

Phasentransferkatalysatoren auf Basis von Saccharose-Ethylenoxid-Addukten

Heinrich Gruber und Gerd Greber*

Institut für chemische Technologie organischer Stoffe,
Technische Universität Wien, A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 29. August 1980. Angenommen 28. Oktober 1980)

Phase Transfer Catalysts Based on Sucrose Ethyleneoxide Adducts

Sucrose ethyleneoxide adducts have been prepared by reaction of sucrose with various amounts of ethyleneoxide in *DMSO*. The resulting polypode molecules were found to be efficient phase transfer catalysts in nucleophilic substitutions, oxidation and dichlorocarbene generation. Polymerisable polypodes have been obtained by reaction of sucrose ethyleneoxide adducts with methacrylic anhydride or methacryloylchloride in pyridine. Free radical polymerisation of the resulting mixtures of mono- and polyfunctional methacrylic esters of sucrose ethyleneoxide adducts yielded crosslinked gels. These polymer-supported "octopus-molecules" were found to be efficient triphase catalysts.

(*Keywords: Polypode ligand as phase transfer catalyst; Polypode ligand, polymer supported*)

Einleitung

Kronenether und Cryptanden sind auf Grund ihrer Fähigkeit zur Komplexbildung mit Alkalimetallionen hochwirksame Phasentransferkatalysatoren (PT-Katalysatoren), die den meisten Ammonium- und Phosphoniumsalzen überlegen sind, jedoch wegen ihres hohen Preises in der Technik noch wenig eingesetzt worden sind¹⁻⁶. *Fornasier et al.*⁷ fanden, daß auch die ebenfalls nur schwierig zugänglichen Podanden⁸ als PT-Katalysatoren wirken. Auf Grund der bekannten Vorteile heterogener Katalysatoren wurden auch polymer gebundene Ammoniumsalze⁹, Phosphoniumsalze¹⁰, Kronenether¹¹ und Cryptanden¹² als Dreiphasen-Katalysatoren mit Erfolg eingesetzt. Kürzlich wurde auch über trägergebundene Polyethylenglykolmonoalkylether

auf Basis von Styrol/Divinylbenzol berichtet^{13,14}, die aber nur bei fest/fest/flüssig-Phasentransferreaktionen (hierbei stellt der trägergebundene Katalysator eine der beiden festen Phasen dar) katalytische Wirksamkeit zeigten. Über polymer gebundene Podanden („Krakenmoleküle“) ist bisher offenbar nichts bekannt geworden.

Als einfache Synthesemöglichkeit für Podanden, die zusätzlich reaktive Gruppen zur Fixierung besitzen, bietet sich die Umsetzung von Polyhydroxyverbindungen mit Ethylenoxid an. Da bekannt ist, daß die Phasentransfereigenschaften eines Krakenmoleküls umso besser sind, je mehr „Fangarme“ es besitzt⁷, setzten wir die preisgünstige Saccharose — die acht verfügbare Hydroxylgruppen hat — mit Ethylenoxid in verschiedenen Molverhältnissen um. Nach Substitution eines Teiles der endständigen Hydroxylgruppen durch Methacryloxy-Gruppen erhält man Podanden, aus denen durch Polymerisation trägergebundene Katalysatoren resultieren. Die Wirksamkeit der so erhaltenen Zwei- und (im Falle von trägergebundenen Systemen) Dreiphasenkatalysatoren bei fest/flüssig- und flüssig/flüssig-Phasentransferreaktionen wurde dann mit Polyethylenglykol 10 000 (PEG)^{15,16} und Dibenzo-18-krone-6 (DB18K6) verglichen.

Ergebnisse und Diskussion

Herstellung von Saccharose-Ethylenoxid-Addukten

Die Umsetzung von Saccharose mit Ethylenoxid in Wasser nach Gerhardt¹⁷ erwies sich als ungeeignet. Wir fanden, daß neben ethoxylierten Saccharosen auch erhebliche Mengen an Oligoethylenglykolen mit Molekulargewichten bis etwa 500 gebildet werden. Arbeitet man dagegen in DMSO als Lösungsmittel dann resultieren polyethylenglykolfreie Produkte. Zur analytischen Verfolgung der Reaktion wurden dem Reaktionsgemisch in bestimmten Zeitabständen Proben entnommen und nach Überführung in die Trimethylsilylether gaschromatographisch untersucht. Die neben dem Saccharose-peak auftretenden Substanzpeaks mit größerer Retentionszeit entsprechen unvollständig ethoxylierten Saccharosen (vgl. Abb. 1). Ab einer Ethylenoxid-Aufnahme von etwa 15 mol pro mol Saccharose sind die Addukte gaschromatographisch nicht mehr nachweisbar. Die Wirksamkeit der Saccharose-Ethylenoxid-Addukte als Phasentransferkatalysatoren wurde an Produkten mit 24, 40, 56, 88 und 120 mol Ethylenoxid pro mol Saccharose untersucht. Diese Verhältnisse entsprechen schematisch „Saccharose-Krakenmolekülen“ mit einer durchschnittlichen „Fangarmlänge“ von 3, 5, 7, 11 und 15 Ethylenoxid-Einheiten pro Hydroxylgruppe (vgl. Schema 1). Da vor allem die primären Hydroxyl-

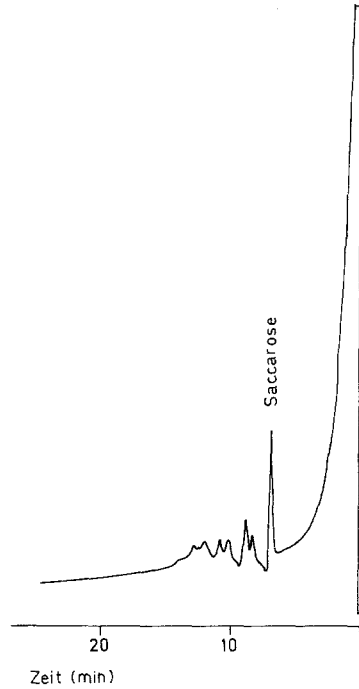
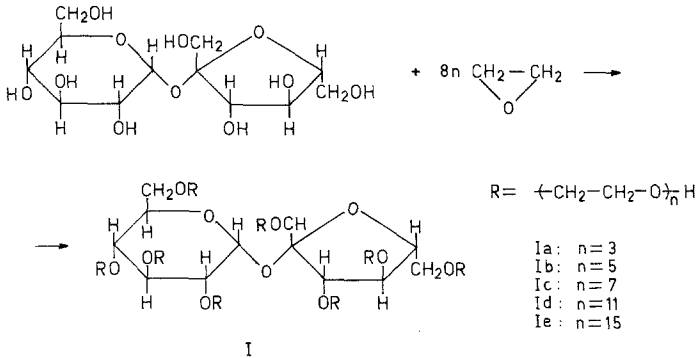


Abb. 1. Retentionszeiten von Saccharose-Ethyleneoxid-Addukten

Schema 1



gruppen der Saccharose bevorzugt reagieren, ist allerdings anzunehmen, daß „Fangarme“ von unterschiedlicher Länge entstehen.

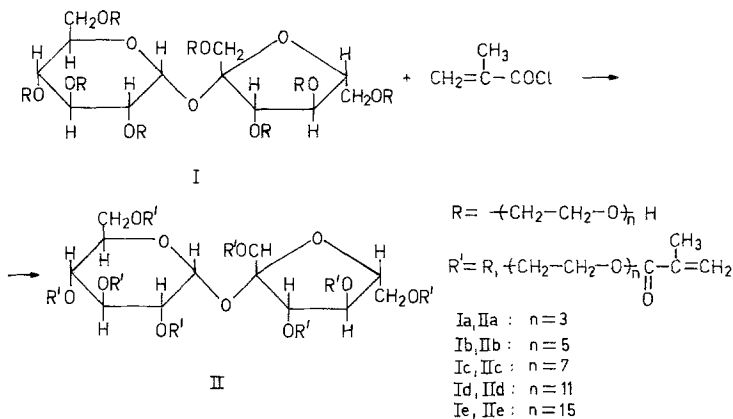
Die Produkte **Ia** bis **Ie** sind flüssig, wobei die Viskosität in Richtung **Ia** bis **Id** abnimmt; das Produkt **Ie** wird nach längerem Stehenlassen bei Raumtemperatur fest. Sämtliche Produkte sind sowohl in Wasser, als auch in

organischen Lösungsmitteln löslich. So ist **Ia** in Wasser, Methanol, Ethanol, *THF*, Dioxan, Methylenchlorid, Chloroform und *DMF* sehr gut löslich, in Benzol und Toluol ist die Löslichkeit dagegen geringer. Mit zunehmendem Ethoxylierungsgrad sind die Saccharose-Ethylenoxid-Addukte aber auch in diesen Lösungsmitteln gut löslich.

Synthese von trägergebundenen Saccharose-Ethylenoxid-Addukten

Durch Veresterung der OH-Endgruppen der Saccharose-Ethylenoxidaddukte (**Ia—Ie**) mit Methacrylsäurechlorid oder -anhydrid stellen wir Gemische von mono- und polyfunktionellen Methacrylsäureestern her (**IIa—IIe**, vgl. Schema 2). Je nach dem Molverhältnis der Reaktionspartner erhält man dabei Gemische mit verschiedenen Anteilen an mono- und polyfunktionellen Methacrylsäureestern, bei deren Polymerisation mit *AIBN* mehr oder weniger stark vernetzte Gele resultieren.

Schema 2



Phasentransferreaktionen

Die katalytische Aktivität der niedermolekularen und der trägergebundenen „Saccharose-Krackenmoleküle“ wird vom Ethoxylierungsgrad, also der „Fangarmlänge“, beeinflusst. Produkte mit einem Ethoxylierungsgrad von $n = 3$ (Produkt **Ia** und **IIa**) zeigen bereits eine starke katalytische Wirkung, die bis zu $n = 11$ (Produkt **Id** und **IId**) noch etwas ansteigt. Bei weiterer Verlängerung der Polyethylenglykol-Reste bis $n = 15$ (**Ie**, **IIe**) tritt keine signifikante Steigerung der katalytischen Wirksamkeit mehr auf (vgl. Tab. 1). Die folgenden Versuche wurden daher mit **Ie** und **IIe** als Phasentransferkatalysatoren durchgeführt.

Tabelle 1. *Katalytische Wirksamkeit von niedermolekularen und trägergebundenen Saccharose-Ethylenoxid-Addukten mit verschiedenen hohen Ethoxylierungsgraden bei fest/flüssig-PT-Reaktionen*

Katalysator	Umsatz (%) nach				
	1 h	2 h	4 h	8 h	24 h
a) $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br} + \text{KCl} \rightarrow n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Cl} + \text{KBr}$					
Ia	2	4	9	18	40
Ib	2	5	7	13	39
Ic	4	7	13	29	53
Id	4	8	15	29	59
Ie	6	10	17	33	61
IIa	1	3	5	8	20
IIb	2	4	6	10	26
IIc	2	4	7	12	30
IId	3	5	8	16	43
IIe	3	5	10	18	49
b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br} + \text{KOAc} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OAc} + \text{KBr}$					
Ia	41	65	87	98	
Ib	47	69	89	99	
Ic	50	73	90	99	
Id	54	77	95	100	
Ie	60	78	95	100	
IIa	17	34	53	94	100
IIb	25	44	71	96	100
IIc	30	48	76	98	100
IId	35	56	88	100	
IIe	37	57	88	100	

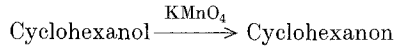
Die Tabellen 2a—e zeigen die katalytische Wirksamkeit von **Ie** und **IIe** bei einigen fest/flüssig-Phasentransferreaktionen im Vergleich zu *PEG* und *DB18K6*. Zur Kontrolle haben wir die analogen Reaktionen ohne Katalysatorzusatz unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt (Tab. 3). Die Ergebnisse zeigen, daß die Saccharose-Ethylenoxid-Addukte bei fest/flüssig-Phasentransferreaktionen starke katalytische Wirkung aufweisen, die mit der von *DB18K6* vergleichbar ist. Einige Reaktionen verlaufen in Gegenwart von **Ie** sogar wesentlich schneller als mit dem Kronenether, beispielsweise die Umsetzung von Kaliumjodid mit *n*-Octylbromid, die *Williamson*-Synthese von *n*-Octylphenylether und die Oxidationen von Cyclohexanol und Octanol-2 mit Kaliumpermanganat. Bei der Dichlorcarben-Addition an Cyclohexen tritt sofort nach Zugabe von **Ie** oder *DB18K6* eine lebhafte Reaktion unter Erwärmung ein und nach wenigen Minuten Reaktionszeit ist

Tabelle 2. Vergleich der Wirksamkeit von **Ie**, **Ile**, PEG und DB18K6 als Katalysatoren bei fest/flüssig-PT-Reaktionen

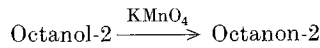
KX	Katalysator	T/°C	Umsatz (%) nach				
			1 h	2 h	4 h	8 h	24 h
a) $C_6H_5CH_2Br + KX \rightarrow C_6H_5CH_2X + KBr$							
KOAc	Ie	20	60	78	95	100	
	Ile		37	57	88	100	
	PEG		47	68	88	98	
	DB18K6		72	88	100		
KCN	Ie	20	22	69	99	100	
	Ile		18	24	33	61	99
	PEG		18	34	48	87	
	DB18K6		23	59	79	100	
KI	Ie	20	24	34	47	58	67
	Ile		25	30	43	55	63
	PEG		22	34	46	54	64
	DB18K6		14	22	47	59	68
KCl	Ie	83	56	71	75	80	87
	Ile		4	9	16	22	48
	PEG		46	58	67	76	79
	DB18K6		51	66	73	76	80
b) $n-C_8H_{17}Br + KX \rightarrow n-C_8H_{17}X + KBr$							
KOAc	Ie	83	53	75	95	100	
	Ile		25	49	66	92	100
	PEG		38	66	87	98	
	DB18K6		68	85	98	100	
KCN	Ie	83	33	54	83	100	
	Ile		14	21	39	70	100
	PEG		9	16	33	63	
	DB18K6		55	77	95	100	
KCl	Ie	83	6	10	17	36	62
	Ile		3	5	10	18	49
	PEG		5	8	14	25	61
	DB18K6		12	21	27	37	62
KI	Ie	110	59	82	98	100	
	Ile		14	21	45	78	96
	PEG		45	62	76	90	97
	DB18K6		12	22	37	58	78

Tabelle 2 (Fortsetzung)

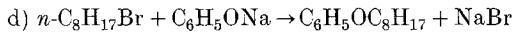
Katalysator	$T/^\circ\text{C}$	Umsatz (%) nach				
		1 h	2 h	4 h	8 h	24 h

c) KMnO_4 Oxidation von Alkoholen

Ie	20	19	33	54	88	100
He		10	14	36	76	98
PEG		8	15	26	78	96
DB18K6		0	2	3	4	6



Ie	20	1	3	7	32	94
He		7	12	23	46	87
PEG		2	4	7	37	97
DB18K6		1	2	6	8	12



Ie	110	57	83	96	100	
He		66	84	93	100	
PEG		23	39	62	82	100
DB18K6		5	8	16	31	51

Katalysator	$T/^\circ\text{C}$	Umsatz (%) nach			
		5 min	30 min	75 min	120 min

e) Dichlorcarben-Addition an Cyclohexen

Ie	*	100			
He	20	6	20	58	77
PEG	20	8	55	90	100
DB18K6	*	100			

* Sofort nach Katalysatorzugabe lebhafte Reaktion, Erwärmung auf etwa 50–60 °C.

Tabelle 3. *Fest/flüssig-Phasentransferreaktionen ohne Katalysatorzusatz*

Reagens	Substrat	Lösungsmittel	$T/^\circ\text{C}$	Umsatz (%) nach 8 h
KOAc	Benzylbromid	Acetonitril	20	29
KCN	Benzylbromid	Acetonitril	20	31
KCl	Benzylbromid	Acetonitril	83	19
KI	Benzylbromid	Toluol	20	13
KOAc	<i>n</i> -Octylbromid	Acetonitril	83	61
KCN	<i>n</i> -Octylbromid	Acetonitril	83	14
KCl	<i>n</i> -Octylbromid	Acetonitril	83	6
KI	<i>n</i> -Octylbromid	Toluol	110	5
C ₆ H ₅ ONa	<i>n</i> -Octylbromid	Toluol	110	6
KMnO ₄	Cyclohexanol	Toluol	20	2
KMnO ₄	Octanol-2	Toluol	20	3

gaschromatographisch der quantitative Umsatz von Cyclohexen nachweisbar. Mit *PEG* als Katalysator verläuft diese Reaktion wesentlich langsamer. Auch mit dem trägergebundenen Saccharose-Ethylenoxid-Addukt (**IIe**) war eine starke Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen.

Verglichen mit den entsprechenden niedermolekularen Saccharose-Krackenmolekülen zeigen die trägergebundenen zum Teil eine geringere katalytische Aktivität; beispielsweise wird bei der Umsetzung von *n*-Octylbromid mit Kaliumacetat in Gegenwart von **IIe** nach 4 h nur ein etwa 66%iger Umsatz erreicht, während mit **Ie** nach derselben Reaktionszeit bereits etwa 95% umgesetzt sind. Ebenso verläuft die Dichlorcarben-Addition mit **IIe** als Katalysator langsamer als mit **Ie**. Dagegen findet man mit **IIe** bei der Oxidation von Cyclohexanol und Octanol-2 mit Kaliumpermanganat und auch bei der *Williamson*-Synthese von *n*-Octylphenylether die annähernd gleichen Reaktionsgeschwindigkeiten, wie mit dem analogen nicht fixierten Saccharose-Ethylenoxid-Addukt **Ie**.

Die Vergleich zu *DB18K6* bessere Löslichkeit der ethoxylierten Saccharosen ermöglicht auch die Durchführung von fest/flüssig-PT-Reaktionen in verschiedenen Lösungsmitteln. So konnte am Beispiel der Reaktion von Kaliumacetat mit Benzylbromid gezeigt werden, daß **Ie** auch in anderen Lösungsmitteln — z. B. Benzol — gleich gute oder bessere katalytische Wirksamkeit aufweist als *DB18K6* (vgl. Tab. 4).

Den Einfluß der Katalysatormenge auf die Reaktionsgeschwindigkeit zeigt Tabelle 5: bereits mit 0,01 g **Ie** bzw. **IIe** pro 2,5 mmol *n*-Octylbromid bzw. Benzylbromid ist eine reaktionsbeschleunigende

Tabelle 4. *Nucleophile Substitution an Benzylbromid mit Kaliumacetat in verschiedenen Lösungsmitteln (fest/flüssig-PT-Reaktion)*

Lösungsmittel	Katalysator	Umsatz (%) nach				
		1 h	2 h	4 h	8 h	24 h
Benzol	Ie	6	8	12	20	45
	PEG	0	0	0	1	3
	DB18K6	1	1	2	4	5
Ethanol	Ie	20	25	35	52	66
	PEG	18	23	35	52	66
	DB18K6	19	24	35	54	67
Aceton	Ie	70	88	100		
	PEG	28	53	88	100	
	DB18K6	78	92	100		
Tetrahydrofuran	Ie	7	11	18	33	51
	PEG	0	1	2	5	8
	DB18K6	13	24	29	34	38
Dichlormethan	Ie	24	36	46	60	91
	PEG	14	19	25	40	77
	DB18K6	31	45	58	77	95

Tabelle 5. *Katalytische Wirksamkeit von a) Ie, bzw. b) IIe, in Abhängigkeit von der Katalysatormenge bei der nucleophilen Substitution an a) n-Octylbromid, bzw. b) n-Benzylbromid, mit KOAc (fest/flüssig-PT-Reaktion)*

Katalysator- menge (g)	Umsatz (%) nach				
	1 h	2 h	4 h	8 h	24 h
a) Ie /n-Octylbromid					
0,5	57	78	97	100	
0,2	53	75	96	100	
0,1	23	44	78	96	100
0,05	18	35	62	87	100
0,01	16	31	57	80	99
0	10	23	42	65	89
b) IIe /n-Benzylbromid					
0,2	35	56	88	98	100
0,1	25	42	70	95	100
0,05	20	38	63	86	100
0,01	13	22	46	77	96
0	10	16	20	29	46

Tabelle 6. Vergleich der Wirksamkeit von **Ie**, **IIe**, PEG und DB18K6 als Katalysatoren bei flüssig/flüssig-PT-Reaktionen

KX	Katalysator	Umsatz* (%) nach				
		1 h	2 h	4 h	8 h	24 h
a) $C_6H_5CH_2Br + KX \rightarrow C_6H_5CH_2X + KBr$						
KOAc	Ie	56	77	92	94 (6)*	
	IIe	43	52	78	94 (4)	98 (6)
	PEG	21	35	56	80 (9)	
	DB18K6	36	56	78	86 (8)	
KCN	Ie	92	99 (1)			
	IIe	69	92	98 (2)		
	PEG	63	84	93	96 (4)	
	DB18K6	74	88	94	97 (3)	
KCl	Ie	12	23	41	69	75 (21)
	IIe	14	25	42	69	65 (29)
	PEG	6	13	25	38	63 (24)
	DB18K6	11	20	38	56	66 (22)
b) $n-C_8H_{17}Br + KX \rightarrow n-C_8H_{17}X + KBr$						
KOAc	Ie	1	3	7	14	37
	IIe	2	4	7	23	39
	PEG	0	1	2	5	24
	DB18K6	1	2	5	10	31
KCN	Ie	9	17	33	63	92
	IIe	9	16	33	61	86
	PEG	1	2	6	12	25
	DB18K6	6	11	19	34	78
KCl	Ie	3	6	13	21	44
	IIe	4	9	28	40	94
	PEG	1	2	3	5	20
	DB18K6	1	2	3	6	17
KI	Ie	6	13	22	41	90
	IIe	4	9	28	40	94
	PEG	6	13	32	68	95
	DB18K6	6	13	22	46	70

* Werte in Klammer: % Benzylalkohol.

Wirkung zu beobachten, während der Einsatz von mehr als 0,2 g Katalysator keine wesentliche Steigerung mehr bringt.

Auch in flüssig/flüssig-Systemen zeigen die niedermolekularen und trägergebundenen Saccharose-Ethylenoxid-Addukte katalytische Ak-

Tabelle 7. Flüssig/flüssig-PT-Reaktionen ohne Katalysatorzusatz

Reagens	Substrat	$T/^\circ\text{C}$	Umsatz (%) nach 8h
KOAc	Benzylbromid	100	56 (20)
KCN	Benzylbromid	100	63 (5)
KCl	Benzylbromid	100	36 (10)
KOAc	<i>n</i> -Octylbromid	100	4
KCN	<i>n</i> -Octylbromid	100	10
KI	<i>n</i> -Octylbromid	100	7
KCl	<i>n</i> -Octylbromid	100	2

Tabelle 8. Wiederverwendung von **II e** bei einigen PT-Reaktionen

Ansatz Nr.	Reaktionszeit (h)	Umsatz (%)
fest/fl.		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br} + \text{KOAc} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OAc} + \text{KBr}$		
1	7	98
2	7	98
3	7	97
4	7	96
5	7	96
fl./fl.		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br} + \text{KCN} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN} + \text{KBr}$		
1	4	98
2	4	97
3	4	97
4	4	97
5	4	97
fest/fl.		
$\text{Cyclohexanol} \xrightarrow{\text{KMnO}_4} \text{Cyclohexanon}$		
1	24	98
2	24	96
3	24	94
4	24	94
5	24	94

tivität. Wie aus den Tabellen 6a und 6b hervorgeht, wirkt auch hier **I e** gleich gut oder besser als der Kronenether.

Die Reaktionen verlaufen allerdings in flüssig/flüssig-Systemen durchwegs langsamer als in den fest/flüssig-Systemen. Ein weiterer Nachteil ist, daß durch die wäßrige Phase Nebenreaktionen eintreten können; beispielsweise wird Benzylbromid zu Benzylalkohol hydrolysiert, was besonders bei längeren Reaktionszeiten zu einer Verminde-

rung der Ausbeute an gewünschtem Produkt führt. Zum Vergleich sind in Tabelle 7 die Ausbeuten der analogen Reaktionen ohne Katalysatorzusatz angeführt.

Der Vorteil der trägergebundenen Saccharose-Ethylenoxid-Addukte gegenüber den löslichen besteht in ihrer leichten Abtrennbarkeit und in der Möglichkeit der Wiederverwendung. Tabelle 8 zeigt, daß auch nach bis zu fünfmaligem Einsatz desselben Katalysators nahezu kein Verlust der katalytischen Aktivität eintritt.

Diese Beispiele zeigen, daß niedermolekulare und trägergebundenen Saccharose-Ethylenoxid-Addukte mit Vorteil als Zwei- und Dreiphasenkatalysatoren eingesetzt werden können. Im Vergleich zu Kronenethern und den bisher bekannten Krakenmolekülen sind diese Verbindungen wesentlich leichter zugänglich. Bezüglich des Reaktionsmediums ist mit den niedermolekularen „Saccharose-Krakenmolekülen“ wegen ihrer guten Löslichkeit eine größere Variationsbreite gegeben als mit Kronenethern.

Dank

Wir danken der Fa. Ciba-Geigy für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Saccharose (handelsüblicher Kristallzucker) und Toluol wurden ohne Reinigung eingesetzt; *DMSO*, Acetonitril, Benzylbromid, *n*-Octylbromid, Cyclohexanol, Octanol-2 und Cyclohexen wurden durch Destillation gereinigt. Methacrylsäurechlorid wurde aus Methacrylsäure mit Benzoylchlorid¹⁸, Methacrylsäureanhydrid durch Umsetzung von Methacrylsäure mit Thionylchlorid in Gegenwart von Triethylamin hergestellt¹⁹. Pyridin wurde durch Destillation über KOH gereinigt. Die gaschromatographischen Analysen wurden auf dem Gerät 900 (Fa. Perkin-Elmer) durchgeführt. Säulen: 2 M-Stahlsäulen, 2,5% OS 124 auf Chromosorb G, AW-DMCS, 80—100 mesh, 4% Carbowax 20 M auf Chromosorb G, AW-DMCS, 80—100 mesh, 2,5% OV-225 auf Chromosorb G, AW-DMCS, 80—110 mesh.

*Umsetzung von Saccharose mit Ethylenoxid*¹⁷

2 g Na wurden in 50 ml Methanol gelöst und das Methanol abdestilliert. Der Rückstand wurde zu einer Lösung von 17 g Saccharose in 100 ml *DMSO* gegeben und unter Rühren bei 80—90 °C Ethylenoxid eingeleitet. Der Ethoxyierungsgrad wurde auf Grund der Gewichtszunahme während der Reaktion ermittelt. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit einem Kationenaustauscher (DOWEX 50) neutralisiert und das *DMSO* im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, mehrmals mit Aktivkohle bis zur Entfärbung erhitzt und das Wasser im Vakuum abdestilliert. Die letzten Reste Wasser wurden bei 80 °C im Vakuum (0,5 mbar) entfernt.

Umsetzung der Saccharose-Ethylenoxid-Addukte mit Methacrylsäureanhydrid

10 g Saccharose-Ethylenoxid-Addukte wurden in 50 ml Pyridin gelöst, die dreifach molare Menge Methacrylsäureanhydrid zugegeben und 24 h bei Raumtemperatur stengelassen. Dann wurden etwa 30–40 ml des Pyridins im Vakuum abdestilliert und die Rückstände direkt zur Polymerisation eingesetzt.

Umsetzung der Saccharose-Ethylenoxid-Addukte mit Methacrylsäurechlorid

10 g Saccharose-Ethylenoxid-Addukt wurden in 50 ml Pyridin gelöst und auf 0–5 °C abgekühlt. Dann wurde unter Rühren die dreifach molare Menge Methacrylsäurechlorid, gelöst in 10 ml Chloroform, langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei 0–5 °C gerührt und 20 h bei Raumtemperatur stengelassen. Dann wurden etwa 30–40 ml des Pyridins abdestilliert und die Rückstände direkt zur Polymerisation eingesetzt.

Polymerisation

Die in Pyridin gelösten Monomergemische wurden mit 0,5 g *AIBN* versetzt und bei 80 °C polymerisiert. Die erhaltenen Gele wurden zerkleinert und je 1 h mit Wasser, Methanol und Aceton gerührt und bei 60 °C im Vakuum getrocknet.

Fest/flüssig-PT-Reaktionen

Nucleophile Substitutionen an Benzyl- bzw. n-Octylbromid: 2,5 mmol Alkylbromid und 0,2 g Katalysator wurden in 10 ml Acetonitril bzw. Toluol gelöst und mit je 5 mmol KX ($X = CH_3COO, CN, I$) bzw. 20 mmol KCl umgesetzt.

Williamson-Synthese von n-Octylphenylether: 1 mmol *n*-Octylbromid, 4 mmol Natriumphenolat und 0,2 g Katalysator in 10 ml Toluol.

Oxidation von Cyclohexanol bzw. Octanol-2: 3 mmol Alkohol, 15 mmol $KMnO_4$ und 0,2 g Katalysator in 10 ml Toluol.

Dichlorcarben-Addition an Cyclohexen: 5 mmol Cyclohexen wurden in 3 ml $CHCl_3$ gelöst, 32 mmol gepulvertes $NaOH$ und 0,2 g Katalysator zugegeben und gerührt.

Flüssig/flüssig-PT-Reaktionen

2,5 mmol Alkylbromid wurden in 3 ml Toluol gelöst und nach Zugabe von 0,2 g Katalysator mit einer Lösung von 20 mmol KX ($X = CH_3COO, CN, Cl, I$) in 3 ml Wasser versetzt.

Bei allen Versuchen wurden nach bestimmten Zeitabständen abgenommene Proben gaschromatographisch analysiert.

Literatur

- ¹ Sam, D. J., Simmons, H. E., J. Amer. Chem. Soc. **94**, 4024 (1972).
- ² Durst, H. D., Tetrahedron Lett. **1974**, 2421.
- ³ Landini, D., Montanari, F., Pirisi, F. M., J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1974**, 879.
- ⁴ Makosza, M., Ludwikow, M., Angew. Chem. **86**, 744 (1974).
- ⁵ Liotta, C. L., Harries, H. P., J. Amer. Chem. Soc. **96**, 2250 (1974).

- ⁶ *Sepp, D. T., Scherer, K. V., Weber, W. P.*, Tetrahedron Lett. **1974**, 2983.
- ⁷ *Fornasier, R., Montanari, F.*, Tetrahedron Lett., 1381 (1976).
- ⁸ *Vögtle, F., Weber, E.*, Angew. Chem. **86**, 896 (1974).
- ⁹ *Regen, S. L.*, J. Org. Chem. **42**, 875 (1977).
- ¹⁰ *Tundo, P.*, Synthesis **1978**, 315.
- ¹¹ *Cinquini, M., Colonna, S., Molinari, H., Montanari, F., Tundo, P.*, J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1976**, 394.
- ¹² *Tomoi, M., Kihara, K., Kakiuchi, H.*, Tetrahedron Lett. **1978**, 3485.
- ¹³ *Yanagida, S., Takahashi, K., Okahara, M.*, J. Org. Chem. **44**, 1099 (1979).
- ¹⁴ *Regen, S. L., Heh, J. C. K., McLick, J.*, J. Org. Chem. **44**, 1961 (1979).
- ¹⁵ *Yamazaki, N., Hiro, A., Nakahama, S.*, J. Macromol. Sci. **A 13**, 321 (1979).
- ¹⁶ *Lehmkuhl, H., Rabet, F., Hauschild, K.*, Synthesis **1977**, 184.
- ¹⁷ *Gerhardt, W.*, J. prakt. Chem. **29**, 300 (1965).
- ¹⁸ *Stempel, G. H., Cross, R. O., Marialla, R. P.*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2299 (1950).
- ¹⁹ *Brotherton, T. K., Smith, J., Lynn, J. W.*, J. Org. Chem. **26**, 1283 (1961).