Verfahren)

30 mg der permethylierten und dem Acyl/Ethyl-Austausch unterworfenen Cellulosederivate wurden in 1.5 ml reiner Trifluoressigsäure gequollen, bis eine klare Lösung resultierte. Nach Verdünnung mit 0.7 ml Wasser wurde die Suspension 15 min bei 100 °C gerührt. Nach Zugabe von weiteren 7.8 ml Wasser zur abgekühlten Lösung wurde das Gemisch 4 h bei 120 °C gerührt. Nach dem Abfiltrieren der unlöslichen Rückstände wurde die Lösung im Wasserstrahlvak. bis zur Trockne eingengt. Reste der Trifluoressigsäure wurden durch mehrmalige Kodestillation mit Wasser im Wasserstrahlvak. entfernt.

12.2.3 Reduktion

Das hydrolysierte Material wurde in 5 ml einer 2 N Ammoniaklösung gelöst, mit 24 mg (0.63 mmol) Natriumborhydrid versetzt und 2 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlung wurde überschüssiges Natriumborhydrid vorsichtig mit Eisessig zerstört und die resultierende Lösung im Wasserstrahlvak. weitgehend eingengt. Das Borat wurde anschließend durch mehrmalige Kodestillation mit einer 15%igen Lösung von Eisessig in Methanol als Borsäuretrimethylester entfernt.

12.2.4 Acetylierung

Die partiell methylierten Alditole wurden mit 2 ml Acetanhydrid und 0.5 ml Pyridin versetzt und 3 h bei 90 °C gerührt. Nach Neutralisation mit ges. Natriumhydrogencarbonatlg. wurde die Lösung dreimal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden einmal mit wenig Wasser gewaschen und am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in wenig Dichlormethan aufgenommen, über Kieselgel filtriert und erneut bis zur Trockne eingengt.

12.2.5 GC/MS-Analytik

Der Rückstand wurde mit einer Konzentration von 5 mg/ml in Dichlormethan gelöst. Von dieser Lösung wurde 1 µl per Hand in den Gaschromatographen injiziert.

Temperaturprogramm: $150_5 \xrightarrow{10} 200_{15} \xrightarrow{10} 250_{20}$.

Säule: OV 1701/25 m (mittelpolar).

In den in dieser Arbeit durchgeführten Standardmethylierungsanalysen konnten von den acht möglichen insgesamt sechs verschiedene partiell methylierte Alditolacetate **29** charakterisiert werden.

1,4,5-Tri-O-acetyl-2,3,6-tri-O-methyl-D-sorbit (29a)

$t_{\text{Ret}} = 14.8$ min.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 117 (100), 161 (6), 233 (46).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 291 (100) $[M+H - \text{HOAc}]^+$, 351 (4) $[M+H]^+$.

1,2,4,5-Tetra-O-acetyl-3,6-di-O-methyl-D-sorbit (29c)

$t_{\text{Ret}} = 17.4$ min.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 189 (81), 233 (28).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 319 (100) $[M+H - \text{HOAc}]^+$, 379 (13) $[M+H]^+$.

1,4,5,6-Tetra-O-acetyl-2,3-di-O-methyl-D-sorbit (29d)

$t_{\text{Ret}} = 18.8$ min.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 117 (100), 161 (5), 261 (18), 305 (1).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 319 (100) $[M+H - \text{HOAc}]^+$, 379 (14) $[M+H]^+$.

1,3,4,5,6-Penta-O-acetyl-2-O-methyl-D-sorbit (29f)

$t_{\text{Ret}} = 22.0$ min.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 117 (100), 333 (1).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 347 (100) $[M+H - \text{HOAc}]^+$, 407 (5) $[M+H]^+$.

1,2,4,5,6-Penta-O-acetyl-3-O-methyl-D-sorbit (29g)

$t_{\text{Ret}} = 23.1$ min.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 189 (26), 261 (40).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 347 (100) $[M+H - \text{HOAc}]^+$, 407 (2) $[M+H]^+$.

1,2,3,4,5,6-Hexa-O-acetyl-D-sorbit (29h)

$t_{\text{Ret}} = 26.3$ min.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 145 (83), 217 (50), 289 (38), 361 (8).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 375 (100) $[M+H - \text{HOAc}]^+$, 435 (1) $[M+H]^+$.

In keiner Standardmethylierungsanalyse konnten das 1,3,4,5-Tetra-*O*-acetyl-2,6-di-*O*-methyl-D-sorbit (**29b**) und das 1,2,3,4,5-Penta-*O*-acetyl-6-*O*-methyl-D-sorbit (**29e**) gefunden werden.

12.3 Durchführung des reduktiven Abbaus

12.3.1 Reduktive Spaltung

120 mg (0.21 mmol) einer erschöpfend methylierten acylierten Tritelcellulose ($DS_{Tr} = 0.91$, $DS_{Ac} = 1.01$) wurden in 5 ml Dichlormethan gelöst und mit 0.16 ml (1.0 mmol) Triethylsilan und 0.18 ml (1.0 mmol) Trimethylsilyltriflat versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 95 μ l (1.0 mmol) Acetanhydrid wurde weitere 2 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 2 ml ges. Natriumhydrogencarbonatlsg. beendet, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde erneut in Dichlormethan aufgenommen, über Kieselgel filtriert und das Filtrat wiederum vollständig eingengt.

12.3.2 GC/MS-Analytik

Der Rückstand wurde mit einer Konzentration von 5 mg/ml in Dichlormethan gelöst. Von dieser Lösung wurde 1 μ l per Hand in den Gaschromatographen injiziert.

Temperaturprogramm: $150_5 \xrightarrow{10} 200_{15} \xrightarrow{10} 250_{20}$.

Säule: OV 1701/25 m (mittelpolar).

Als Hauptprodukt (> 80 %) konnte stets Triphenylmethan isoliert werden. Alle anderen Produkte waren in nur geringen Mengen vorhanden und konnten nicht eindeutig charakterisiert werden.

Triphenylmethan

$t_{Ret} = 15.5$ min.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 165 (83), 167 (69), 244 (100) $[M]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 167 (100) $[M - Ph]^+$, 244 (22) $[M]^+$.

12.4 Quantitative IR-Spektroskopie

12.4.1 Synthese von Methyl-6-*O*-trityl- α -D-glucopyranosid (**42**)

Zu einer Lösung von 1.00 g (5.15 mmol) Methyl- α -D-glucopyranosid in 10 ml Pyridin wurden 0.10 g (0.82 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 1.80 g (6.46 mol) Tritylchlorid (**2**) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 18 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Einengen der Lösung im Wasserstrahlvak. wurde der Rückstand in 10 ml siedendem Ethanol aufgenommen. Nach Abkühlung der Lösung zunächst auf Raumtemp. und anschließend auf -18 °C kristallisierte ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert, gewaschen und i. Vak. bei 90 °C getrocknet wurde.

Ausbeute: 1.13 g (50 %), Lit.^[86a]: 81 %.

Schmp.: 158-161 °C, Lit.^[86a]: 148-149 °C (Ethanol/Ether).

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 3.22-3.67 (m, 6 H, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6, H-6'), 3.36 (s, 3H, OCH₃), 4.69 (d, J = 3.7 Hz, 1 H, H-1), 7.18-7.46 (m, 15 H, H_{Ar}).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3422 ($\nu_{\text{O-H}}$), 2929 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1597, 1490, 1448 ($\nu_{\text{C=C, arom.}}$), 1051 ($\nu_{\text{C-O}}$), 762, 706 ($\delta_{\text{C=C, arom.}}$).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 436 (3) [M⁺], 404 (3) [M⁺ - CH₃OH], 359 (10) [M⁺ - Ph], 243 (100) [Ph₃C⁺].

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 436 (1) [M⁺], 359 (1) [M⁺ - Ph], 243 (100) [Ph₃C⁺].

12.4.2 Erstellung der Eichgeraden

Zur Simulation verschiedener Acylierungsgrade wurde jeweils von 1 mg des Methyl-6-*O*-trityl- α -D-glucopyranosids (**42**) und des Methyl-2-*O*-diphenylacetyl-6-*O*-trityl- α -D-glucopyranosids (**43**) sowie von vier verschiedenen Mischungen der beiden Verbindungen (Tabelle 12.8) ein Kaliumbromid-Pressling angefertigt und im FTIR-Spektrometer vermessen.

Tabelle 12.8 Mischungsverhältnisse der beiden Modellmonomere **42** und **43** zur Simulation verschiedener Acylierungsgrade und mischungs-spezifisches Intensitätsverhältnis der C=O-Valenzschwingung bei 1752 cm⁻¹ und der Aromatenschwingung bei 1448 cm⁻¹

42	43	DS _{Ac}	$I(\nu_{\text{C=O}}) / I(1448 \text{ cm}^{-1})$
a)	-	0	0
3.6 mg (8.2 μmol)	1.2 mg (1.9 μmol)	0.19	0.29
2.8 mg (6.4 μmol)	2.8 mg (4.4 μmol)	0.41	0.55
2.9 mg (6.6 μmol)	4.3 mg (6.8 μmol)	0.51	0.79
1.7 mg (3.9 μmol)	5.4 mg (8.6 μmol)	0.69	0.99
-	b)	1.00	1.19

a) reine Verbindung **42**

b) reine Verbindung **43**

Das Verhältnis der C=O-Valenzschwingung bei 1752 cm⁻¹ zur Schwingung bei 1448 cm⁻¹ war für jede Mischung charakteristisch. Aus diesen Daten wurde eine Eichkurve (Kapitel 3.2.7, Abbildung 3.5) erstellt, mit der dann der Acylierungsgrad einer acylierten Tritylcellulose **30** ermittelt werden konnte.

12.5 NMR-Spektroskopie

12.5.1 Probenpräparation

Für die ¹³C-NMR-Messung von Cellulose (**1**) wurde 1.00 g (6.17 mmol) Avicel[®] PH-101 in 20 ml *N,N*-Dimethylacetamid/1.50 g Lithiumchlorid entsprechend der Vorschrift in Kapitel 8.3.1 gelöst. 0.6 ml der klaren Lösung wurden dann in ein NMR-Röhrchen gegeben und bei 50 °C vermessen.

Für die ¹³C-NMR-Messung aller anderen Proben wurden etwa 60 mg der zu messenden Substanz über Nacht in einem geeigneten Lösungsmittel im NMR-Röhrchen vorgequollen und in einigen Fällen noch zusätzlich mäßig erwärmt.

12.5.2 Acetylierung von Diphenylacetylcellulose **31**

56 mg (0.14 mmol) einer Diphenylacetylcellulose **31** ($DS_{Ac} = 1.19$) wurden in 1 ml Pyridin gelöst und mit 31 mg (0.25 mmol) 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin und 0.57 ml (6.0 mmol) Acetanhydrid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlung wurde das Rohprodukt durch Zugabe der Lösung zu Methanol ausgefällt, abgesaugt, gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Rohprodukt wurde in wenig Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde ein farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 51 mg (78 %).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3061, 3029, 2941 (ν_{C-H}), 1752 ($\nu_{C=O}$), 1560, 1496, 1451 ($\nu_{arom.}$), 1368, 1225, 1138, 1047 (ν_{C-O}), 748, 701 (δ_{C-H}).

12.6 Elementaranalyse

Zur Bestimmung des Substitutionsgrades der Trityl- und der Thexyldimethylsilylcellulosen **4** bzw. **9** mit Hilfe der Elementaranalyse wurde der Substitutionsgrad solange auf zwei Stellen genau rechnerisch variiert, bis die Übereinstimmung des berechneten C-Wertes mit dem gefundenen C-Wert so gut wie möglich war. Der H-Wert wurde mit dem so ermittelten Substitutionsgrad berechnet und nicht weiter angepaßt.

Zur Bestimmung des Acylierungsgrad der acylierten Trityl- und Thexyldimethylsilylcellulosen **30** und **44** wurde der Gehalt an Trityl- bzw. Thexyldimethylsilylgruppen als unverändert angesehen und der Diphenylacetylierungsgrad solange auf zwei Stellen genau rechnerisch variiert, bis die Übereinstimmung des berechneten C-Wertes mit dem gefundenen C-Wert so gut wie möglich war. Der H-Wert wurde mit dem so ermittelten Substitutionsgrad berechnet und nicht weiter angepaßt.

Wegen der gerätebedingten Ungenauigkeit bei der Messung von niedrigen H-Werten^[121] ist die Übereinstimmung der gefundenen und der berechneten H-Werte nicht immer befriedigend und nicht unbedingt ein Zeichen für die geringe Reinheit der Probe.

13 Literaturverzeichnis

Die Titel der Zeitschriften werden entsprechend dem *CAS Source Index* abgekürzt. Die Literaturzitate sind entsprechend den Richtlinien zur Anfertigung von Manuskripten der Zeitschrift *Angewandte Chemie* erstellt worden.

- ¹ a) D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry, Volume 1, Fundamentals and Analytical Methods*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; b) D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry, Volume 2, Functionalization of Cellulose*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- ² A. C. O'Sullivan, *Cellulose* **1997**, *4*, 173-207.
- ³ J. Ganster, H.-P. Fink in *Polymer Handbook* (Hrsg.: J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke), 4. Aufl., John Wiley & Sons, New York, **1999**, S. V135-V157.
- ⁴ a) C. B. Purves in *Cellulose and Cellulose Derivatives, Part I* (Hrsg.: E. Ott, H. M. Spurlin, M. W. Grafflin), 2. Aufl., Interscience Publishers, New York, **1954**, S. 54-98; b) R. H. Marchessault, P. R. Sundararajan in *The Polysaccharides, Volume 2* (Hrsg.: G. O. Aspinall), Academic Press, New York, **1983**, S. 11-95.
- ⁵ C. J. Brown, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 927-932.
- ⁶ E. Sjöström, *Wood Chemistry, Fundamentals and Applications*, 2. Aufl., Academic Press, San Diego, **1993**, S. 51-62.
- ⁷ K. Fleming, D. G. Gray, S. Matthews, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1831-1835.
- ⁸ H. Staudinger, G. Daumiller, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1937**, *529*, 219-265.
- ⁹ S.-I. Takahashi, T. Fujimoto, T. Miyamoto, H. Inagaki, *J. Polym. Sci. Part A* **1987**, *25*, 987-994.
- ¹⁰ T. Kondo, *J. Polym. Sci. B* **1997**, *35*, 717-723.
- ¹¹ a) T. Heinze, K. Röttig, I. Nehls, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 311-317;
b) U. Heinze, T. Heinze, D. Klemm, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 896-902.
- ¹² a) T. Heinze, U. Erler, I. Nehls, D. Klemm, *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, *215*, 93-106;
b) T. Heinze, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 2341-2364.
- ¹³ M. Schnabelrauch, T. Heinze, D. Klemm, *Acta Polym.* **1990**, *41*, 112-120.
- ¹⁴ B. Philipp, W. Wagenknecht, I. Nehls, D. Klemm, A. Stein, T. Heinze, *Polym. News* **1996**, *21*, 155-161.

- ¹⁵ T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 3. Aufl., John Wiley & Sons, New York, **1999**.
- ¹⁶ a) I. Hagiwara, N. Shiraishi, T. Yokota, M. Norimoto, Y. Hayashi, *J. Wood Chem. Technol.* **1981**, *1*, 93-109; b) M. Yalpani, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2957-3020.
- ¹⁷ D. Klemm, M. Schnabelrauch, A. Stein, B. Philipp, W. Wagenknecht, I. Nehls, *Papier* **1990**, *44*, 624-632.
- ¹⁸ a) G. Barany, R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7363-7365; b) G. Barany, F. Albericio, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4936-4942.
- ¹⁹ B. Helferich, H. Koester, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **1924**, *57*, 587-591.
- ²⁰ J. Honeyman, *J. Chem. Soc.* **1947**, 168-173.
- ²¹ a) C. L. Mc Cormick, *U. S. Patent 4 278 790*, **1981**; b) T. R. Dawsey, C. L. McCormick, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1990**, *C30*, 405-440.
- ²² J. A. Camacho Gómez, U. W. Erler, D. O. Klemm, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 953-964.
- ²³ a) B. Philipp, D. Klemm, *Papier* **1995**, *49*, 3-7; b) B. Philipp, D. Klemm, W. Wagenknecht, *Papier* **1995**, *49*, 58-64; c) B. Philipp, D. Klemm, A. Stein, *Papier* **1995**, *49*, 102-108.
- ²⁴ A. Koschella, D. Klemm, *Macromol. Symp.* **1997**, *120*, 115-125.
- ²⁵ a) D. Klemm, A. Stein, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **1995**, *A32*, 899-904;
b) D. Klemm, T. Heinze, A. Stein, T. Liebert, *Macromol. Symp.* **1995**, *99*, 129-140.
- ²⁶ a) R. W. Jeanloz, D. A. Jeanloz, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2579-2583; b) J. J. Willard, J. Sadowski, W. Vitale, *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 1223-1230; c) S. Tomic-Kulenovic, D. Keglevic, *Carbohydr. Res.* **1980**, *85*, 302-306; d) V. G. S. Box, L. L. Box, E. V. E. Roberts, *Carbohydr. Res.* **1983**, *119*, 273-278; e) D. Horton, W. Priebe, O. Varela, *Carbohydr. Res.* **1985**, *144*, 317-324; f) S. Hanessian, M. Kagotani, *Carbohydr. Res.* **1990**, *202*, 67-79.
- ²⁷ R. M. Munavu, H. H. Szmant, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1832-1836.
- ²⁸ A. Rashid, G. M. Taylor, W. W. Wood, D. Alker, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1990**, 1289-1296.
- ²⁹ a) S. Kim, H. Chang, W. J. Kim, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1751-1752; b) I. F. Pelyvás, T. K. Lindhorst, H. Streicher, J. Thiem, *Synthesis* **1991**, 1015-1018.
- ³⁰ G. Iacazio, S. M. Roberts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1993**, 1099-1101.

- ³¹ a) U. Lüning, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 949-955; b) U. Lüning, *Top. Curr. Chem.* **1995**, 175, 57-99; c) U. Lüning, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1996**, 24, 43-60; d) U. Lüning, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 175-182.
- ³² U. Lüning, R. Baumstark, K. Peters, H. G. v. Schnering, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 129-143.
- ³³ T. T. Tidwell, *Ketenes*, 1. Aufl., John Wiley & Sons, New York, **1995**, S. 52-149.
- ³⁴ a) U. Lüning, R. Baumstark, W. Schyja, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 999-1002; b) W. Schyja, S. Petersen, U. Lüning, *Liebigs Ann.* **1996**, 2099-2105; c) U. Lüning, S. Petersen, W. Schyja, W. Hacker, T. Marquardt, K. Wagner, M. Bolte, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1077-1084.
- ³⁵ S. Petersen, U. Lüning, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 847-854.
- ³⁶ S. Petersen, *Dissertation*, Universität Kiel, **1998**, S. 65-67.
- ³⁷ E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, 27, 2985-2993.
- ³⁸ I. Nehls, W. Wagenknecht, B. Philipp, D. Stscherbina, *Prog. Polym. Sci.* **1994**, 19, 29-78.
- ³⁹ W. Wagenknecht, I. Nehls, B. Philipp, *Carbohydr. Res.* **1992**, 237, 211-222.
- ⁴⁰ I. Nehls, B. Philipp, W. Wagenknecht, D. Klemm, M. Schnabelrauch, A. Stein, T. Heinze, *Papier* **1990**, 44, 633-639.
- ⁴¹ F.-T. Koch, W. Prieß, R. Witter, U. Sternberg, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 1930-1939.
- ⁴² Y. Tezuka, *Carbohydr. Res.* **1993**, 241, 285-290.
- ⁴³ S. Sollinger, M. Diamantoglou, *Papier* **1996**, 50, 691-700.
- ⁴⁴ V. Prey, H. Schindlbauer, E. Maday, *Stärke* **1973**, 25, 73-77.
- ⁴⁵ a) A. Stein, *Dissertation*, Universität Jena, **1991**; b) U. Schuldt, B. Philipp, D. Klemm, A. Stein, H. Jancke, I. Nehls, *Papier* **1994**, 48, 3-17.
- ⁴⁶ J. W. Green in *Methods of Carbohydrate Chemistry, Vol. III, Cellulose* (Hrsg.: R. L. Whistler, J. W. Green, J. N. BeMiller, M. L. Wolfram), 1. Aufl., Academic Press, New York, **1963**, S. 327-331.
- ⁴⁷ B. Philipp, W. Wagenknecht, I. Nehls, J. Ludwig, M. Schnabelrauch, K. H. Rim, D. Klemm, *Cellulose Chem. Technol.* **1990**, 24, 667-678.
- ⁴⁸ a) H. Björndal, B. Lindberg, S. Svensson, *Carbohydr. Res.* **1967**, 5, 433-440; b) H. Björndal, C. G. Hellerqvist, B. Lindberg, S. Svensson, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 643-652; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 610-619.

- ⁴⁹ U. Erler, P. Mischnick, A. Stein, D. Klemm, *Polym. Bull.* **1992**, 29, 349-356.
- ⁵⁰ a) D. Rolf, G. R. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3539-3541; b) D. Rolf, J. A. Bennek, G. R. Gray, *Carbohydr. Res.* **1985**, 137, 183-196.
- ⁵¹ P. Mischnick, *Habilitationsschrift*, Universität Hamburg, **1995**.
- ⁵² J. Zheng, J. L. Gore, G. R. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2684-2685.
- ⁵³ a) P. W. Arisz, H. J. J. Kauw, J. J. Boon, *Carbohydr. Res.* **1995**, 271, 1-14; b) P. Mischnick, *Macromol. Symp.* **1995**, 99, 3-13; c) P. Mischnick, *Macromol. Symp.* **1997**, 120, 281-290; d) P. Mischnick, J. Heinrich, M. Gohdes, O. Wilke, N. Rogmann, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 1985-1995.
- ⁵⁴ F. Santoyo-González, F. García-Calvo-Flores, J. Isac-García, R. Robles-Díaz, A. Vargas-Berenguel, *Synthesis* **1994**, 97-101.
- ⁵⁵ H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, 44, 1619-1622.
- ⁵⁶ E. C. Taylor, A. McKillop, G. H. Hawks, *Org. Synth.* **1972**, 52, 36-38.
- ⁵⁷ E. R. Riegel, F. Zwiilmeyer, *Org. Synth., Coll. Vol. II* (Hrsg.: A. H. Blatt), 4. Aufl., **1947**, 126-128.
- ⁵⁸ a) J. U. Lerch, *Monatsh.* **1884**, 5, 383-388; b) L. Haitinger, A. Lieben, *Monatsh.* **1885**, 6, 285-290; c) E. R. Riegel, M. C. Reinhard, *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, 48, 1334-1345; d) L. R. Fibel, P. E. Spoerri, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 3908-3911.
- ⁵⁹ D. G. Markees, G. W. Kidder, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 4130-4135.
- ⁶⁰ a) P. Rempp, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1957**, 844-847; b) G. W. Gokel, D. M. Dishong, R. A. Schultz, V. J. Gatto, *Synthesis* **1982**, 997-1012.
- ⁶¹ a) IUPAC Commission on the Nomenclature of Organic Chemistry. Phane nomenclature Part I. Phane parent names (IUPAC recommendations 1998), *Pure Appl. Chem.* **1998**, 70, 1513-1545; b) IUPAC Commission on the Nomenclature of Organic Chemistry. Extension and revision of the von Baeyer system for naming polycyclic compounds (including bicyclic compounds) (IUPAC recommendations 1999), *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 513-529.
- ⁶² U. Erler, D. Klemm, I. Nehls, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1992**, 13, 195-201.
- ⁶³ Freundlicherweise zur Verfügung gestellt von T. Heinze, Universität Jena.
- ⁶⁴ D. Fengel, M. Przyklenk, G. Wegener, *Papier* **1976**, 30, 240-243.
- ⁶⁵ R. R. Selvendran, J. F. March, S. G. Ring, *Anal. Biochem.* **1979**, 96, 282-292.
- ⁶⁶ N. C. Carpita, E. M. Shea in *Analysis of Carbohydrates by GLC and MS* (Hrsg.: C. J. Biermann, G. D. McGinnis), 1. Aufl., CRC Press, Boca Raton, **1989**, S. 157-216.

- ⁶⁷ a) J. Klok, H. C. Cox, J. W. De Leeuw, P. A. Schenck, *J. Chromatogr.* **1982**, 253, 55-64;
b) J. A. Lomax, A. H. Gordon, A. Chesson, *Carbohydr. Res.* **1985**, 138, 177-188; c) P. J. Harris, A. Bacic, A. E. Clarke, *J. Chromatogr.* **1985**, 350, 304-306.
- ⁶⁸ a) J. T. Scanlon, D. E. Willis, *J. Chromatogr. Sci.* **1985**, 23, 333-339; b) A. D. Jorgensen, K. C. Picel, V. C. Stamoudis, *Anal. Chem.* **1990**, 62, 683-689.
- ⁶⁹ G. Guichon, C. L. Guillemin, *J. Chromatogr. Libr.* **1988**, 42, 445-447.
- ⁷⁰ D. P. Sweet, R. H. Shapiro, P. Albersheim, *Carbohydr. Res.* **1975**, 40, 217-225.
- ⁷¹ a) D. P. N. Satchell, R. S. Satchell, *Chem. Soc. Rev.* **1975**, 4, 231-250; b) W. T. Brady, W. L. Vaughn, E. F. Hoff, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 843-845.
- ⁷² a) R. N. Lacey in *The Chemistry of Alkenes* (Hrsg.: S. Patai), John Wiley & Sons, New York, **1964**, S. 1161-1227; b) T. T. Tidwell, *Ketenes*, 1. Aufl., John Wiley & Sons, New York, **1995**, S. 576-585.
- ⁷³ B. M. Allen, A. F. Hegarty, P. O'Neill, M. T. Nguyen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 927-934.
- ⁷⁴ a) C. Dass, M. L. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5775-5780; b) N. Heinrich, W. Koch, J. C. Morrow, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6332-6336; c) C. E. C. A. Hop, J. L. Holmes, J. K. Terlouw, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 441-445.
- ⁷⁵ a) H. Das, E. C. Kooyman, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1965**, 84, 965-978; b) E. V. Dehmlow, M. Slopianka, J. Pickhardt, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 572-593; c) E. V. Dehmlow, J. Pickhardt, M. Slopianka, U. Fastabend, K. Drechsler, J. Soufi, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 377-379.
- ⁷⁶ S. Petersen, *Dissertation*, Universität Kiel, **1998**, S. 82-87.
- ⁷⁷ L. Einfeldt, Universität Jena, persönliche Mitteilung.
- ⁷⁸ a) A. Isogai, T. Kato, T. Uryu, R. H. Atalla, *Carbohydr. Polym.* **1993**, 21, 277-282;
b) H.-P. Fink, J. Kunze, *Papier* **1999**, 53, 753-765; c) P. Jandura, B. V. Kokta, B. Riedl, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 78, 1354-1365.
- ⁷⁹ Die Messung des Festkörper-¹³C-NMR-Spektrums mit dem CPMAS-Experiment wurde freundlicherweise durchgeführt von S. Macholl, Freie Universität Berlin.
- ⁸⁰ D. Fengel, G. Wegener, A. Heizmann, M. Przyklenk, *Holzforschung* **1977**, 31, 65-71.
- ⁸¹ P. Mischnick, *J. Carbohydr. Chem.* **1991**, 10, 711-722.
- ⁸² I. Ciucanu, F. Kerek, *Carbohydr. Res.* **1984**, 131, 209-217.

- ⁸³ a) A. B. Savage, *Papier* **1970**, *24*, 916-921; b) O. Ramnäs, *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 3139-3146.
- ⁸⁴ a) J. S. Sherman, G. R. Gray, *Carbohydr. Res.* **1992**, *231*, 221-235; b) V. Srivastava, G. R. Gray, *Carbohydr. Res.* **1993**, *248*, 167-178.
- ⁸⁵ Z. B. Wheaton Vial mit Schraubkappe, Inhalt 1 ml, *Aldrich Katalog Handbuch Feinchemikalien und Laborgeräte*, S. T761.
- ⁸⁶ a) B. Bernet, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 1990-2016; b) C. Jaramillo, J.-L. Chiara, M. M. Lomas, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3135-3141.
- ⁸⁷ N. Wright, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **1941**, *13*, 1-8.
- ⁸⁸ W. S. Denham, H. Woodhouse, *J. Chem Soc.* **1913**, *103*, 1735-1742.
- ⁸⁹ a) R. Kuhn, H. Trischmann, I. Löw, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 32; b) R. Kuhn, H. H. Baer, A. Seeliger, *Liebigs Ann. Chem.* **1958**, *611*, 236-241; c) H. C. Srivastava, P. P. Singh, S. N. Harshe, K. Virk, *Tetrahedron Lett.* **1964**, *5*, 493-498.
- ⁹⁰ S. Hakomori, *J. Biochemistry* **1964**, *55*, 205-208.
- ⁹¹ E. J. Corey, M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 866-867.
- ⁹² D. M. W. Anderson, G. M. Cree, *Carbohydr. Res.* **1966**, *2*, 162-166.
- ⁹³ A. J. D'Ambra, M. J. Rice, S. G. Zeller, P. R. Gruber, G. R. Gray, *Carbohydr. Res.* **1988**, *177*, 111-116.
- ⁹⁴ T. Kondo, D. G. Gray, *Carbohydr. Res.* **1991**, *220*, 173-183.
- ⁹⁵ a) D. M. W. Anderson, I. C. M. Dea, P. A. Maggs, A. C. Munro, *Carbohydr. Res.* **1967**, *5*, 489-491; b) E. Percival, *Carbohydr. Res.* **1971**, *17*, 121-126; c) P. Prehm, A. Scheid, P. W. Choppin, *J. Biol. Chem.* **1979**, *254*, 9669-9677.
- ⁹⁶ a) J. Arnap, L. Kenne, B. Lindberg, J. Lönngren, *Carbohydr. Res.* **1975**, *44*, C5-C7; b) P. Prehm, *Carbohydr. Res.* **1980**, *78*, 372-374.
- ⁹⁷ V. A. Kulshin, U. Zähringer, B. Lindner, K.-E. Jäger, B. A. Dmitriev, E. T. Rietschel, *Eur. J. Biochem.* **1991**, *198*, 697-704.
- ⁹⁸ D. Klemm, Universität Jena, persönliche Mitteilung.
- ⁹⁹ J. Gigg, R. Gigg, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 82-86.
- ¹⁰⁰ E. J. Corey, W. J. Suggs, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3224.
- ¹⁰¹ a) J. Cunningham, R. Gigg, C. D. Warren, *Tetrahedron Lett.* **1964**, *5*, 1191-1196; b) R. Gigg, C. D. Warren, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 1903-1911; c) H. Yamada, T. Harada, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7919-7920; d) C. Lamberth, M. D. Bednarski,

- Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 7369-7372; e) P. L. Barili, G. Berti, D. Bertozzi, G. Catelani, F. Colonna, T. Corsetti, F. D'Andrea, *Tetrahedron* **1990**, 46, 5365-5376; f) K. M. Halkes, T. M. Slaghek, H. J. Vermeer, J. P. Kamerling, J. F. G. Vliegthart, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 6137-6140.
- ¹⁰² T. Kondo, A. Isogai, A. Ishizu, J. Nakano, *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, 34, 55-63.
- ¹⁰³ L. van Hijfte, R. D. Little, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 3940-3942.
- ¹⁰⁴ R. Lakhmiri, P. Lhoste, D. Sinou, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 4669-4672.
- ¹⁰⁵ a) S. Czernecki, C. Georgoulis, C. Provelenghiou, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 17, 3535-3536; b) K. Kanai, I. Sakamoto, S. Ogawa, T. Suami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, 60, 1529-1531.
- ¹⁰⁶ a) R. B. Woodward, F. E. Bader, H. Bickel, A. J. Frey, R. W. Kierstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2023-2025; b) R. B. Woodward, F. E. Bader, H. Bickel, A. J. Frey, R. W. Kierstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2657; c) R. B. Woodward, F. E. Bader, H. Bickel, A. J. Frey, R. W. Kierstead, *Tetrahedron* **1958**, 2, 1-57.
- ¹⁰⁷ a) S. J. Angyal, K. James, *Carbohydr. Res.* **1970**, 12, 147-149; b) P. F. Schuda, M. B. Cichowicz, M. R. Heimann, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 3829-3830; c) P. Angibeaud, J. Defaye, A. Gadelle, J.-P. Utille, *Synthesis* **1985**, 1123-1125.
- ¹⁰⁸ a) K. Engelskirchen, *Methoden der Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl. 1952, Bd. E20, Teil 3, **1987**, S. 2047-2134; b) D. Braun, B. Meuret, *Papier* **1989**, 43, 688-694.
- ¹⁰⁹ a) R. Kuhn, I. Löw, H. Trischmann, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 203-218; b) A. Bouzide, G. Sauvé, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 5945-5948.
- ¹¹⁰ a) A. Fukazawa, H. Sato, T. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 4303-4306; b) E. E. van Tamelen, S. R. Zawacky, R. K. Russell, J. G. Carlson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 142-143.
- ¹¹¹ T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 3. Aufl., John Wiley & Sons, New York, **1999**, S. 709.
- ¹¹² H. A. Schuyten, J. W. Weaver, J. D. Reid, J. F. Jürgens, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 1919-1920.
- ¹¹³ a) G. Keilich, K. Thilarik, E. Husemann, *Makromol. Chem.* **1968**, 120, 87-95; b) W. Schempp, T. Krause, U. Seifried, A. Koura, *Papier* **1984**, 38, 607-610.
- ¹¹⁴ a) J. F. Klebe, *Patent US Pat.* 3418313, **1968** [*Chem. Abstr.* **1969**, 70, 59081]; b) J. F. Klebe, *Patent US Pat.* 3418312, **1968** [*Chem. Abstr.* **1969**, 70, 59084].

- ¹¹⁵ K. Bredereck, K. Strunk, H. Menrad, *Makromol. Chem.* **1969**, 126, 139-146.
- ¹¹⁶ J. F. Klebe, H. L. Finkbeiner, *J. Polym. Sci. A-1* **1969**, 7, 1947-1958.
- ¹¹⁷ G. K. Cooper, K. R. Sandberg, J. F. Hinck, *J. Appl. Polym. Sci.* **1981**, 26, 3827-3836.
- ¹¹⁸ D. Horton, E. K. Just, *Carbohydr. Res.* **1973**, 30, 349-357.
- ¹¹⁹ S. Petersen, *Dissertation*, Universität Kiel, **1998**, S. 73-77.
- ¹²⁰ L. Syper, J. Mlochowski, *Synthesis* **1984**, 747-752.
- ¹²¹ E. Hickl, Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, persönliche Mitteilung.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Philip Schultz
Anschrift: Müllershörn 5, 24220 Flintbek
Geburtsdatum/-ort: 25.03.1973 in Kiel
Familienstand: ledig, keine Kinder
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

1979-1983 Grund- und Hauptschule Flintbek
1983-1992 Humboldt-Schule, Gymnasium der Landeshauptstadt Kiel
06.06.1992 Allgemeine Hochschulreife

Zivildienst

08/1992-11/1993 Alten- und Krankenpflege in der ev.-luth. Kirchengemeinde Flintbek

Hochschulausbildung

10/1993-05/1998 Studium der Chemie (Diplom) an der Universität Kiel
13.11.1995 Vordiplom
08/1997-05/1998 Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. U. Lüning, Titel: "Funktionalisierte Konkave 1,10-Phenanthroline zur Polymerfixierung"
04.05.1998 Diplom
seit 06/1998 Dissertation am Institut für Organische Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. U. Lüning
seit 10/1998 Wirtschaftswissenschaftlicher Zusatzstudiengang mit Diplomabschluß für Naturwissenschaftler an der FernUniversität Hagen
31.03.2001 Vordiplom im Zusatzstudiengang

Tätigkeiten

seit 08/1998 wiss. Angestellter am Institut für Organische Chemie im Praktikum "Organische Analytik" für Studierende der Chemie im Grundstudium