

## **Hydrophile Polymergele mit reaktiven Gruppen, 1. Mitt.: Herstellung und Polymerisation von Glucose- und Saccharosemethacrylaten**

**Heinrich Gruber**

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

*(Eingegangen 12. Mai 1980, Angenommen 2. Juli 1980)*

### *Hydrophilic Reactive Polymer Gels, Part I: Synthesis and Polymerisation of Glucose- and Sucrosemethacrylates*

The synthesis of new hydrophilic polymer carriers on the basis of glucose- and sucrosemethacrylates is described. The monomer mixtures were prepared by reaction of glucose or sucrose with methacrylic anhydride or methacryloylchloride in pyridine and by transesterification of sucrose with methylmethacrylate. Mixtures of methacrylic esters of glucosides could be obtained by analogous reaction of glucosides with methylmethacrylate. Radical polymerisation of the resulting mixtures of mono- and polyfunctional methacrylic esters of glucose and sucrose yielded crosslinked hydrophilic gels, swellable in water and polar organic solvents. The degree of crosslinking is determined by the ratio of mono- to polyfunctional esters in the monomer mixture, which depends on the molar ratio of reactants in the starting mixture. These neutral reactive carriers are stable to changes in *pH* and to biological degradation.

*(Keywords: Glucose, methacrylic esters; Hydrophilic gels; Polymer carriers; Sucrose, methacrylic esters; Sucrose, transesterification with methylmethacrylate)*

### **Einleitung**

Vernetzte Polymere mit reaktiven Gruppen finden beispielsweise im Zusammenhang mit Problemen der Affinitätschromatographie, der polymeren Reagentien, der polymer gebundenen Katalysatoren sowie der Immobilisierung von Enzymen in steigendem Maß wichtige Anwendungsmöglichkeiten. Speziell die Affinitätschromatographie könnte durch Einsatz chelatbildender Harze neue Lösungswege für dringende Umweltschutz- und Recycling-Probleme anbieten. So wird u. a. die Abtrennung von schädlichen Metallionen oder auch die Rück-

gewinnung von wertvollen Elementen aus Abwässern möglich, wenn die chelatbildenden Ankergruppen solcher Harze selektiv genug wirken.

Mit hydrophoben chelatbildenden Harzen auf Basis Styrol/Divinylbenzol<sup>1</sup> werden jedoch ungenügende Austauschgeschwindigkeiten erreicht. Nur wenn die Ankergruppen an hydrophile — in Wasser quellbare — Polymergele gebunden sind, ist eine rasche Beladung des Harzes gewährleistet. Chelatbildende Harze auf Basis von Cellulose<sup>2, 3</sup> und Hydroxyethylmethacrylat-Gelen<sup>4, 5</sup> erfüllen zwar diese Forderung, jedoch ist ihre Kapazität mit max. 1 mmol/g für technische Anwendungen zu gering. Bei der an sich billigen Cellulose kann die vorgegebene Morphologie nicht variiert werden. Hinzu kommt die Empfindlichkeit gegen Abbau im sauren und alkalischen Bereich sowie gegen Mikroorganismen.

Als Basis für neue Typen von hydrophilen, neutralen Polymergelen, die neben genügender Stabilität ausreichende Austauschgeschwindigkeiten erwarten lassen, bieten sich polymerisationsfähige Methacrylsäureester der Glucose und Saccharose an; denn die Kohlenhydrat-Reste sind vielseitig durch Ankergruppen substituierbar, während die freibleibenden Hydroxylgruppen die notwendige Hydrophilie gewährleisten.

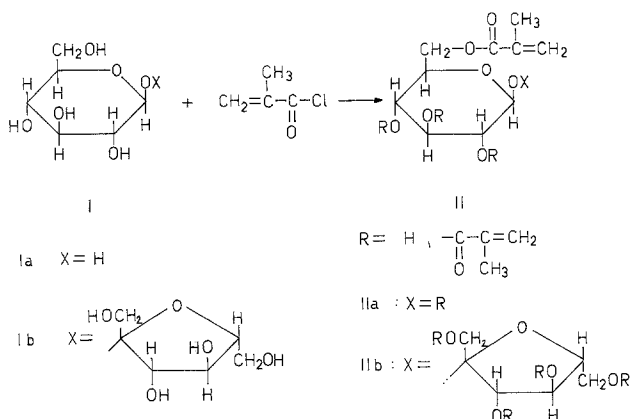
## Ergebnisse und Diskussion

### *Veresterung von Glucose und Saccharose mit Methacrylsäurechlorid und -anhydrid*

Lineare Polymerisate mit Glucose-Resten wurden erstmals von Bird et al.<sup>6, 7</sup> durch Polymerisation von 3-*O*-Methacryloyl-1,2-5,6-diisopropylidenglucose und anschließende Abspaltung der Schutzgruppen erhalten. Ferner sind Acryl- und Methacrylsäureester von anderen partiell geschützten Kohlenhydraten bekannt<sup>8, 9</sup>. Vernetzte Polymere wurden aus Glucosepentamethacrylat, Maltose- und Saccharoseoctamethacrylat hergestellt<sup>10, 11</sup>. Dagegen ist über die partielle Acylierung von Glucose und Saccharose mit geeigneten Methacrylsäurederivaten offenbar nichts bekannt. Aus technischer Sicht interessieren hier vor allem solche Reaktionsbedingungen, unter denen sich Monomergemische mit variierbaren Anteilen an mono- und polyfunktionellen Glucose- bzw. Saccharosemethacrylaten bilden, die ohne Auftrennung direkt für die Herstellung vernetzter Gele eingesetzt werden können.

Die partielle Veresterung von Glucose (I a) und Saccharose (I b) mit Methacrylsäurechlorid oder -anhydrid in Pyridin ergibt je nach dem Molverhältnis der Reaktionspartner Gemische mit verschiedenen An-

## Formelschema 1



teilen an Monoester und höheren Estern (vgl. Formelschema 1). Überraschenderweise entstehen selbst bei einem dreifachen molaren Überschuß an Glucose neben 22% Monoester bereits 1% Diester (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1. Umsetzung von Glucose mit Methacrylsäureanhydrid

Molverhältnis Glucose:Methacryl- säureanhydrid	nicht umges. Glucose	Gew.%				
		Mono-	Di-	Tri- Ester	Tetra-	Penta-
3:1	76,8	22,1	1,1	—	—	—
2:1	60,8	30,1	6,8	2,3	—	—
1:1	47,4	35,6	12,3	4,7	—	—
1:3	9,2	25,9	35,8	24,3	4,8	—
1:5	5,5	13,5	32,6	33,8	14,5	—
1:7	1,1	2,5	2,4	25,5	50,1	18,2

Die höchsten Ausbeuten an Monoester von etwa 35% werden bei einem Molverhältnis der Partner von 1:1 erzielt, wobei noch etwa 15% höhere Ester anfallen. Bemerkenswert ist, daß erst bei einem siebenfachen molaren Überschuß an Methacrylsäureanhydrid praktisch alle Glucose umgesetzt wird. Vergleichbare Ergebnisse wurden auch mit Methacrylsäurechlorid als Acylierungsmittel erhalten. In Analogie zur Acylierung von Glucose mit gesättigten Fettsäureanhydriden und -chloriden<sup>12</sup>, bestätigte sich auch hier der Befund, daß substituierte Glucosen gegen den Angriff von Acylierungsreagentien reaktiver sind als Glucose.

Dieser Trend zeigte sich auch bei den Umsetzungen der Saccharose mit Methylsäurechlorid und -anhydrid (vgl. Tab. 2).

Tabelle 2. *Umsetzung von Saccharose mit Methacrylsäureanhydrid*

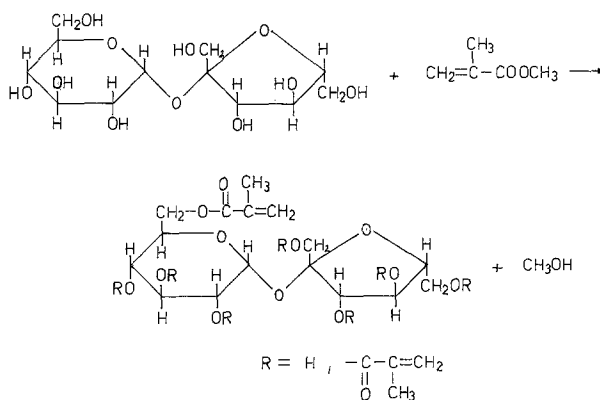
Molverhältnis Saccharose:Methacryl- säureanhydrid	Gew. % nicht umges. Saccharose	Gew. %	
		Mono- Ester	höhere Ester
1:1	47,9	51,5	0,6
1:2	21,3	44,2	34,4
1:3	12,0	40,8	47,2
1:4	4,5	24,1	71,4
1:5	4,5	18,1	77,3

Bei vergleichbaren Molverhältnissen liegen hier die Ausbeuten an Monoester beträchtlich höher.

*Umesterung von Saccharose mit Methylmethacrylat*

Als einfachere Veresterungsmethode bietet sich die Umesterung der Kohlenhydrate, insbesondere der technisch in großen Mengen hergestellten Saccharose, mit Methylmethacrylat an. Bisher ist nur von *Avela et al.*<sup>13</sup> über die Acylierung von Saccharose-Chelaten mit Ethylmethacrylat berichtet worden.

*Formelschema 2*



In Analogie zur Umesterung der Saccharose mit Fettsäuremethylestern<sup>14</sup> wird auch mit Methylmethacrylat (*MMA*) ein Gemisch aus mono- und polyfunktionellen Estern gebildet (vgl. Formelschema 2).

Wir haben zunächst den Einfluß verschiedener Reaktionsparameter, z. B. Molverhältnis und Konzentration der Reaktionspartner, Reaktionszeit und Katalysator auf die Zusammensetzung der Estergemische — die für den Quellungsfaktor der daraus resultierenden Gele entscheidend ist — ermittelt.

Bei der Variation des Molverhältnisses der Reaktionspartner ergaben sich die in Tab. 3 angegebenen Werte.

Tabelle 3. Zusammensetzung von Saccharosemethacrylat-Gemischen bei verschiedenen Molverhältnissen der Reaktionspartner

Molverhältnis Saccharose : <i>MMA</i>	Nicht umges. Saccharose	Gew. % Mono- Ester	höhere Ester
1:1	84,6	15,4	—
1:2	37,3	50,4	12,3
1:3	25,8	46,6	27,6
1:4	21,9	40,0	38,1
1:5	21,2	39,3	39,5
1:6	19,3	39,3	41,4
1:7	19,0	37,0	44,0

Mit zunehmender Menge an eingesetztem *MMA* steigt die Gesamtausbeute an Ester stark an. Neben Monoestern entstehen auch schon bei niedrigen Molverhältnissen erhebliche Mengen höherer Ester. Ab dem Molverhältnis Saccharose zu *MMA* 1:3 nimmt der Monoesteranteil ab und es werden in zunehmendem Maß höhere Ester gebildet. Im Vergleich zur Umesterung mit Fettsäuremethylestern muß bei der Umesterung mit *MMA* zur Einstellung eines bestimmten Verhältnisses von Monoestern zu polyfunktionellen Estern ein größerer Überschuß an Acylierungsmittel eingesetzt werden, da bei der Abdestillation des Methanols aus dem Reaktionsgemisch trotz Kolonne immer etwas Methylmethacrylat mitdestilliert. Daher steht nicht die gesamte ursprünglich eingesetzte Menge an Acylierungsmittel für die Esterbildung zur Verfügung. Verglichen mit der Acylierung von Saccharose mit Methacrylsäurechlorid oder -anhydrid liefert die Umesterung bei gleichem Molverhältnis der Reaktionspartner höhere Monoesterausbeuten. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen einer Untersuchung von *Reinfeld* et al.<sup>15</sup> über die Acylierung von Saccharose mit Fettsäurechloriden, -anhydriden und -methylestern.

Zur Ermittlung der Zeitabhängigkeit der Umesterungsreaktion wurden bei einem Molverhältnis von Saccharose zu *MMA* 1:5 aus dem Reaktionsgemisch zu verschiedenen Zeitpunkten Proben gezogen und

nach Überführung in die Trimethylsilylether gaschromatographisch analysiert (vgl. Abb. 1). Die Hauptmenge an Monoester hat sich bereits nach etwa 2 Stunden gebildet. Ab diesem Zeitpunkt steigt die Menge der höheren Ester stark an während die der Monoester etwas abnimmt. Dieses Ergebnis stimmt mit dem für die Umesterung mit langkettigen Fettsäuremethylestern festgestellten Reaktionsverlauf überein<sup>16</sup>. Der Gehalt an polyfunktionellen Estern in den ersten Reaktionsphasen ist jedoch stark von der Art der verwendeten Reaktions-

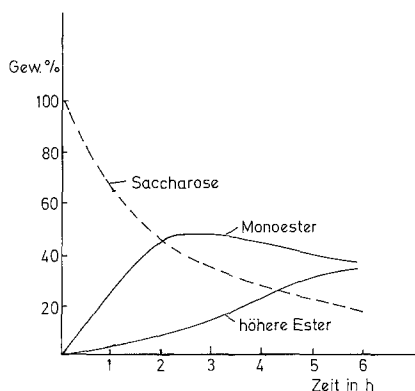


Abb. 1. Zeitabhängigkeit der Umesterung von Saccharose mit Methylmethacrylat

apparatur abhängig, insbesondere von der Geschwindigkeit der Entfernung des Methanols aus dem Reaktionsgemisch. Bei raschem Abdestillieren des Methanols (rascheres Aufheizen, kürzere Kolonne) werden bereits bald nach Reaktionsbeginn auch höhere Ester gebildet. Allerdings wird bei dieser Arbeitsweise dem Reaktionsgemisch sehr viel Methylmethacrylat entzogen, wodurch sich dann insgesamt eine geringere Ausbeute an höheren Estern ergibt als bei langsamem Abdestillieren des Methanols.

Die Konzentration der Reaktionspartner im Reaktionsgemisch hat nur wenig Einfluß auf die endgültige Produktzusammensetzung. Die Standardversuche wurden mit 0,1 mol Saccharose in 150 ml *DMF* durchgeführt. Sowohl bei höheren Konzentrationen als auch bei verdünnten Ansätzen wurden annähernd gleiche Mengen an Endprodukten erhalten. Erst bei einer Konzentration von etwa 0,1 mol Saccharose pro 50 ml *DMF* traten Abweichungen auf, da das Reaktionsgemisch dann auch bei 90 °C nicht mehr homogen wird (vgl. Tab. 4).

Tabelle 4. *Zusammensetzung von Saccharosemethacrylat-Gemischen bei verschiedenen Konzentrationen der Reaktionspartner (Molverhältnis Saccharose zu MMA 1:5)*

mol Saccharose	ml DMF	nicht umges. Saccharose	Gew.% Mono-	höhere Ester
0,1	300	18,1	37,4	44,5
0,1	150	21,2	39,3	39,5
0,1	100	19,7	41,0	39,3
0,1	50	25,5	46,8	27,7

Der Einfluß der Katalysatormenge auf die Zusammensetzung der Estergemische wurde mit Kaliumcarbonat als Katalysator ermittelt (vgl. Tab. 5). Dabei ergab sich, daß die Konzentration auf das Verhältnis Monoester zu höheren Estern nur wenig Einfluß hat. Bei niedrigeren Konzentrationen ist die Gesamtausbeute etwas besser, bei höheren Konzentrationen wird eine raschere Methanolabspaltung beobachtet.

Tabelle 5. *Zusammensetzung von Saccharosemethacrylat-Gemischen bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen (Molverhältnis Saccharose: MMA 1:5; Konzentration: 0,1 mol Saccharose/150 ml DMF; Temperatur: 90 °C; Reaktionszeit: 6 h)*

mol K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> pro mol Saccharose	nicht umges. Saccharose	Gew.% Mono-	höhere- Ester
0,0072	19,1	40,9	40,0
0,0144	20,0	41,2	38,8
0,0362	21,2	39,4	39,4
0,0507	22,6	36,8	40,6
0,072	22,4	37,5	40,1
0,108	23,4	35,4	41,2

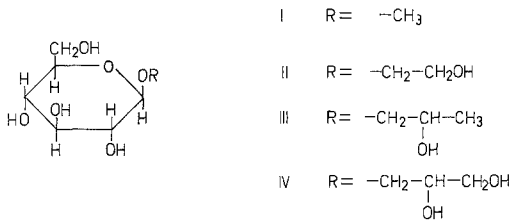
Die Art des verwendeten Katalysators hat wenig Einfluß auf die Zusammensetzung der Estergemische. Mit Natriummethylat, Lithiummethylat oder Natriumcarbonat ergaben sich ähnliche Werte wie mit Kaliumcarbonat. Mit sauren Katalysatoren wie z. B. Schwefelsäure oder Bortrifluorid gelang die Umesterung nicht. Dabei tritt Inversion der Saccharose zu Glucose und Fructose ein, die durch Umesterung weder mit sauren noch mit alkalischen Katalysatoren acyliert werden

können. Dies ist auf die Aldehyd- bzw. Ketogruppe der Monosaccharide zurückzuführen, denn aus Glucosiden konnten unter analogen Reaktionsbedingungen wie bei der Sacchararose polymerisationsfähige Gemische aus Monoestern und polyfunktionellen Estern erhalten werden.

### Umesterung von Glucosiden mit MMA

Als technisch leicht zugängliche Glucoside wurden Methylglucosid (I), Ethylenglykolglucosid (II), Propylenglykolglucosid (III) und Glyceringlucosid (IV) für die Umesterung mit MMA eingesetzt (vgl. Formelschema 3).

#### Formelschema 3



Diese Glucoside werden durch Abbau von Stärke in Gegenwart der entsprechenden Alkohole hergestellt<sup>17</sup> und stellen leicht zugängliche Polyhydroxyverbindungen dar, die als Ausgangsstoffe für die Synthese von hydrophilen Methacrylat-Gelen in Frage kommen. Gegenüber der Saccharose haben sie den Vorteil, daß sie in polaren Lösungsmitteln (*DMF*, *DMSO*) wesentlich besser löslich sind.

Diese Glucoside liefern bei der Umesterung mit MMA in Gegenwart von alkalischen Katalysatoren polymerisationsfähige Estergemische. Saure Katalysatoren bewirken eine Spaltung der Glucoside und sind daher nicht als Umesterungskatalysatoren geeignet.

#### Analyse der Estergemische

Die Zusammensetzung der Glucose- und Saccharose-Estergemische wurde durch gaschromatographische Analyse der Trimethylsilylether ermittelt, die mit Hilfe des üblichen Gemisches aus Trimethylchlorsilan und Hexamethyldisilazan erhalten wurden. Die Trennung der Estergemische wurde mit dem Silikon OV-225 (Fa. Perkin-Elmer) als Stationäre Phase durchgeführt. Trotz der im Einspritzblock notwendigen Temperatur von über 300°C erfolgte überraschenderweise keine Polymerisation der ungesättigten Derivate. Für den Vernetzungsgrad — unabhängig von der Stellung der Methacryloyloxygruppen — ist nur das Verhältnis von mono- und polyfunktionellen Estern relevant; wenn es gelingt, hierfür eine Unterscheidungsöglichkeit zu finden, erübrigt sich die aufwendige Synthese sämtlicher mono- und polyfunktioneller Ester als



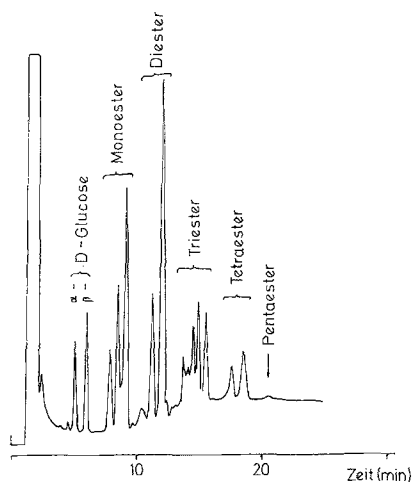


Abb. 2. Gaschromatographische Trennung von Glucosemethacrylaten

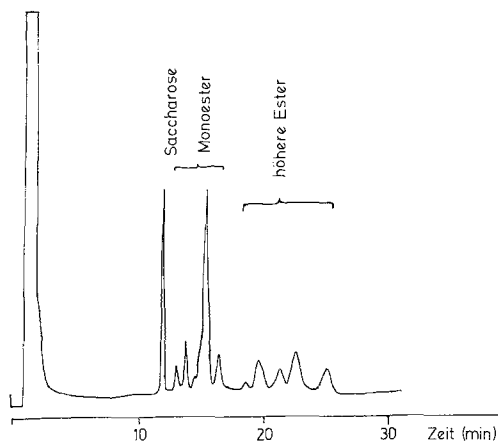


Abb. 3. Gaschromatographische Trennung von Saccharosemethacrylaten

Vergleichssubstanzen. Bei den Glucosederivaten dienten 3-*O*-Methacryloylglucose<sup>18</sup> und Glucosepentamethacrylat<sup>10</sup> als Vergleichssubstanzen. Wie aus Abb. 2 ersichtlich ist, treten zwischen Monoestern und Pentaester drei deutlich voneinander getrennte Peakgruppen auf, die den Di-, Tri-, und Tetraestern zugeordnet wurden. Bei der Saccharose ist eine vollständige Trennung wohl auf Grund der größeren Isomerenzahl nicht mehr möglich. Die im Gaschromatogramm unmittelbar nach der Saccharose folgenden Peaks (vgl. Abb. 3) müssen isomeren Saccharosemonoestern zugeordnet werden, da ein derartiges Estergemisch bei der Polymerisation nur lösliche Polymere liefert. Alle Peaks mit größerer Retentionszeit sind dagegen polyfunktionellen Derivaten zuzuordnen, so daß sich durch Integration der entsprechenden Peakflächen das Verhältnis von Saccharose zu Monoestern zu höheren Estern ergibt.

*Polymerisation der Methacrylsäureester-Gemische*

Die Monomergemische (vgl. Tab. 1 und 2) wurden nach Abdestillieren des Pyridins ohne weitere Aufarbeitung in Ethanol oder Propanol-2 mit Azoisobutyronitril als Initiator polymerisiert, wobei in allen Fällen vernetzte, unlösliche Produkte resultieren. Durch Suspensionspolymerisation lassen sich auch perlförmige Polymere herstellen. Wegen der Hydrophilie des Monomergemisches kann dabei aber nicht in Wasser als dispergierender Phase gearbeitet werden, vielmehr muß eine inverse Suspensionspolymerisation in Lösungsmitteln durchgeführt werden, die mit Wasser nicht mischbar sind, beispielsweise Paraffinöl oder ein Gemisch aus Toulol und Chloroform geeigneter Dichte.

Die in den Monomergemischen vorhandene nicht umgesetzte Glucose bzw. Saccharose wird nach erfolgter Polymerisation durch Extraktion der Gele mit Wasser quantitativ entfernt. Die Gele sind auf Grund der freien Hydroxylgruppen äußerst hydrophil und in Wasser und stark polaren Lösungsmitteln, wie z. B. *DMF* und *DMSO* stark quellbar. Der Quellungsgrad dieser Gele — ausgedrückt durch den Quellfaktor — hängt vom Vernetzungsgrad ab, der durch den Gehalt der Monomergemische an polyfunktionellen Methacrylsäureestern gesteuert werden kann (vgl. Tab. 6).

Tabelle 6. *Quellfaktoren von Glucosemethacrylat- und Saccharosemethacrylat-Gele in Wasser*

Molverhältnis der Ausgangs- stoffe	Gewichtsverhältnis Monoester zu höhere Ester	Quellfaktor <sup>a</sup>	
		Glucose- methacrylat-Gel	Saccharose
1:1 (1,5) <sup>b</sup>	1:0,5	2,9	5,8
1:2 (2,5)	1:0,9	2,7	4,6
1:3 (3,5)	1:2	2,2	3,8

<sup>a</sup> Volumenquellung, bestimmt nach *Heitz et al.*<sup>19</sup>.

<sup>b</sup> Die eingeklammerten Werte gelten für die Ansätze mit Saccharose.

Erwartungsgemäß nimmt der Quellfaktor mit steigendem Gehalt an polyfunktionellen Estern ab. Im Vergleich zu den Glucosemethacrylat-Gele sind die Saccharosemethacrylat-Gele in Wasser stärker quellbar, da sie im Verhältnis zu den Estergruppen mehr freie Hydroxylgruppen enthalten.

Neben der Quellbarkeit in Wasser weisen diese relativ einfach zugänglichen Gele noch einen weiteren Vorteil auf: Alle Bausteine — auch die Vernetzermoleküle — enthalten einen Glucose- bzw. Saccha-

roserest, der z. B. durch chelatbildende Gruppen substituiert werden kann (vgl. 2. Mitt.), so daß Träger mit hohen Kapazitäten gegenüber Metallionen resultieren.

In Analogie zu anderen Polymethacrylsäureestern sind die Glucose- und Saccharosemethacrylate ebenfalls gegen saure und alkalische Hydrolyse im pH-Bereich zwischen 1 und 10 extrem beständig. Auch nach mehr als 1,5 Jahren zeigen die in Wasser gequollenen Gele in offenen Gefäßen keinen nachweisbaren biochemischen Abbau. Damit sind alle wesentlichen Voraussetzungen an ein robustes, hydrophiles Trägermaterial erfüllt, das auch extremen Bedingungen beim mehrfachen Beladen und Regenerieren widersteht.

## Experimenteller Teil

### *Material und Geräte*

D(+)-Glucose wasserfrei (Merck); handelsübliche Saccharose (ohne Trocknung eingesetzt); Pyridin wurde durch Destillation über KOH gereinigt. Methacrylsäurechlorid wurde durch Umhalogenierung von Methacrylsäure mit Benzoylchlorid hergestellt<sup>20</sup>, Methacrylsäureanhydrid durch Umsetzung von Methacrylsäure mit Thionylchlorid in Gegenwart von Triethylamin<sup>21</sup>. 3-O-Methacryloylglucose wurde aus 1,2-5,6-Diisopropylidenglucose und Methacrylsäurechlorid hergestellt<sup>18</sup>, Glucosepentamethacrylat aus Glucose und überschüssigem Methacrylsäureanhydrid<sup>10</sup>.

Die gaschromatographischen Analysen wurden auf dem Gerät 900 der Fa. Perkin-Elmer mit dem Integrator 3380-S von Hewlett-Packard durchgeführt.

GC-Bedingungen: Stahlsäule (Länge 2 m, 1/8"), gefüllt mit 3% OV-225 auf Chromosorb W, AW-DMCS, 80—100 mesh, Temperaturprogramm 150 °C, 8 °C/min bis 260 °C, Temperatur im Einspritzblock und Detektor 320 °C, Trägergas: Stickstoff, Detektor: FID. Die Trimethylsilylether wurden mit einem Gemisch aus Hexamethyldisilazan, Trimethylchlorsilan und Pyridin (2:1:2) hergestellt.

### *Umsetzung von Glucose mit Methacrylsäurechlorid*

9 g (0,05 mol) Glucose wurden in 200 ml Pyridin gelöst, etwas Hydrochinon zugegeben, auf 0—5 °C abgekühlt und unter Rühren die entsprechende Menge Methacrylsäurechlorid langsam zugetropft (Molverhältnisse s. Tab. 1). Das Reaktionsgemisch wurde dann 2 h bei 0—5 °C gerührt und 24 h bei Zimmertemperatur stehengelassen. Das Pyridin wurde im Wasserstrahlvakuum bei etwa 40 °C abdestilliert und der Rückstand direkt zur Polymerisation eingesetzt.

### *Umsetzung von Glucose mit Methacrylsäureanhydrid*

9 g (0,05 mol) Glucose und etwas Hydrochin wurden in 200 ml Pyridin gelöst und die entsprechende Menge Methacrylsäureanhydrid (vgl. Tab. 1) bei Zimmertemperatur zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann noch 2 h auf 50—60 °C erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Wasserstrahlvakuum bei etwa 40 °C abdestilliert und der Rückstand direkt zur Polymerisation verwendet.

*Umsetzung von Saccharose mit Methacrylsäurechlorid und -anhydrid*

8,5 g (0,025 mol) Saccharose wurden in der Wärme in 250 ml Pyridin gelöst und nach Abkühlung analog den mit Glucose beschriebenen Reaktionen umgesetzt.

*Umesterung von Saccharose mit MMA*

Standardversuch zur Ermittlung der Esterzusammensetzung in Abhängigkeit vom Molverhältnis: Die Reaktion wurde in einem 150 ml-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Thermometer und 30 cm-*Vigreux*-Kolonne durchgeführt. 34,2 g (0,1 mol) Saccharose, 0,5 g (0,0036 mol) frisch geglühtes  $K_2CO_3$ , 0,2 g Hydrochinon und die entsprechende Menge *MMA* (s. Tab. 3) wurden in 150 ml wasserfreiem *DMF* suspendiert. Die Apparatur wurde auf etwa 130 mbar evakuiert, das Reaktionsgemisch unter Rühren auf 60 °C erwärmt und 6 h bei dieser Temperatur gehalten. Während dieser Zeit destillierte langsam ein Gemisch aus Methanol, *MMA* und *DMF* über die Kolonne ab. Dann wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt, mit Essigsäure neutralisiert und das *DMF* am Rotavapor abdestilliert. Der Rückstand wurde nach Überführung in die Trimethylsilylether gaschromatographisch untersucht und dann direkt zur Polymerisation eingesetzt.

*Polymerisation in Lösung*

20 g Monomergemisch wurden in 250 ml Ethanol oder Propanol-2 gelöst, die Lösung mit Stickstoff gespült und nach Zusatz von 0,3 g Azoisobutyronitril als Initiator bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels polymerisiert. Das erhaltene unlösliche Polymergel wurde abfiltriert, zweimal mit 200 ml Wasser und einmal mit 200 ml Methanol je 1 h gerührt und nach dem Abfiltrieren bei 60 °C im Vakuum getrocknet.

IR-Spektrum des Glucosemethacrylat-Gels: 3 400  $cm^{-1}$  (O—H), 2 950  $cm^{-1}$  (C—H), 1 740  $cm^{-1}$  (C=O), 1 250  $cm^{-1}$  (C—O), 1 150  $cm^{-1}$  (C—O—C).

*Inverse Suspensionspolymerisation*

50 g des aus der Umesterung erhaltenen Monomergemisches (Ansatz mit dem Molverhältnis Saccharose zu *MMA* 1:5) wurden in einem Gemisch aus 375 ml Toluol und 125 ml Chloroform suspendiert. Nach Zusatz von 0,5 g  $K_2S_2O_8$  wurde unter Rühren bei 80 °C polymerisiert. Je nach der Rührgeschwindigkeit werden Gele mit verschiedener Perlengröße erhalten. Das Gel wurde abfiltriert und zur Abtrennung von nicht umgesetzter Saccharose zweimal mit je 500 ml Wasser gewaschen und im Vakuum bei 60 °C getrocknet.

**Literatur**

- <sup>1</sup> *Hering, R.*, Chelatbildende Ionenaustauscher. Berlin: Akademie-Verlag, 1977.
- <sup>2</sup> *Burba, P., Lieser, K. H.*, Angew. Makromol. Chem. **50**, 151 (1976).
- <sup>3</sup> *Lieser, K. H.*, Pure appl. Chem. **51**, 1503 (1979).
- <sup>4</sup> *Jelínová, M., Pokorný, S., Coupek, J.*, Angew. Makromol. Chem. **52**, 21 (1976).
- <sup>5</sup> *Slovak, Z., Slovakova, S., Smrz, M.*, Analyt. chim. acta. **75**, 127 (1975).
- <sup>6</sup> *Bird, T. P., Black, W. A. P., Dewar, E. T., Rutherford, D.*, Chem. Ind. **1960**, 1331.

- <sup>7</sup> *Black, W. A., Dewar, E. T., Rutherford, D.*, J. Chem. Soc. **1963**, 4433.
- <sup>8</sup> *Bird, T. P., Black, W. A. P., Colquhoun, J. A., Rutherford, D.*, J. Chem. Soc. (C) **1966**, 1913.
- <sup>9</sup> *Haworth, W. N., Gregory, H., Wiggins, L. F.*, J. Chem. Soc. **1946**, 488.
- <sup>10</sup> *Treadway, R. H., Yanovsky, E.*, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1038 (1945).
- <sup>11</sup> *Zief, M.*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1137 (1950).
- <sup>12</sup> *Reinefeld, E., Korn, H. F.*, Die Stärke **20**, 181 (1968).
- <sup>13</sup> *Avela, E., Aspelund, S., Holmbom, B., Melander, B., Jalonen, H., Petonen, C.*, ACS-Symposium-Series **41**, Suchochemistry, S. 62, Amer. Chem. Soc. **1977**.
- <sup>14</sup> *Osipow, L., Snell, F. D., Yoric, W. C., Finchler, A.*, Ind. Eng. Chem. **48**, 1456 (1956).
- <sup>15</sup> *Reinefeld, E., Klaudianos, S.*, Zucker **12**, 330 (1968).
- <sup>16</sup> *Lemieux, R. U., McInnes, A. G.*, Canad. J. Chem. **40**, 2376 (1962).
- <sup>17</sup> *Otey, F. H., Benett, F. L., Zagoren, B. L., Mehlretter, C. L.*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. **4**, 228 (1965).
- <sup>18</sup> *Kimura, S., Imoto, M.*, Makromol. Chem. **50**, 155 (1961).
- <sup>19</sup> *Heitz, W., Platt, K. L.*, Makromol. Chem. **127**, 113 (1969).
- <sup>20</sup> *Stempel, G. H., Cross, R. O., Mariella, R. P.*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2299 (1950).
- <sup>21</sup> *Brotherton, T. K., Smith, J., Lynn, J. W.*, J. Org. Chem. **26**, 1283 (1961).