

**Neuartige Gemini-Tenside aus *O*-acylierten
Hydroxycarbonsäuren
- Synthesen und Tensideigenschaften -**



INAUGURAL-DISSERTATION

Zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

Angefertigt im Fachbereich C, Naturwissenschaften

der bergischen Universität Wuppertal

Von

Rachid Ihizane

aus Marokko

Diese Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20101105-111858-3

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20101105-111858-3>]

Tag der mündlichen Prüfung: 20.08.2010

1. Gutachter: Prof. Dr. H. J. Altenbach

2. Gutachter: Prof. Dr. M. P. Schneider

Diese Arbeit wurde auf Anregung und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. J. Altenbach und Herrn Prof. Dr. M. P. Schneider, denen ich herzlich für Ihre freundliche Unterstützung danke, im Institut für organische Chemie der Bergischen Universität Wuppertal vom November 2006 bis zum Juli 2010, durchgeführt.

Ferner danke ich Herr Andreas Siebert und Frau Ilka Polanz für die Aufnahme von NMR-Spektren und Frau Dipl. Ing. Melanie Dausend für die Aufnahme von hochauflösenden ES^{+/-}-Massenspektren.

Herrn Prof. Dr. W. Reineke danke ich für die Hilfestellungen bei den mikrobiellen Untersuchungen

An dieser Stelle möchte ich allen Kollegen des Arbeitskreises, die zum Gelingen der vorliegenden Dissertation beigetragen haben meinen Dank aussprechen besonders Herr Dr. Bernd Jakob und Herr Dr. Karsten Lange.

*Mit Dank an meine Familie,
die meine Ausbildung stets unterstützte*



Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	7
VERWENDETE ABKÜRZUNGEN	15
SUMMARY	FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.
1. EINLEITUNG	19
1.1 NACHWACHSENDE ROHSTOFFE	20
1.1.1 <i>Nachwachsende Rohstoffe – CO₂-Kreislauf</i>	22
1.1.2 <i>Fette und Öle als nachwachsende Rohstoffe</i>	23
1.1.3 <i>Hydroxycarbonsäuren</i>	24
1.1.4 <i>Tenside</i>	26
1.1.5 <i>Einteilung der Tenside</i>	27
1.1.5.1 Einteilung von Tensiden nach Art und Ladung der hydrophilen Strukturelemente	27
1.1.5.2 Einteilung von Tensiden nach ihren hydrophoben Gruppen.....	30
1.1.5.3 Block-Copolymere.....	30
1.1.6 <i>Tenside auf Basis nachwachsender Rohstoffe</i>	31
1.1.6.1 Fettalkoholpolyglycolether (FAE).....	31
1.1.6.2 Fettalkohol- Fettalkoholethersulfate (FAS, FAES).....	32
1.1.6.3 α -Methylestersulfonate (MES)	33
1.1.6.4 Alkylpolyglykoside (APGs).....	33
1.1.7 <i>Gemini-Tenside</i>	34
1.2 PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN DER TENSIDE	36
1.2.1 <i>Oberflächenspannung und CMC</i>	36
1.2.2 <i>Mizellen</i>	38
1.2.3 <i>Schaumverhalten</i>	39
1.3 MIKROBIOLOGIE.....	40
1.4 <i>O</i> -ACYLIERTE HYDROXYCARBONSÄUREANHYDRIDE.....	41
2. ZIEL DER ARBEIT	43
I. GEMINI-TENSIDE AUF BASIS VON WEINSÄURE	43
3. DURCHFÜHRUNG	45
3.1 GEMINI-TENSIDE AUF BASIS VON WEINSÄURE: <i>O,O'</i> -DIACYLIERTE WEINSÄURE	45
3.1.1 <i>Synthese</i>	46
3.1.2 <i>Tensideigenschaften der O,O'-diacylierten Weinsäuren im Vergleich zu O-acylierten Glykolsäuren</i>	47
3.1.3 <i>Antimikrobielle Eigenschaften</i>	50
3.1.4 <i>Zusammenfassung</i>	52
3.2 SYNTHESE NICHT SYMMETRISCHER <i>O,O'</i> -DIACYLIERTER WEINSÄUREN	53
3.2.1 <i>Synthese mono-geschützter Weinsäuredimethylester</i>	53
3.2.2 <i>Verseifung von monogeschütztem Weinsäuredimethylester</i>	54
3.2.2.1 Charakterisierung von Weinsäuremonobenzylether (30).....	55
3.2.3 <i>Synthese von (L)-Monolauroylweinsäure (32)</i>	56
3.2.3.1 Die Charakterisierung von (L)-Monolauroylweinsäure	57
3.2.4 <i>Acylierung der (L)-Monolauroylweinsäure</i>	58
3.2.5 <i>Tensideigenschaften der unsymmetrisch O,O'-diacylierten Weinsäuren 33-35</i>	58
3.2.6 <i>Mikrobiologische Eigenschaften von 33-35</i>	60
3.2.7 <i>Zusammenfassung</i>	60

3.3	POLYETHYLENGLYKOL MODIFIZIERTE <i>O,O'</i> -DIACYLIERTE WEINSÄURE	62
3.3.1	<i>Umsetzungen von O,O'-diacylierten Weinsäureanhydriden mit Triethylenglykolmonomethylether ..</i>	62
3.3.1.1	Synthese	62
3.3.1.2	Charakterisierung der Kombinationsprodukte aus Triethylenglykol-monomethylether und <i>O,O'</i> -diacylierten Weinsäureanhydriden	64
3.3.1.3	Tensideigenschaften der Verbindungen 36-42.....	66
3.3.1.4	Mikrobiologische Eigenschaften von 36-42.....	68
3.3.1.5	Zusammenfassung.....	68
3.3.2	<i>Nicht ionische Gemini-Tenside auf Basis von Weinsäure.....</i>	70
3.3.2.1	Synthese	70
3.3.2.2	Charakterisierung von (46)	71
3.3.2.3	Tensideigenschaften der nichtionischen Tenside auf Basis von Weinsäure.....	72
3.3.3	<i>Anionische Tenside auf Basis von Weinsäure (als Natriumsulfate).....</i>	73
3.3.3.1	Synthese	73
3.3.3.2	Charakterisierung der Verbindungen 61-65	76
3.3.3.3	Tensideigenschaften der Verbindungen 61-65.....	77
3.3.3.4	Mikrobiologische Eigenschaften von 61-65.....	79
3.3.3.5	Zusammenfassung.....	80
3.3.4	<i>Kationische Tenside auf Basis von Weinsäure.....</i>	80
3.3.4.1	Synthese	80
3.3.4.2	Identifizierung der kationischen Tenside 71-75.....	81
3.3.4.3	Tensideigenschaften der Verbindungen 71-75.....	83
3.3.4.4	Mikrobiologische Eigenschaften von 71-75.....	84
3.3.4.5	Zusammenfassung.....	85
3.4	UMSETZUNGEN DER <i>O</i> -ACYLIERTEN ÄPFEL- UND WEINSÄUREANHYDRIDE MIT BIS-NUKLEOPHILEN	86
3.4.1	<i>Darstellung von Dimer-Tensiden durch Verknüpfung mit Diaminen</i>	86
3.4.1.1	Synthesen	86
3.4.1.2	Tensideigenschaften der Verbindungen 77, 79 und 80.	88
3.4.1.3	Antimikrobielle Eigenschaften von 77, 79 und 80.....	89
3.4.1.4	Synthese von Diimidin zur Strukturaufklärung	89
3.4.1.5	Identifizierung der hergestellte Diimide 78 und 84.....	90
3.4.2	<i>Darstellung von Dimer-Tensiden durch Verknüpfung mit Glykolen.....</i>	91
3.4.2.1	Synthese	91
3.4.2.2	Charakterisierung der Kombinationsprodukte aus Triethylenglykol und <i>O</i> -acylierten Äpfelsäureanhydriden.....	93
3.4.2.3	Charakterisierung der Kombinationsprodukte aus Triethylenglykol-monomethylether und <i>O</i> -acylierten Äpfelsäureanhydriden	94
3.4.2.4	Tensideigenschaften der Verbindungen 86-91 und 93-98.....	96
3.4.2.5	Antimikrobielle Eigenschaften von 86-91 und 92-98	98
3.4.3	<i>Raktionen von O,O'-diacylierten Weinsäureanhydriden mit Polyethylenglykolen.....</i>	99
3.4.3.1	Charakterisierung der Kombinationsprodukte aus Polyethylenglykole und <i>O,O'</i> -diacylierte Weinsäureanhydride	100
3.4.3.2	Tensideigenschaften der Triethanolammoniumsalze von 99-106	102
3.4.3.3	Mikrobiologische Eigenschaften von 99-106.....	103
3.4.4	Zusammenfassung.....	104
4.	DISKUSSION UND AUSBLICK.....	105
5.	EXPERIMENTELLER TEIL.....	109

5.1	VERWENDETE GERÄTE UND REAGENZIEN	109
5.2	ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFTEN	111
5.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von <i>O</i> -acylierten Äpfelsäure-anhydriden (AAV 1)....	111
5.2.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von <i>O,O'</i> - diacylierten Weinsäure-anhydriden (AAV2).....	111
5.2.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von <i>O,O'</i> - diacylierten Weinsäuren (AAV 3).....	111
5.2.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von <i>O</i> -acylierten Glykolsäuren (AAV 4).....	111
5.2.5	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von nichtsymmetrischen <i>O,O'</i> -diacylierten Weinsäuren (AAV 5).....	112
5.2.6	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Kombinationsprodukten aus <i>O,O'</i> -diacylierten Weinsäureanhydriden und Triethylenglykolmonomethylether (AAV 6)	112
5.2.7	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von <i>O,O'</i> -diacylierten Weinsäurediestern (AAV 7)..	112
5.2.8	Allgemeine Arbeitsvorschrift zum Entfernen der Benzyl-Schutzgruppe durch Hydrierung (AAV 8)	113
5.2.9	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Sulfatierung von Diolen (AAV 9).....	113
5.2.10	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 91 bis 95 (AAV 10).....	113
5.2.11	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aminquaternisierung (AAV 11)	114
5.2.12	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Kombinations-produkten aus <i>O</i> - acylierten Äpfelsäureanhydriden und Alkyldiaminen (AAV 12).....	114
5.2.13	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Kombinations-produkten aus <i>O,O'</i> - diacylierten Weinsäureanhydriden und Alkyldiaminen (AAV 13).....	114
5.2.14	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Diimiden (AAV 14).....	114
5.2.15	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Kombinations-produkten aus <i>O</i> - acylierten Äpfelsäureanhydriden und Triethylenglykol (AAV 15).....	115
5.2.16	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Kombinations-produkten aus <i>O</i> -acylierten Äpfelsäureanhydriden und Triethylenglykolmonomethylether (AAV 16)	115
5.2.17	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Kombinations-produkten aus <i>O,O'</i> -diacylierten Weinsäureanhydriden und Triethylenglykol (AAV 17).....	116
5.3	SYNTHESEN	117
5.3.1	Synthese von <i>O</i> -acylierten Äpfelsäureanhydriden und <i>O,O'</i> -diacylierten Weinsäureanhydriden	117
5.3.1.1	Synthese von (<i>S</i>)-2,5-Dioxotetrahydrofuran-3-yl-octanoat (1).....	117
5.3.1.2	Synthese von (<i>S</i>)-2,5-Dioxotetrahydrofuran-3-yl-decanoat (2).....	118
5.3.1.3	Synthese von (<i>S</i>)-2,5-Dioxotetrahydrofuran-3-yl-dodecanoat (3).....	118
5.3.1.4	Synthese von (<i>S</i>)-2,5-Dioxotetrahydrofuran-3-yl-tetradecanoat (4).....	119
5.3.1.5	Synthese von (<i>S</i>)-2,5-Dioxotetrahydrofuran-3-yl-palmitat (5).....	120
5.3.1.6	Synthese von (<i>S</i>)-2,5-Dioxotetrahydrofuran-3-yl-stearat (6).....	120
5.3.1.7	Synthese von (3 <i>R</i> ,4 <i>R</i>)-2,5-Dioxotetrahydrofuran-3,4-diyl-dioctanoat (7).....	121
5.3.1.8	Synthese von (3 <i>R</i> ,4 <i>R</i>)-2,5-Dioxotetrahydrofuran-3,4-diyl-didecanoat (8).....	122
5.3.1.9	Synthese von (3 <i>R</i> ,4 <i>R</i>)-2,5-Dioxotetrahydrofuran-3,4-diyl-didodecanoat (9).....	122
5.3.1.10	Synthese von (3 <i>R</i> ,4 <i>R</i>)-2,5-Dioxotetrahydrofuran-3,4-diyl-ditetradecanoat (10).....	123
5.3.1.11	Synthese von (3 <i>R</i> ,4 <i>R</i>)-2,5-Dioxotetrahydrofuran-3,4-diyl-dipalmitat (11).....	124
5.3.1.12	Synthese von (3 <i>R</i> ,4 <i>R</i>)-2,5-Dioxotetrahydrofuran-3,4-diyl-distearat (12).....	125
5.3.1.13	Synthese von (<i>Z</i>)-((3 <i>R</i> ,4 <i>R</i>)-2,5-Dioxotetrahydrofuran-3,4-diyl)-dioleat (13).....	125
5.3.2	Synthesen von <i>O,O'</i> -acylierten Weinsäuren und <i>O</i> -acylierten Glykolsäuren.	127
5.3.2.1	Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)-2,3-Bis(octanoyloxy)bernsteinsäure (14).....	127
5.3.2.2	Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)-2,3-Bis(decanyloxy)bernsteinsäure (15).....	127
5.3.2.3	Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)-2,3-Bis(dodecanoyloxy)bernsteinsäure (16).....	128
5.3.2.4	Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)-2,3-Bis(tetradecanoyloxy)bernsteinsäure (17).....	129
5.3.2.5	Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)-2,3-Bis(palmitoyloxy)bernsteinsäure (18).....	130
5.3.2.6	Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)-2,3-Bis(stearoyloxy)bernsteinsäure (19).....	131
5.3.2.7	Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)-2,3-Bis(oleoyloxy)bernsteinsäure (20).....	132

5.3.2.8	Synthese von 2-(Octanoyloxy)essigsäure (21).....	133
5.3.2.9	Synthese von 2-(Decanoyloxy)essigsäure (22).....	133
5.3.2.10	Synthese von 2-(Dodecanoyloxy)essigsäure (23).....	134
5.3.2.11	Synthese von 2-(Tetradecanoyloxy)essigsäure (24).....	135
5.3.2.12	Synthese von 2-(Palmitoyloxy)essigsäure (25).....	136
5.3.2.13	Synthese von 2-(Stearoyloxy)essigsäure (26).....	136
5.3.2.14	Synthese von (Z)-2-(Oleoyloxy)essigsäure (27).....	137
5.3.3	<i>Synthese von nichtsymmetrischen O,O'-diacylierten Weinsäuren</i>	138
5.3.3.1	Synthese von (4R,5R)-Dimethyl 2-phenyl-1,3-dioxolane-4,5-dicarboxylat (28).....	138
5.3.3.2	Synthese von (2R,3R)-Dimethyl-2-(benzyloxy)-3-hydroxybernsteinsäureester (29).....	139
5.3.3.3	Synthese von (2R,3R)-2-(Benzyloxy)-3-hydroxybernsteinsäure (30).....	140
5.3.3.4	Synthese von (2R,3R)-2-(Benzyloxy)-3-(dodecanoyloxy)bernsteinsäure (31).....	141
5.3.3.5	Synthese von (2R,3R)-2-(Dodecanoyloxy)-3-hydroxybernsteinsäure (32).....	142
5.3.3.6	Synthese von (2R,3R)-2-(Dodecanoyloxy)-3-(pivaloyloxy)bernsteinsäure (33).....	143
5.3.3.7	Synthese von (2R,3R)-2-(Dodecanoyloxy)-3-(palmitoyloxy)bernsteinsäure (34).....	143
5.3.3.8	Synthese von (2R,3R)-2-(Dodecanoyloxy)-3-(stearoyloxy)bernsteinsäure (35).....	144
5.3.4	<i>Synthese von Kombinationsprodukten aus O,O'-diacylierten Weinsäureanhydriden mit Triethylenglykolmonomethylether</i>	146
5.3.4.1	Synthese von (13S,14R)-13,14-Bis(octanoyloxy)-12-oxo-2,5,8,11-tetraoxapenta-decan-15-säure (36).....	146
5.3.4.2	Synthese von (13S,14R)-13,14-Bis(decanyloxy)-12-oxo-2,5,8,11-tetraoxapenta-decan-15-säure (37).....	147
5.3.4.3	Synthese von (13S,14R)-13,14-Bis(dodecanoyloxy)-12-oxo-2,5,8,11-tetraoxapenta-decan-15-säure (38).....	148
5.3.4.4	Synthese von (13S,14R)-12-Oxo-13,14-bis(tetradecanoyloxy)-2,5,8,11-tetraoxa-pentadecan-15-säure (39).....	149
5.3.4.5	Synthese von (13S,14R)-12-Oxo-13,14-bis(palmitoyloxy)-2,5,8,11-tetraoxapenta-decan-15-säure (40).....	150
5.3.4.6	Synthese von (13S,14R)-12-Oxo-13,14-bis(stearoyloxy)-2,5,8,11-tetraoxapenta-decan-15-säure (41).....	151
5.3.4.7	Synthese von (42).....	152
5.3.5	<i>Synthese von nicht ionischen Tensiden auf Basis von Weinsäure</i>	153
5.3.5.1	Synthese von (2R,3S)-bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl) 2,3-dihydroxy bernsteinsäureester (43).....	153
5.3.5.2	Synthese von (2R,3S)-Bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis(octanoyl-oxy)bernsteinsäureester (44).....	154
5.3.5.3	Synthese von (2R,3S)-Bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis(decanyloxy)bernsteinsäureester (45).....	155
5.3.5.4	Synthese von (2R,3S)-Bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis(dodecan-oyloxy)bernsteinsäureester (46).....	156
5.3.5.5	Synthese von (2R,3S)-Bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis(tetradecan-oyloxy)bernsteinsäureester (47).....	157
5.3.5.6	Synthese von (2R,3S)-Bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis(palmitoyl-oxy)bernsteinsäureester (48).....	158
5.3.5.7	Synthese von (2R,3S)-Bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis(stearoyl-oxy)bernsteinsäureester (49).....	159
5.3.6	<i>Synthese von anionischen Tensiden auf Basis von Weinsäure -Natrium Sulfate</i>	160
5.3.6.1	Synthese von (13R,14S)-1,26-Diphenyl-2,5,8,11,16,19,22,25-octaohexacosane-13,14-diol (50).....	160
5.3.6.2	Synthese von (2R,3S)-Bis(2-(2-(2-(benzyloxy)ethoxy)ethoxy)ethyl) 2,3-bis(decan-oyloxy)bernsteinsäureester (51).....	161
5.3.6.3	Synthese von (2R,3S)-Bis(2-(2-(2-(benzyloxy)ethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis(dodecan-oyloxy)bernsteinsäureester (52).....	162

5.3.6.4	Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)-Bis(2-(2-(2-(benzyloxy)ethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis(tetradecanoyloxy)bernsteinsäureester (53).	163
5.3.6.5	Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)-Bis(2-(2-(2-(benzyloxy)ethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis-(palmitoyloxy)bernsteinsäureester (54).	164
5.3.6.6	Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)-Bis(2-(2-(2-(benzyloxy)ethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis(stearoyl-oxy)bernsteinsäureester (55).	165
5.3.6.7	Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)-Bis(2-(2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis(decanyol-oxy)bernsteinsäureester (56).	166
5.3.6.8	Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)-Bis(2-(2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis(dodecan-oyloxy)bernsteinsäureester (57).	167
5.3.6.9	Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)-Bis(2-(2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis(tetradecan-oyloxy)bernsteinsäureester (58).	168
5.3.6.10	Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)-Bis(2-(2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis(palmit-oyloxy)bernsteinsäureester (59).	169
5.3.6.11	Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)-Bis(2-(2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis(stearoyl-oxy)bernsteinsäureester (60).	170
5.3.6.12	Synthese von Natrium (11 <i>R</i> ,12 <i>S</i>)-11,12-bis(decanyoloxy)-10,13-dioxo-3,6,9,14,17,20-hexaoxadocosane-1,22-diyl-disulfat (61).	171
5.3.6.13	Synthese von Natrium (11 <i>R</i> ,12 <i>S</i>)-11,12-bis(dodecanoyloxy)-10,13-dioxo-3,6,9,14,17,20-hexaoxadocosane-1,22-diyl-disulfat (62).	172
5.3.6.14	Synthese von Natrium (11 <i>R</i> ,12 <i>S</i>)-10,13-dioxo-11,12-bis(tetradecanoyloxy)-3,6,9,14,17,20-hexaoxadocosane-1,22-diyl-disulfat (63).	173
5.3.6.15	Synthese von Natrium (11 <i>R</i> ,12 <i>S</i>)-10,13-dioxo-11,12-bis(palmitoyloxy)-3,6,9,14, 17,20-hexaoxadocosane-1,22-diyl-disulfat (64).	174
5.3.6.16	Synthese von Natrium (11 <i>R</i> ,12 <i>S</i>)-10,13-dioxo-11,12-bis(stearoyloxy)-3,6,9,14, 17,20-hexaoxadocosane-1,22-diyl-disulfat (65).	175
5.3.7	<i>Synthese von kationischen Tensiden auf Basis von Weinsäure</i>	176
5.3.7.1	Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)-1-(2-(Dimethylamino)ethyl)-4-(2-(2-(2-methoxyethoxy) ethoxy)ethyl) 2,3-bis(decanyoloxy)bernsteinsäureester (66).	176
5.3.7.2	Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)-1-(2-(Dimethylamino)ethyl)-4-(2-(2-(2-methoxyethoxy) ethoxy)ethyl)-2,3-bis(dodecanoyloxy)bernsteinsäureester (67).	177
5.3.7.3	Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)-1-(2-(Dimethylamino)ethyl)-4-(2-(2-(2-methoxyethoxy) ethoxy)ethyl)-2,3-bis(tetradecanoyloxy)bernsteinsäureester (68).	178
5.3.7.4	Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)-1-(2-(Dimethylamino)ethyl)-4-(2-(2-(2-methoxyethoxy) ethoxy)ethyl)-2,3-bis(palmitoyloxy)bernsteinsäureester (69).	179
5.3.7.5	Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)-1-(2-(Dimethylamino)ethyl)-4-(2-(2-(2-methoxyethoxy) ethoxy)ethyl)-2,3-bis(stearoyloxy)bernsteinsäureester (70).	180
5.3.7.6	Synthese von (13 <i>S</i> ,14 <i>R</i>)-13,14-Bis(Decanyoloxy)- <i>N,N,N</i> -trimethyl-12,15-dioxo-2,5,8,11,16-pentaoxaoctadecan-18-aminium-iodid (71).	181
5.3.7.7	Synthese von (13 <i>S</i> ,14 <i>R</i>)-13,14-Bis(dodecanoyloxy)- <i>N,N,N</i> -trimethyl-12,15-dioxo-2,5,8,11,16-pentaoxaoctadecan-18-aminium-iodid (72).	182
5.3.7.8	Synthese von (13 <i>S</i> ,14 <i>R</i>)- <i>N,N,N</i> -Trimethyl-12,15-dioxo-13,14-bis(tetradecanoyloxy)-2,5,8,11,16-pentaoxaoctadecan-18-aminium-iodid (73).	183
5.3.7.9	Synthese von (13 <i>S</i> ,14 <i>R</i>)- <i>N,N,N</i> -Trimethyl-12,15-dioxo-13,14-bis(palmitoyloxy)-2,5,8,11,16-pentaoxaoctadecan-18-aminium-iodid (74).	184

5.3.7.10	Synthese von (13 <i>S</i> ,14 <i>R</i>)- <i>N,N,N</i> -Trimethyl-12,15-dioxo-13,14-bis(stearoyloxy)-2,5,8,11,16-pentaoxaoctadecan-18-aminium-iodid (75).	185
5.3.8	<i>Synthese von Kombinationsprodukten aus O-acylierten Äpfelsäure-anhydriden und Alkyldiaminen</i>	186
5.3.8.1	Synthese von (<i>S</i>)-4-(2-((<i>S</i>)-3-Carboxy-2-(dodecanoyloxy)propanamido)ethylamino)-3-(dodecanoyloxy)-4-oxobutansäure (76).	186
5.3.8.2	Synthese von (<i>S</i>)-4-(3-((<i>S</i>)-3-carboxy-2-(dodecanoyloxy)propanamido)propyl-amino)-3-(dodecanoyloxy)-4-oxobutansäure (77).	187
5.3.8.3	Synthese von (<i>S</i>)-1-(3-((<i>S</i>)-3-(dodecanoyloxy)-2,5-dioxopyrrolidin-1-yl)propyl)-2,5-dioxopyrrolidin-3-yl-dodecanoat (78).	188
5.3.8.4	Synthese von (<i>S</i>)-4-(3-((<i>S</i>)-3-carboxy-2-(palmitoyloxy)propanamido)propyl-amino)-4-oxo-3-(palmitoyloxy)butansäure (79).	189
5.3.8.5	Synthese von (<i>S</i>)-4-(3-((<i>S</i>)-3-carboxy-2-(stearoyloxy)propanamido)propylamino)-4-oxo-3-(stearoyloxy)butansäure (80).	190
5.3.8.6	Synthese von (<i>S</i>)-4-(4-((<i>S</i>)-3-Carboxy-2-(dodecanoyloxy)propanamido)butyl-amino)-3-(dodecanoyloxy)-4-oxobutansäure (81).	190
5.3.8.7	Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)-4-(2-((2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)-3-Carboxy-2,3-bis(dodecanoyloxy)-propan-amido)ethylamino)-2,3-bis(dodecanoyloxy)-4-oxobutansäure (82).	191
5.3.8.8	Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)-4-(3-((2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)-3-Carboxy-2,3-bis(dodecanoyloxy)-propan-amido)propylamino)-2,3-bis(dodecanoyloxy)-4-oxobutansäure (83).	192
5.3.8.9	Synthese von 1-((3 <i>R</i> ,4 <i>S</i>)-2,5-Dioxo-3,4-didodecanoyloxypyrrolidin-1-yl)-3-((3 <i>S</i> ,4 <i>R</i>)-2,5-dioxo-3,4-didodecanoyloxypyrrolidin-1-yl)propan (84).	193
5.3.8.10	Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)-4-(4-((2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)-3-Carboxy-2,3-bis(dodecanoyloxy)-propan-amido)butylamino)-2,3-bis(dodecanoyloxy)-4-oxobutansäure (85).	194
5.3.9	<i>Synthese von Kombinationsprodukten aus O-acylierten Äpfelsäuren und Triethylenglykol</i>	196
5.3.9.1	Synthese von (3 <i>S</i> ,16 <i>S</i>)-3,16-Bis(octanoyloxy)-4,15-dioxo-5,8,11,14-tetraoxaocta-decane-1,18-disäure (86).	196
5.3.9.2	Synthese von (3 <i>S</i> ,16 <i>S</i>)-3,16-Bis(decanyloxy)-4,15-dioxo-5,8,11,14-tetraoxaocta-decane-1,18-disäure (87).	197
5.3.9.3	Synthese von (3 <i>S</i> ,16 <i>S</i>)-3,16-Bis(dodecanoyloxy)-4,15-dioxo-5,8,11,14-tetraoxaocta-decane-1,18-disäure (88).	197
5.3.9.4	Synthese von (3 <i>S</i> ,16 <i>S</i>)-4,15-Dioxo-3,16-bis(tetradecanoyloxy)-5,8,11,14-tetraoxa-octadecane-1,18-disäure (89).	198
5.3.9.5	Synthese von (3 <i>S</i> ,16 <i>S</i>)-4,15-Dioxo-3,16-bis(palmitoyloxy)-5,8,11,14-tetraoxa-octadecane-1,18-disäure (90).	199
5.3.9.6	Synthese von (3 <i>S</i> ,16 <i>S</i>)-4,15-Dioxo-3,16-bis(stearoyloxy)-5,8,11,14-tetraoxaocta-decane-1,18-disäure (91).	200
5.3.10	<i>Synthese von Kombinationsprodukten aus O-acylierten Äpfelsäure-anhydriden und Triethylenglykolmonomethylether</i>	201
5.3.10.1	Synthese von (<i>S</i>)-13-(Octanoyloxy)-12-oxo-2,5,8,11-tetraoxapentadecan-15-säure (92).	201
5.3.10.2	Synthese von (<i>S</i>)-13-(Decanoyloxy)-12-oxo-2,5,8,11-tetraoxapentadecan-15-säure (93).	202
5.3.10.3	Synthese von (<i>S</i>)-13-(Dodecanoyloxy)-12-oxo-2,5,8,11-tetraoxapentadecan-15-säure (94).	203
5.3.10.4	Synthese von (<i>S</i>)-12-Oxo-13-(tetradecanoyloxy)-2,5,8,11-tetraoxapentadecan-15-säure (95).	204
5.3.10.5	Synthese von (<i>S</i>)-12-Oxo-13-(palmitoyloxy)-2,5,8,11-tetraoxapentadecan-15-säure (96).	205
5.3.10.6	Synthese von (<i>S</i>)-12-Oxo-13-(stearoyloxy)-2,5,8,11-tetraoxapentadecan-15-säure (97).	206
5.3.10.7	Synthese von (98).	207

5.3.11	Synthese von Kombinationsprodukten aus <i>O,O'</i> -diacylierten Weinsäure-anhydriden mit Triethylenglykol.....	208
5.3.11.1	Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,16 <i>S</i> ,17 <i>R</i>)-2,3,16,17-Tetrakis(octanoyloxy)-4,15-dioxo-5,8,11,14-tetraoxaoctadecane-1,18-disäure (99).	208
5.3.11.2	Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,16 <i>S</i> ,17 <i>R</i>)-2,3,16,17-Tetrakis(decanyloxy)-4,15-dioxo-5,8,11,14-tetraoxaoctadecane-1,18-disäure (100).	209
5.3.11.3	Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,16 <i>S</i> ,17 <i>R</i>)-2,3,16,17-Tetrakis(dodecanoyloxy)-4,15-dioxo-5,8,11,14-tetraoxaoctadecane-1,18-disäure (101).	210
5.3.11.4	Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,16 <i>S</i> ,17 <i>R</i>)-4,15-Dioxo-2,3,16,17-tetrakis(tetradecanoyloxy)-5,8,11,14-tetraoxaoctadecane-1,18-disäure (102).	211
5.3.11.5	Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,16 <i>S</i> ,17 <i>R</i>)-4,15-Dioxo-2,3,16,17-tetrakis(palmitoyloxy)-5,8,11, 14-tetraoxaoctadecane-1,18-disäure (103).	212
5.3.11.6	Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,16 <i>S</i> ,17 <i>R</i>)-4,15-Dioxo-2,3,16,17-tetrakis(stearoyloxy)-5,8,11, 14-tetraoxaoctadecane-1,18-disäure (104).	213
5.3.11.7	Synthese von (105).	214
5.3.11.8	Synthese von (106).	214
LITERATUR		217



Verwendete Abkürzungen

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Abb.	Abbildung
Abs.	absolut
<i>aer.</i>	<i>Aerogenosa</i>
APG	Alkylpolyglykoside
<i>Asp. Niger</i>	<i>Aspergillus niger</i>
Av. MW.	Average Molecularweight
Bn	Benzyl
C ₂₀	Tensideffizienz
<i>Ca. albicans</i>	<i>Candida albicans</i>
CMC	Critical Micellar Concentration
COSY	Coupled Spectroscopy
d	Dublett
Da	Dalton
dd	Dublett von Dublett
DC	Dünnschicht Chromatographie
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DEPT	Distortionless Enhancement of Polarisation Transfer
DIN	Deutsche Industrie Norm
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	N,N-Dimethylformamid
DNA	Desoxyribonukleinsäure
<i>E. coli</i>	<i>Echerichia coli</i>
EO	Ethylenoxyd
ESI	Elektrospray - Ionisation
EU	Europäische Union
FAE	Fettalkoholpolyglykoether
FAES	Fettalkoholpolyglykoethersulfate
FAS	Fettalkoholsulfate
γ	Oberflächenspannung (mN/m)
γ_{CMC}	Oberflächenspannung (mN/m) an der CMC
Gew.	Gewicht

Verwendete Abkürzungen

h	Stunde
Hz	Herz
Kap.	Kapitel
LB-agar	Luria Bertani-agar
m	Multipllett
Max.	Maximum
MES	α -Methylestersulfonate
Mio	Million
<i>M. luteus</i>	<i>Mikrococcus luteus</i>
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OFS	Oberflächenspannung
o.g.	oben genannte
<i>p</i>	para
PEG	Polyethylenglykol
PG	Protectiv Group
PO	Propylenoxid
ppm	Parts per million
Ps.	Pseudomonas
<i>p</i> -TsOH	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure
Rf.	Ratio of Front
RT	Raumtemperatur
<i>S. aureus</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
SDS	Sodium Dodecyl Sulfate
t	Tripllett
Tab.	Tabelle
TEA-Salz	Triethanolammonium-Salz
THF	Tetrahydrofuran
Vgl.	vergleiche
W	Watt

Abstract

This thesis describes the syntheses and characterization of novel surface active derivatives based on renewable resources like fatty acids and hydroxycarboxylic acids such as tartaric- and malic acid. The combination of those compounds leads to *O*-acylated - malic- and tartaric acid anhydrides as starting materials. The aim of this work is, to provide novel so called *Gemini surfactants* based on those starting materials and their unambiguous characterization.

The first part of this work describes the syntheses of *O,O'*-diacylated tartaric acid derivatives in an attempt for use as Gemini surfactants because of their definite structure. Their properties are determined such as critical micellar concentration (cmc), surfactant efficiency (c_{20}), surface tension (γ_{cmc}) and foaming ability and stability. Structure-activity-relationships are highlighted in detail. Also different substituted *O,O'*-diacylated tartaric acid derivatives are investigated to enhance their surface activity.

In order to increase the hydrophilic properties of those above described class of compounds the second part illustrates the insertion (esterification) of ethyleneglycole units, such as triethyleneglycole, into the *O,O'*-diacylated tartaric acid derivatives up to anionic groups like sulfates or kationic systems like quaternary amines. Those attempts provide effective Gemini surfactants with very low cmc's, high or low foaming abilities - according to requirements.

In the third part two anhydride molecules, particularly *O*-acylated tartaric and malic acid anhydrides, are connected by one spacer units like α,ω -alkyldiamines and triethylene glycol. The investigation of the resulting "dimer"-molecules revealed that the desired properties of Gemini surfactants have been limited for those compounds.

Several of the resulting Gemini surfactants show interesting properties such as low CMCs and different foaming ability and stability. For practical use of the above synthesized Gemini surfactants were tested regarding their activities against a series of bacteria, fungi and yeast. Some of them showed promising properties.



1. Einleitung

Die Nutzung von Erdöl seit Anfang des letzten Jahrhunderts trug entscheidend zum Wirtschaftswachstum der Industrieländer bei. Mit steigenden Ölpreisen und zunehmender Verknappung dieser Energie- und Stoffquelle wurde nach neuen Alternativen gesucht. Anfang der achtziger Jahre kam der Begriff „Nachwachsende Rohstoffe“ auf und wurde seitdem immer wieder unter den Aspekten Umweltfreundlichkeit und der Schonung begrenzt vorhandener fossiler Ressourcen benutzt. Rohstoffe aus natürlich vorkommenden Quellen sind Fette, Öle, Stärke und Proteine¹. Mit der EU-Agrarreform von 1992 bekamen die nachwachsenden Rohstoffe in Europa eine größere Bedeutung, denn es ist seitdem möglich, auf stillgelegten Ackerflächen Pflanzen für den „Non-Food-Bereich“ gewinnbringend anzubauen. Dies scheint auch mit Blick auf die Nachhaltigkeit, Umweltverträglichkeit und biologische Abbaubarkeit der erzeugten Produkte erstrebenswert. Während nachwachsende Rohstoffe im Gesamtenergiesektor derzeit nur eine untergeordnete Rolle spielen, besteht im Rohstoffsektor seitens der chemischen Industrie ein großer Nachholbedarf in der Grundlagen- und Anwendungsforschung^{2,3}. Aufgrund des bisher von der Petrochemie bestimmten Preisniveaus sind bislang keine Grundprodukte der chemischen Industrie, sondern lediglich nur höher veredelte Spezialchemikalien aus nachwachsenden Rohstoffen marktfähig. Einige exemplarische Produkte sind Tenside auf Zucker- und Fettsäure- bzw. Fettalkoholbasis⁴, naturfaserverstärkte Verbundwerkstoffe⁵ oder umweltfreundliche Hydraulik- und Schmierstoffe auf Basis pflanzlicher sowie tierischer Öle⁶. Eine zunehmende Bedeutung gewinnt auch das Bioethanol seitens umweltfreundlicher Kraftstoffe.

Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war es, neuartige Tenside und Emulgatoren auf Basis nachwachsender Rohstoffe herzustellen und ihre physiko-chemischen Eigenschaften zu untersuchen. Schlüsselreaktion ist dabei die Umsetzung natürlicher Hydroxycarbonsäuren (Äpfelsäure und Weinsäure) mit Fettsäurechloriden in die entsprechenden *O*-acylierten Hydroxycarbonsäureanhydride. Diese zentralen Bausteine sind ideale Elektrophile, die sich mit einer Vielzahl einfach zugänglicher Nucleophile zu neuen Kombinationsprodukten umsetzen lassen. In nur zwei Reaktionsschritten lassen sich so aus einfach und preiswert zugänglichen natürlichen Rohstoffen Produkte erhalten, die aufgrund ihrer bipolaren Struktur als Tenside oder Emulgatoren fungieren können und daher für den industriellen Einsatz im Nahrungsmittel- und/oder Kosmetikbereich interessant sein sollten.

1.1 Nachwachsende Rohstoffe

Der Begriff „Nachwachsende Rohstoffe“^{7,8} steht für Produkte, die von Pflanzen, Tieren oder anderen Organismen gebildet werden. Im Gegensatz zu fossilen Rohstoffen wie Erdöl, Erdgas oder Kohle werden sie in überschaubaren Zeiträumen ständig nachgebildet.

Motivationen fossile Rohstoffe durch nachwachsende Rohstoffe zu ersetzen, sind unter anderem:

- Die durch die Verbrennung verbundene Emission von CO₂ wird als Hauptursache für den sog. Klimawandel angesehen.
- Durch die Entschwefelung des Öls gelangt gefährliches Schwefeldioxid in die Atmosphäre, zudem werden Flüsse und Seen von den Abwässern der Raffinerien geschädigt.
- Die meisten Bestandteile des Erdöls sind biologisch schlecht abbaubar.
- Die Erdölvorräte sind begrenzt und können nicht erneuert werden. Sie werden also in absehbarer Zeit erschöpft sein.

Gleichzeitig dürfen aber die besonderen Vorteile von Naturprodukten und die sich daraus ergebenden Chancen sowohl für die chemische Industrie als auch für die Landwirtschaft nicht übersehen werden:

- Agrarprodukte sind als nachwachsende Rohstoffe erneuerbar. Im Gegensatz zu fossilen Rohstoffen sind sie daher auch zukünftig verfügbar.
- Ein Kartell der Erzeugerländer ist nicht oder zumindest nicht in einem Maß gegeben wie beim Erdöl, so dass Abhängigkeiten der Industrieländer von einzelnen Rohstofflieferanten entfallen.
- Landwirtschaftliche Produkte sind Rohstoffquellen auch für chemische Prozesse und Folgeprodukte, ohne dass zuvor ein energieintensiver Abbau zu chemischen Grundbausteinen erfolgen muss.
- Endprodukte auf der Basis nachwachsender Rohstoffe sind in der Regel umweltverträglich und finden in zunehmendem Maße Akzeptanz beim Verbraucher.
- Die Nutzung von Agrarprodukten für chemisch-technische Zwecke kann helfen, die Agrarüberschüsse einer traditionell ganz auf die Lebensmittelproduktion ausgerichteten Landwirtschaft abzubauen.

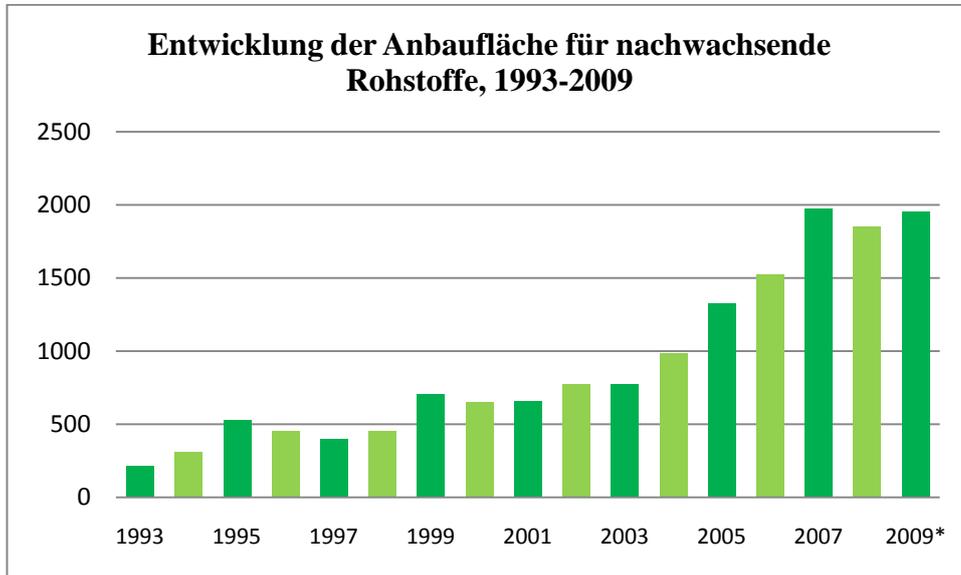
Jährlich werden in Deutschland im industriellen, chemisch-technischen Bereich (chemisch-pharmazeutische Industrie, Papierindustrie, naturfaserverarbeitende Industrie) ca. 2,8 Mio. t nachwachsende Rohstoffe stofflich genutzt. Im Vergleich zu 1991 hat sich der industrielle Einsatz nachwachsender Rohstoffe in Deutschland deutlich erhöht. Dabei machten laut aktueller Schätzungen für das Jahr 2009 Fette und Öle (1,5 Mio. t) und Kohlenhydrate (0,7 Mio. t) den Hauptteil der stofflich genutzten Rohstoffe für technische Anwendungen aus (Abb. 1).

Rohstoff	1991	1998	2005	2007	2008 (vorläufige Schätzung)	2009 (vorläufige Schätzung)
Fette und Öle	900	1.150	1.150	1.450	1.450	1.500
Kohlenhydrate	478	411	620	722	708	700
Sonstige	323	425	356	605	549	600
Insgesamt	1.701	1.986	2.126	2.777	2.707	2.800

Abb. 1 Stoffliche Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen (ohne Holz) in den Jahren 1991-2009 in der chemischen Industrie in Deutschland⁹, Angaben in tausend Tonnen

Nachwachsende Rohstoffe könnten für die Herstellung chemischer Grundstoffe mittel- und langfristig eine wichtige, wenn nicht zentrale Rolle spielen, da aus ihnen eine breite Palette organisch-chemischer Erzeugnisse (Kunststoffe, Fasern, Farben, Wasch- und Reinigungsmittel etc.) herstellbar sind, was derzeit noch zu ca. 90 % auf Basis fossiler Rohstoffe geschieht. Der wirtschaftliche Erfolg der Petrochemie basiert auf einer jahrzehntelangen technischen und wirtschaftlichen Optimierung eines Systems von »stammbaumfähigen« chemischen Substanzen. Verhältnismäßig »schnelle Erfolge« verspricht jedoch die Substitution einzelner petrochemisch basierter Grundstoffe mit existierenden Märkten durch chemisch und nutzungstechnisch »ähnliche« Substanzen auf Basis nachwachsender Rohstoffe. Für eine umfassende Umstellung der heute petrochemisch orientierten organischen Chemie auf stammbaumfähige Substanzen aus nachwachsenden Rohstoffen besteht aber noch erheblicher Forschungsbedarf. Sicher ist, dass mit steigendem Erdölpreis die Nachwachsenden Rohstoffe in der chemischen Industrie immer mehr Anwendung finden. Der Anbau von nachwachsenden Rohstoffen in Deutschland für die stoffliche und energetische Nutzung hat sich in den letzten Jahren von ca. 246.000 ha (1993) auf

etwa 2.000.000 ha (2009, vorläufige Schätzungen) signifikant erhöht, das sind derzeit etwa 17% der Ackerfläche bzw. 12% der landwirtschaftlichen Nutzfläche (Abb. 2).



*vorläufig

Abb. 2 Entwicklung der Anbaufläche für nachwachsende Rohstoffe⁹ von 1993-2009, Angaben in tausend Hektar

1.1.1 Nachwachsende Rohstoffe – CO₂-Kreislauf

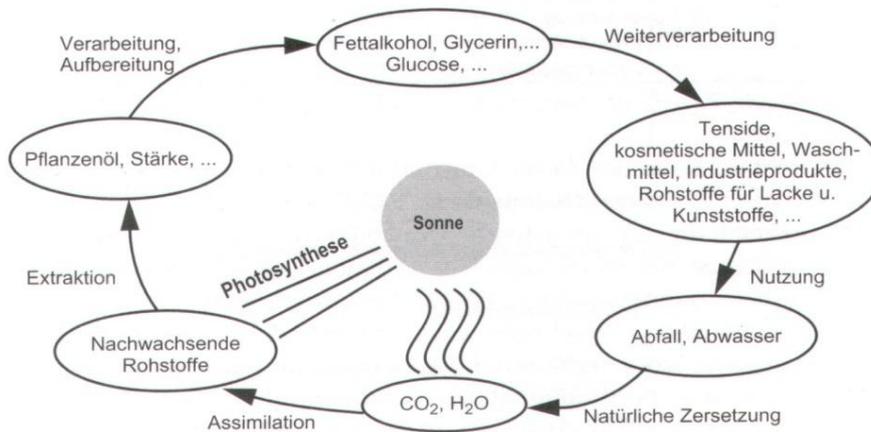


Abb. 3 CO₂-Kreislauf

Durch den Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen kann man - im Vergleich zu Stoffen auf petrochemischer Basis - von einer besseren Umweltverträglichkeit ausgehen. Neben Preis und Leistung ist dies ein wichtiges Kriterium bei der Entwicklung neuer Produkte. Produkte auf der Basis nachwachsender Rohstoffe tragen z.B. durch einen geschlossenen CO₂-Kreislauf weniger zum Treibhauseffekt bei. Pflanzen verbrauchen beim Wachstum genau die Menge Kohlendioxid (CO₂) und Wasser (H₂O), die sie während ihres biologischen Abbaus nach der Anwendung wieder an die Atmosphäre abgeben (Abb. 3).

1.1.2 Fette und Öle als nachwachsende Rohstoffe

Fette und Öle sind größtenteils Triglyceride langkettiger unverzweigter geradzahliger Fettsäuren. Ausnahmen sind Ester von Fettsäuren mit langkettigen Alkoholen, sogenannte Wachsester, die z.B. im Jojobaöl und Walrat vorkommen. Die verschiedenen Fette und Öle unterscheiden sich in ihrer Fettsäurezusammensetzung (Tab. 1).

Tab. 1 Fettsäurezusammensetzungen ausgewellter Fette und Öle¹⁰

Säure	Symbol	Kokosfett	Palmkernöl	Palmöl	Baumwollsamenseil	Schmalz	Talg	Oliveöl	Getreideöl	Erdnussöl	Sonnenblumenöl	Sojaöl	Rapsöl (eruca-arm)	Rapsöl (eruca-reich)
Capril-	8:0	8.0	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Caprin-	10:0	6.5	3.9	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-
Lauryl-	12:0	47.6	50.4	-	0.1	0.1	0.2	-	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-
Myristin-	14:0	17.3	17.3	2.5	1.0	1.4	2.5	0.7	0.5	0.1	0.3	0.4	1.1	-
Palmitin-	16:0	8.5	7.9	40.8	23.6	26.9	22.8	10.3	11.5	13.5	5.9	10.6	5.3	2.7
Stearin-	18:0	2.7	2.3	3.6	2.3	12.6	17.1	2.3	2.2	3.0	4.7	2.4	1.8	0.6
	> 18:0	0.2	0.5	-	0.9	0.6	0.1	0.4	1.0	5.3	1.5	0.8	0.7	3.6
Öl-	18:1	6.4	11.8	45.2	17.6	45.2	45.5	78.1	26.6	39.2	26.4	23.5	54.5	9.6
Linol-	18:2	2.1	2.1	7.9	54.3	9.2	1.7	7.2	58.7	36.2	61.5	51.2	24.4	12.4
Linolen-	18:3	-	-	-	0.6	1.1	0.2	0.6	0.8	0.5	0.4	8.5	10.0	7.3
Eruca-	22:1	-	-	-	0.3	-	-	-	-	0.1	-	-	2.6	59.5
Weltprod. % ^{a)}		2	2	18	?	6	8	2	?	4	9	24	12 ^{b)}	

^{a)} 5% Butter und 8% weitere Öle wie z.B. Rizinus-, Fisch-, Baumwollensamen- und getreideöl

^{b)} Summe der verschiedenen Rapsorten

In der Zusammensetzung der Fette und Öle lassen sich folgende Gruppen unterscheiden: Gesättigte Fettsäuren mittlerer Kettenlänge, wie Laurin- und Myristinsäure, langkettige gesättigte Fettsäuren wie Palmitin- und Stearinsäure und ungesättigte Fettsäuren wie Öl-, Linol- und Linolensäure.

Die Fettsäurezusammensetzungen der einzelnen Fette und Öle ist für ihre Einsatzgebiete entscheidend. Gesättigte Fettsäuren mittlerer Kettenlänge sind eher auf dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel von Bedeutung, während langkettige ungesättigte Fettsäuren durch ihre Doppelbindungen relativ einfach chemisch derivatisiert werden können. Verwendet werden sie in der Lebensmittelindustrie oder polymerisiert als Harze.

1.1.3 Hydroxycarbonsäuren

Hydroxycarbonsäuren sind organische Verbindungen, die eine oder mehrere Carboxylgruppen (-COOH) sowie eine oder mehrere Hydroxylgruppen (-OH) enthalten. Viele Hydroxycarbonsäuren werden fermentativ hergestellt, wie z.B. Milchsäure, (*L*)-Äpfelsäure und Citronensäure, andere wiederum werden aus pflanzlichen Quellen isoliert, wie (*L*)-Weinsäure (Abb. 4).

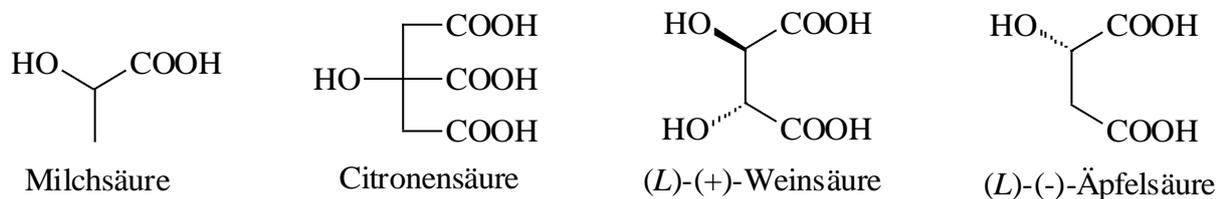


Abb. 4 Beispiele für Hydroxycarbonsäuren

Milchsäure:

Milchsäure kommt als Stoffwechselprodukt in vielen pflanzlichen und tierischen Organismen natürlich vor. Abhängig von Stamm und Kulturbedingungen können Mikroorganismen D-, L- oder DL-Milchsäure produzieren. Besonders reine Milchsäure, wie sie für industrielle Zwecke und als Nahrungsmittelzusatz benötigt wird, erhält man durch Vergärung von Milch oder Molke mit *Lactobacillus casei* und *Lactobacillus bulgaricus*. Milchsäure findet als sogenannte Genußsäure in der Nahrungs- und Genußmittel-Industrie Anwendung. In der Textil-Industrie wird sie zum Avivieren von Seide benutzt. Sie dient als Hilfsmittel für kosmetische Zubereitungen^{11,12} und zum Entkalken und Schwellen von Häuten in der Gerberei. In der

Einleitung

Medizin dient sie als Schleimhautantiseptikum und verdauungsförderndes Mittel bei Kleinkindern.

Citronensäure:

Citronensäure ist zu 6-8% in Zitronen und in kleineren Mengen in Beeren, in der Milch und im Blut vorhanden. Technisch wird Citronensäure jedoch zu >90% durch Fermentation gewonnen. Weltweit werden ca. 550 000 t Citronensäure jährlich erzeugt. Citronensäure ist die mit Abstand am häufigsten verwendete Genußsäure in der Lebensmittel-Industrie (E 330). Sie wird als Säuerungsmittel, Säureregulator (zur pH-Wert Einstellung), zur Geschmacksgebung, als Komplexbildner¹³ und mit Antioxidantien¹⁴ als Synergist verwendet. Einige Triester der Citronensäure werden bei der Herstellung von Kunststoffen als Weichmacher benutzt.

Weinsäure:

Weinsäure tritt in 3 stereoisomeren Formen auf: Die L-(+)-Form (sog. natürliche), die D-(-)-Form und die *meso*-Form. Die L-Form kommt in vielen Pflanzen und Früchten vor, sowohl in freier Form als auch als Kalium-, Calcium- oder Magnesium-Salz, z. B. im Traubensaft teils als freie Weinsäure, teils als Kaliumhydrogentartrat, welches sich als Weinstein zusammen mit Calciumtartrat nach der Gärung des Weins abscheidet. D-Weinsäure, die auch als unnatürliche Weinsäure bezeichnet wird, ist in der Natur sehr selten, sie findet sich z.B. in den Blättern des westafrikan. Baumes *Bauhinia reticulata*. Die Weinsäure schmeckt scharf sauer, ähnlich wie Citronensäure. Sie ist als Puffersubstanz^{15,16} vielfach in kosmetischen Formulierungen enthalten, sie dient auch als Komplexbildner^{17,18}, weil verschiedene Metallionen als Chelate gebunden werden.

Äpfelsäure:

L-(-)-Äpfelsäure findet sich in Äpfeln, Berberitzenbeeren, Quitten, Stachelbeeren, Trauben und Vogelbeeren. Im menschlichen Organismus tritt Äpfelsäure als Zwischenstufe im Citronensäure-Cyclus und bei der Gluconeogenese auf. Optisch aktive Äpfelsäure wird als Stoffwechselprodukt von Pilzen und Bakterien gewonnen. Der eigenartige, typische Geschmack der Äpfelsäure ermöglicht deren Einsatz zur Aromatisierung von verschiedensten pharmazeutischer Zubereitungen. Die Äpfelsäure wird auch als Säuerungsmittel und Säureregulator in der Süßwaren-Industrie eingesetzt und kann mit Antioxidantien synergetisch wirken¹⁹ (E 296).

1.1.4 Tenside

Tenside²⁰ sind grenzflächenaktive Substanzen, die an Ober- oder Grenzflächen Adsorptionsschichten bilden bzw. in Lösungen zu Mizellen, Vesikeln^{21,22}, Monoschichten, Doppelschichten, Liposomen, Mikroemulsionen^{23,24,25} oder lyotropen Mesophasen^{26,27,28,29} aggregieren können.

Prinzipiell bestehen Tenside aus einem hydrophoben und einem hydrophilen Anteil. Das hydrophobe Strukturelement besteht meist aus Kohlenwasserstoffketten, die sowohl aus nachwachsenden Rohstoffen wie z.B. Fettsäuren wie Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure etc., aber auch aus Petrochemikalien stammen können. Alternativ dazu können auch aromatische Kohlenwasserstoffe den hydrophoben Molekülteil bilden wie z.B. bei den Alkylbenzolsulfonaten³⁰. Der hydrophile Anteil besteht bei anionischen Tensiden meist aus Carboxylaten³¹ ($-\text{COO}^-$), Sulfaten³² ($-\text{OSO}_3^-$) oder Sulfonaten³³ ($-\text{SO}_3^-$). Bei kationischen Tensiden bilden z. B. Ammoniumsalze^{34,35} den hydrophilen Teil, bei nicht ionischen Tensiden vielfach Polyethylenglykole, Alditole oder Kohlenhydrate^{36,37,38} (acylierte Zucker) (Abb. 5).

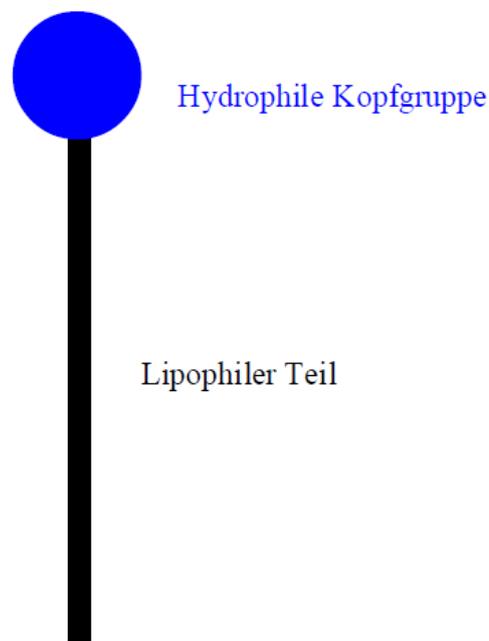


Abb. 5 Aufbau eines Tensidmoleküls

1.1.5 Einteilung der Tenside³⁹

1.1.5.1 Einteilung von Tensiden nach Art und Ladung der hydrophilen Strukturelemente

Anionische Tenside

Anionische Tenside stellen mit ca. 65-70% Marktanteil die größte Gruppe dar. Wichtigste Beispiele für anionische Tenside sind Seifen, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Estersulfonate, Alkylarylsulfonate (besonders Alkylbenzolsulfonate und -phosphate), Alkylsulfate, Ethersulfate und Fettalkoholsulfate.

Die hydrophile Gruppe ist meist eine Carboxylat-, Sulfonat-, oder Sulfatgruppe mit Gegenionen wie Natrium-, Kalium-, Triethaloammonium-, oder Ammonium-Ionen (Tab. 2).

Tab. 2 Beispiele für Bestandteile anionischer Tenside

Hydrophob	Hydrophil	Gegenion	Beispiele
Alkyl-, Alkylaryl-	-COO ⁻	Na ⁺	Carboxylate
Alkyl-, Alkylaryl-	-SO ₃ ⁻	Na ⁺	Sulfonate
Alkyl-, Alkylaryl-	-OSO ₃ ⁻	Na ⁺	Sulfate

Carboxylate werden durch Verseifung natürlicher Fette gewonnen. Sie bilden mit Erdalkali-Ionen schwerlösliche, nicht schäumende Kalkseifen, was bei vielen Anwendungen, zum Beispiel bei der Textilwäsche, von Nachteil ist. Weniger empfindlich gegenüber Erdalkali-Ionen sind Kondensationsprodukte aus Fettsäuren und Aminosäuren, z.B. Sarkoside, die als Netz- und Kalkseifen-Dispergiermittel eingesetzt werden.

Kationische Tenside

Kationische Tenside werden insbesondere als Co-Tenside in Wasch- und Hygienemitteln eingesetzt. Sie spielen auch eine wichtige Rolle bei der sog. Gentransfektion, wo z.B. Komplexe mit DNA ausgebildet werden. Die ersten Arbeiten in diesem Feld wurden von Felgner⁴⁰ durchgeführt. Diese besonderen Komplexe sind normalerweise bekannt als Lipoplexe, und werden benutzt, um z.B. genetische Materialien in die Zelle einzubringen, gefolgt von DNA Expression. Kationische Gemini Tenside auf Basis von Weinsäure und Lysin wurden bereits 2002 in diesem Zusammenhang hergestellt und untersucht⁷¹.

Zu den kationischen Tensiden gehören grenzflächenaktive Verbindungen, deren hydrophile Gruppen quarternäre Ammoniumionen ($-\text{NR}_3^+$) oder Phosphoniumionen ($-\text{PR}_3^+$) enthalten. Gegenionen sind meist Chlorid oder Acetat. Beispiele sind Tetraalkylammonium-Verbindungen wie *N,N*-Dialkylimidazoline und *N*-Alkyl-Pyridiniumsalze (Tab. 3).

Tab. 3 Beispiele für Bestandteile kationischer Tenside

Hydrophob	Hydrophil	Gegenion	Beispiele
Alkyl-, Alkylaryl-	$-\text{NH}_3^+$	Cl^-	Ammoniumsalze
Alkyl-, Alkylaryl-	$-\text{NR}_3^+$	Cl^-	Quartäre Ammonium- Verbindungen

Die besonderen Eigenschaften kationischer Tenside resultieren aus der positiven Ladung des hydrophilen Teils, die ihnen ein besonders großes Aufziehvermögen auf Materialien mit negativer Grenzflächenspannung oder anionischen Molekülgruppen ermöglicht. Sie wirken daher hydrophobierend, weichmachend, antistatisch, korrosionsschützend und eiweißfällend. Viele haben antibakterielle Eigenschaften. Sie werden als Microbiozide, Herbizide, Korrosionsinhibitoren, Oxidationsinhibitoren, Hydrophobierungsmittel, Textilweichmacher, Flotationshilfsmitteln und Dispergiermittel eingesetzt.

Kationische Tenside besitzen technisch eine eher geringere Bedeutung. Insgesamt liegt ihr Marktanteil bei ca. 5%.

Nichtionische Tenside (Nichtionogene Tenside)

Diese Tensidklasse dissoziiert nicht in wässrigen Lösungen. Nichtionische Tenside bestehen in der Regel aus Alkyl- oder Alkylarylresten als hydrophobe Gruppe sowie aus Polyethoxylaten oder Alditolen, die den hydrophilen Teil bilden (Tab. 4).

Tab. 4 Beispiele für Bestandteile nichtionische Tenside

Hydrophob	Hydrophil	Beispiele
Alkyloxy-, Alkylaryloxy-	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$	Ethoxylate
Alkylamino-	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$	Ethoxylate
Acyloxy-	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$	Ethoxylate
Acylamino-	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$	Ethoxylate
Acyl-	Zuckerrest	Zuckerster
Alkyl	Zuckerrest	Alkylpolyglykoside

Die Wasserlöslichkeit und Grenzflächenaktivität kommt durch die Hydratisierung der Sauerstofffunktionen in den Polyethergruppierungen über Wasserstoffbrücken zustande. Die Löslichkeit in Wasser steigt mit steigendem Ethoxyierungsgrad an, während die Löslichkeit in Ölen abnimmt. Nichtionische Tenside sind weitaus weniger härteempfindlich als anionische Tenside und schäumen auch weniger. Aufgrund dieser Eigenschaften gewinnen nichtionische Tenside gegenüber anionischen Tensiden zunehmend an Bedeutung. Sie besitzen gegenwärtig ca. 25% Marktanteil, mit steigender Tendenz.

Technisch wichtige nichtionische Tenside sind ethoxylierte Fettalkohole und Alkylpolyglykoside. Darüber hinaus gibt es auch Kondensationsprodukte von ethoxylierten Fettalkoholen mit Zuckern, z.B. Tween, Span usw.... Die ethoxylierten Fettalkohole werden in vielen Reinigern und flüssigen Waschmitteln eingesetzt. Die Tenside auf Zuckerbasis (Alkylpolyglykoside) werden erst seit einigen Jahren in Kosmetika und einigen Flüssigwaschmitteln verwendet.

Amphotenside (Zwitterionische Tenside)

Sie enthalten gleichzeitig anionische und kationische hydrophile Gruppen, z.B. Carboxylat ($-\text{COO}^-$) und quaternäre Ammonium-Gruppe (R_4N^+).

1.1.5.2 Einteilung von Tensiden nach ihren hydrophoben Gruppen

Kohlenwasserstoff-Tenside

Hierbei wird je nach Konstitution der Kohlenwasserstoffkette und nach Stellung der hydrophilen Gruppe unterschieden (Tab. 5).

Tab. 5 Beispiele für Kohlenwasserstoff-Tenside

<i>N</i> -Alkyltenside	verzweigte Alkyltenside	ungesättigte Alkyltenside
substituierte Alkyltenside	mehrkettige Alkyltenside	aromatische Tenside

Sie besitzen unterschiedlichste Eigenschaften, wobei die Verbindungen mit kürzeren C-Ketten gut wasserlöslich und Tenside mit sehr langen C-Ketten schlecht wasserlöslich sind. Aus diesem Grund werden in der Regel Kohlenwasserstoffketten mit 8 bis 22 C-Atomen verwendet.

Silicontenside

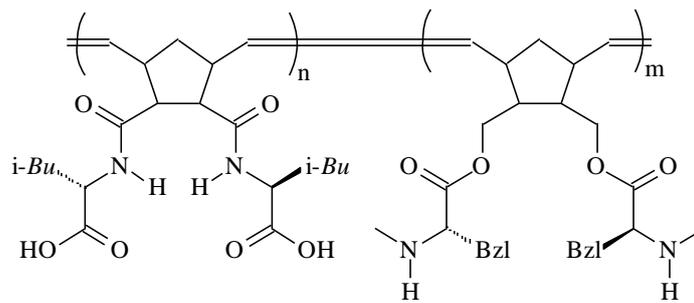
Diese besitzen als hydrophobe Gruppe Siloxanketten $[-\text{Si}(\text{Me})_2\text{-O}]_n-$, wobei $n \geq 1$ ist.

Silicontenside sind sehr temperaturstabil. Sie besitzen jedoch eine hohe Hydrolyseempfindlichkeit, die aber mit steigender Kettenlänge n abnimmt.

1.1.5.3 Block-Copolymere⁴¹

Bei diesen Tensiden sind die hydrophoben Gruppen aus verschiedenen Blöcken hergestellt (Abb. 6).

Durch die Vielzahl der Kombinationsmöglichkeiten können sehr viele verschiedene Block-Copolymere mit unterschiedlichsten Tensideigenschaften synthetisiert werden. Hierbei werden Blöcke mit hydrophilen und Blöcke mit hydrophoben Eigenschaften kombiniert.



Lit. 41

Abb. 6 Beispiel für Block-Copolymere

1.1.6 Tenside auf Basis nachwachsender Rohstoffe

Die Natur und in diesem Zusammenhang die Landwirtschaft, produziert in großen Mengen nutzbare nachwachsende Rohstoffe in Form von Fetten und Ölen, pflanzlichen Proteinen und Kohlenhydraten. Hieraus können chemische Grundstoffe erhalten werden wie Fettsäuren, Glycerin, Aminosäuren, Mono- und Disaccharide. Durch geeignete Kombination lassen sich hiermit oberflächenaktiven Produkte herstellen, die auch einfach biologisch abbaubar sein sollten.

Zahlreiche Arbeitsgruppen und industrielle Firmen haben bereits entsprechende Kombinationsprodukte, wie z.B. Mono- und Diglyceride^{42,43,44,45}, *N*-acylierte Aminosäuren, Proteinhydrolysate^{46,47,48,49} und Zuckerester^{50,51,52,53} hergestellt und untersucht.

Die bekanntesten Beispiele für großtechnisch hergestellte Tenside sind Fettalkoholpolyglycolether^{54,55} (FAE), Fettalkoholsulfate⁵⁶ (FAES, FAS), α -Methylestersulfonate⁵⁷ (MES), und Alkylpolyglykoside (APGs).

1.1.6.1 Fettalkoholpolyglycolether (FAE)

Bei der Umsetzung von Fettalkoholen mit Ethylenoxid oder Propylenoxid werden intermediär Hydroxyalkylether gebildet, die mit weiteren Ethylenoxid-Molekülen zu Polyglycolethern reagieren. Die Reaktion erfolgt nach einem S_N2-Mechanismus und wird gewöhnlich bei 150-180°C und Drücken von 2-5 bar durchgeführt.

Als Katalysatoren kommen in erster Linie Basen wie z.B. NaOCH₃ (Natriummethanolat) in Betracht (Abb. 7).

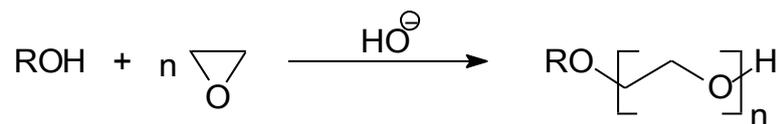


Abb. 7 Synthese von Fettalkoholpolyglykoethern (FAE)

FAE stellen die wichtigste Gruppe der nicht-ionischen Tenside auf der Basis nachwachsender Rohstoffe dar und zeigen ein inverses Löslichkeitsverhalten, d.h. sie lösen sich in kaltem Wasser besser als in heißem. Die hohe Löslichkeit von FAE wird zurückgeführt auf die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Sauerstoffatomen der Ether und den Wassermolekülen; diese Wasserstoffbrücken brechen bei höheren Temperaturen auf⁵⁸. Dieser Effekt wird z.B. beim Einsatz der FAEs in Flüssigwaschmitteln bei der Niedrigtemperaturwäsche genutzt.

1.1.6.2 Fettalkohol- Fettalkoholethersulfate (FAS, FAES)

Zur Herstellung von FAS und FAES, den wichtigsten Vertretern anionischer Tenside auf Basis nachwachsender Rohstoffe, geht man von Fettalkoholen bzw. deren Polyglykoethern aus, die bei 20 - 60 °C mit einem Schwefeltrioxid / Luft-Gemisch umgesetzt und anschließend mit Natronlauge neutralisiert werden (Abb. 8).

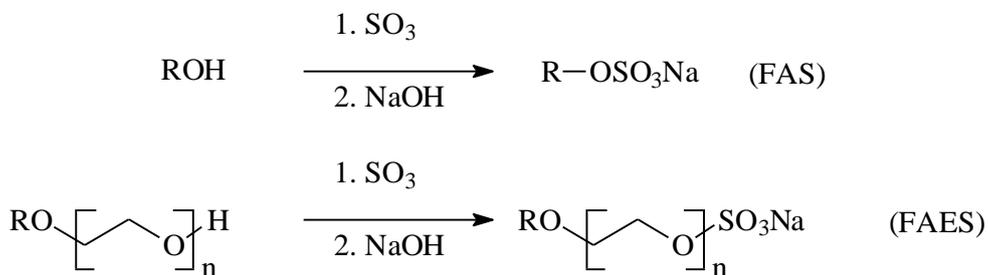


Abb. 8 Synthesen von FAS und FAES

Die Eigenschaften der FAS und FAES werden in der Hauptsache durch ihre Kettenlänge bestimmt. Im Bereich von 12 bis 14 Kohlenstoffatomen werden besonders schaumstarke Tenside erhalten, die sich für den Einsatz in Geschirrspülmitteln und kosmetischen Produkten eignen. Dagegen sind länger-kettige Produkte eher für den Einsatz in Waschmitteln oder als Emulgatoren geeignet.

1.1.6.3 α -Methylestersulfonate (MES)

Zur Herstellung von α -Methylestersulfonaten⁵⁹ werden gesättigte Fettsäuremethylester mit Schwefeltrioxid / Luftgemischen bei 80 - 90 °C umgesetzt. Die so erhaltenen Primärprodukte werden anschließend neutralisiert (Abb. 9).

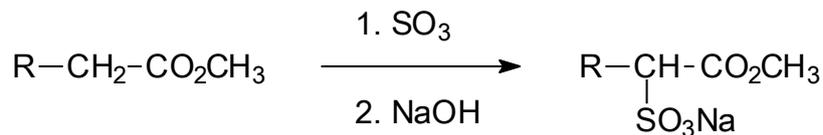


Abb. 9 Synthese von α -Methylestersulfonate (MES)

In der Regel werden dabei Methylester auf der Basis von Kokosöl (C_{12/14}-Kette) bevorzugt. Zum Teil werden auch Methylester aus Talg (C_{16/18}-Kette) eingesetzt. Neben dem α -Estersulfonat werden durch Spaltung der Esterbindung im Verlauf der Sulfonierung α -Sulfofettsäure und Methylschwefelsäure als Nebenprodukte gebildet.

α -Methylestersulfonate sind im Vergleich zu Fettalkoholsulfonaten bei niedrigen Temperaturen weniger wasserlöslich und haben ein stärkeres Schaumvermögen. Beide Tensidklassen können als fettchemische Alternativen zu den petrostämmigen Alkylbenzolsulfonaten angesehen werden.

1.1.6.4 Alkylpolyglykoside^{60,61} (APGs)

Die Umsetzung von reduzierenden Zuckern (Hexosen oder Pentosen) mit Fettalkoholen führt zu 1-O-Zuckerethern (Alkylpolyglykosiden). Aufgrund des günstigen Preises von Glucose und Stärke sind die entsprechenden Alkylpolyglykoside (APGs) von großem Interesse (Abb. 10).

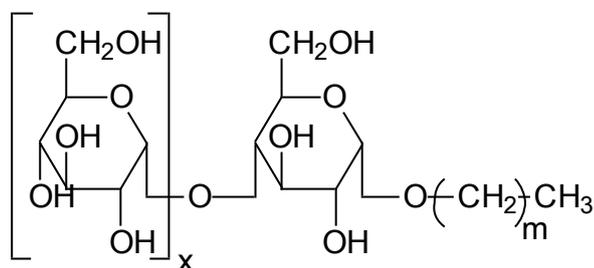


Abb. 10 Alkylpolyglucoside (APGs)

Zur technischen Herstellung sind zwei Verfahren bekannt, die aus Fettalkoholen und Glucose zu APGs führen: Entweder einstufig in einer Direktsynthese oder zweistufig über eine Umacetalisierung⁵⁸.

1.1.7 Gemini-Tenside

Gemini-Tenside^{62,63,64,65} oder Dimer-Tenside bezeichnen oberflächenaktive Verbindungen, die aus mindestens zwei identischen Molekülteilen bestehen, die in unmittelbarer Nähe ihrer hydrophilen Kopfgruppen über sog. "Spacer" miteinander verknüpft sind. Andere Bezeichnungen für diese Tensidklasse sind auch *Dimer-Tenside*, *Bipolare-Tenside* oder *Siamesische-Tenside* (Abb. 11).

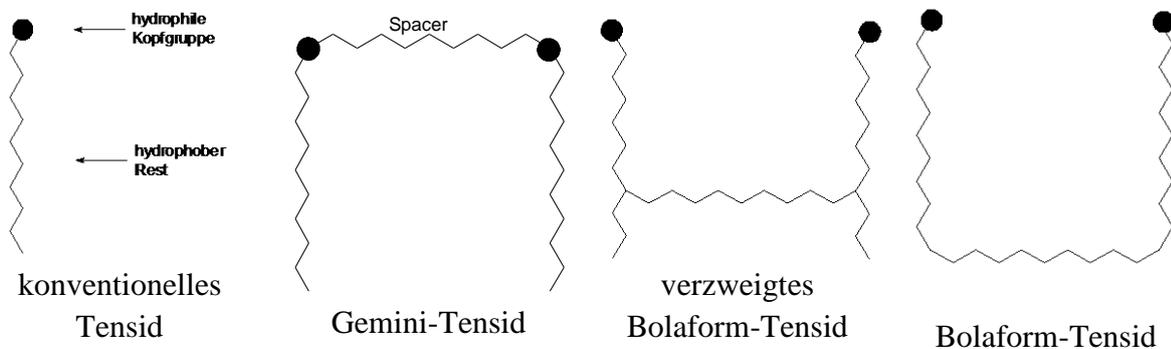


Abb. 11 Aufbau unterschiedlicher Tenside⁶⁶

Der Begriff der Gemini-Tenside kann inzwischen sogar weiter gefasst werden, da es auch entsprechende Strukturen gibt, die aus mehr als zwei Einheiten bestehen, die darüber hinaus auch nicht identisch sein müssen (unsymmetrische Gemini-Tenside⁶⁷).

Ihre möglichen Anwendungen liegen in den Bereichen synergistisch wirkender Zusätze zu Tensidformulierungen für Industrie und Haushalt, zudem aber auch als Therapeutika im medizinischen Bereich z.B. für die „drug delivery“.

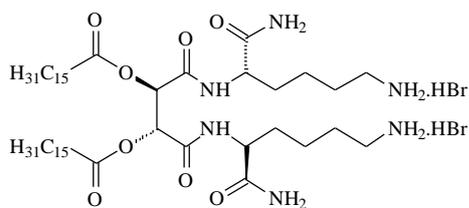
Die ersten dimeren Tenside wurden von Bunton⁶⁸ 1971 synthetisiert. Eine intensive physikalische Charakterisierung kam jedoch erst ein Jahrzehnt später.

Wichtigste Eigenschaft der Gemini-Tenside ist zunächst ihre - im Vergleich zu konventionellen ionischen Tensiden - hohe Fähigkeit zur Erniedrigung der CMC um bis zu drei Größenordnungen. Ihre gegenüber den konventionellen Tensiden überlegenen Eigenschaften rückten sie in den Blickpunkt des Forschungsinteresses einer Reihe akademischer und

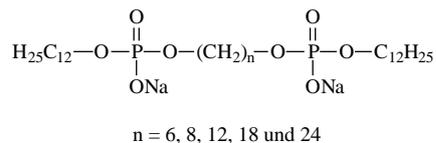
industrieller Forschungslaboratorien. Wegen der einfacheren Zugänglichkeit liegt bisher der Schwerpunkt auf Arbeiten mit kationischen Gemini-Tensiden.

Die oberflächenaktiven Eigenschaften der Gemini Tenside sind streng verknüpft mit der Struktur der Moleküle. So beobachtet man einen Verlust der Gemini-Tensid-Eigenschaften, wenn die Verknüpfungsstelle zu weit von den Kopfgruppen entfernt ist. Man spricht dann von sog. „Bolaform-Tensiden“^{69,70}. In Abb. 11 sind ein konventionelles Tensid, ein Gemini- und zwei Bolaform-Tenside schematisch nebeneinander dargestellt.

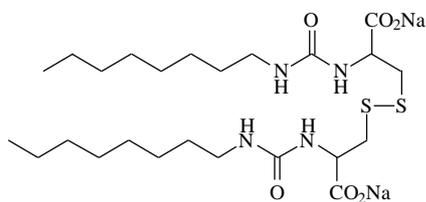
Synthetisiert und untersucht wurden kationische⁷¹, anionische⁷², nichtionische⁷³ und zwitterionische^{74,75} Gemini-Tenside. Als Kopfgruppen dienen hauptsächlich quaternäre Ammoniumsalze^{74,75}, Guanidiniumsalze⁷⁶, Sulfate⁷⁷, Sulfonate⁷⁸, Phosphate⁷⁹, Carboxylate⁸⁰, Polyethoxylate und Kohlenhydrate⁸¹ (Abb. 12). Die hydrophoben Molekülteile bilden in der Regel Alkylketten, es wurden aber auch schon Fluorkohlenwasserstoffketten beschrieben.



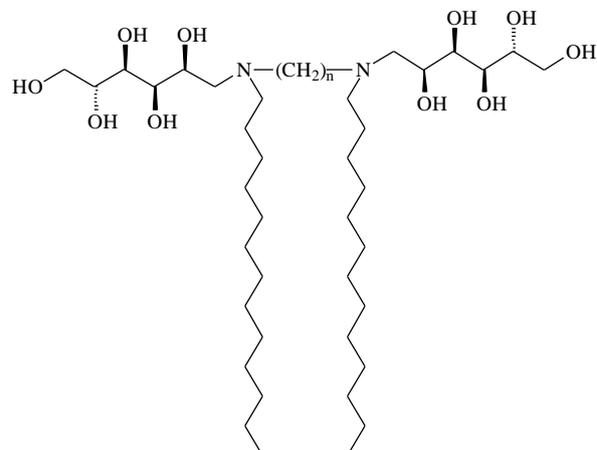
Lit. 71



Lit. 79



Lit. 80



Lit. 81

Abb. 12 Beispiele für verschiedene Typen von Gemini-Tensiden

Als Spacer werden unterschiedliche Funktionalitäten eingesetzt. Im Prinzip lassen sich diese in drei Gruppen einteilen. Als hydrophobe flexible Spacer dienen einfache Alkylgruppen, als hydrophobe starre Spacer *p*-Diphenylgruppen und als hydrophile flexible Spacer Polyethoxylate.

1.2 Physikalische Eigenschaften der Tenside

1.2.1 Oberflächenspannung und CMC

Wasser zeigt wie alle Flüssigkeiten das Bestreben, eine möglichst kleine Oberfläche, im Idealfall Kugelform, anzunehmen. Die auf ein Molekül innerhalb des Wassers gerichteten Kräfte sind in allen Richtungen gleich. Auf die der Oberfläche befindlichen Moleküle wirken Kräfte ein, die in das Innere der Flüssigkeit gerichtet sind (Abb. 13). Es werden also Oberflächenwasser-Moleküle von der Oberfläche in die Wasserschicht unmittelbar unter der Oberfläche hineingezogen. Jede Vergrößerung der Oberfläche setzt eine Überwindung dieser Kraft voraus, d.h. eine wesentliche Erhöhung der Oberflächenenergie ist erforderlich. Dazu wird Arbeit benötigt, um diese Moleküle entgegen den nach innen gerichteten Kräften an die Wasseroberfläche zu bringen. Diese aufzuwendende Arbeit (pro Flächeneinheit) wird im eigentlichen Sinne Oberflächenspannung genannt.

Die spezifische Oberflächenspannung (γ) ist der Quotient aus der Arbeit zur Bildung einer neuen Oberfläche und der Größe dieser Oberfläche.

$$\gamma = \frac{Nm}{m^2} \text{ oder } \frac{N}{m}$$

Die Oberflächenspannung ist einmal von der Temperatur und zum anderen von der Zugabe bestimmter Substanzen abhängig. Substanzen wie z.B. Eiweiß, Huminsäuren, und speziell Tenside wie in Wasch- und Spülmitteln, erniedrigen die Oberflächenspannung.

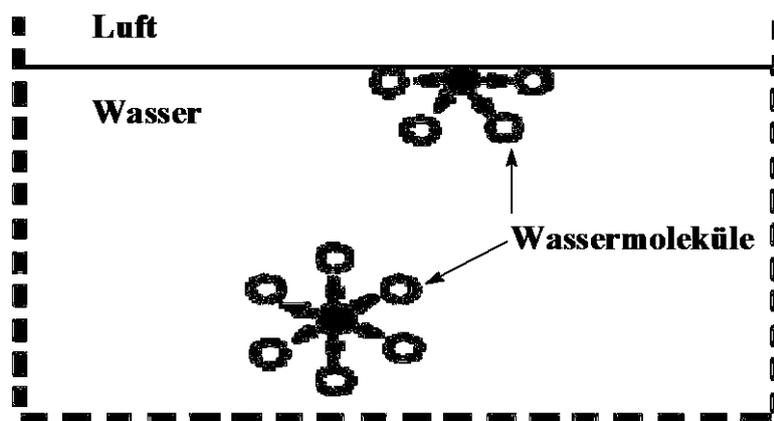


Abb. 13 Ein Molekül an der Oberfläche erfährt eine Kraft, die Senkrecht zur Oberfläche gerichtet ist

Einleitung

Bei der Zugabe eines Tensides erfolgt eine Reduzierung der Oberflächenspannung. Im Bereich der Sättigung der Oberfläche finden die hinzugekommenen Moleküle an der Oberfläche keinen Platz mehr und werden in das Innere der Lösung gedrängt, die Reduzierung der Oberflächenspannung erreicht ihr Maximum. Bei weiterer Erhöhung der Tensidkonzentration erfolgt in der Lösung Mizellenbildung, wobei sich die Oberflächenspannung kaum noch ändert (Abb. 14).

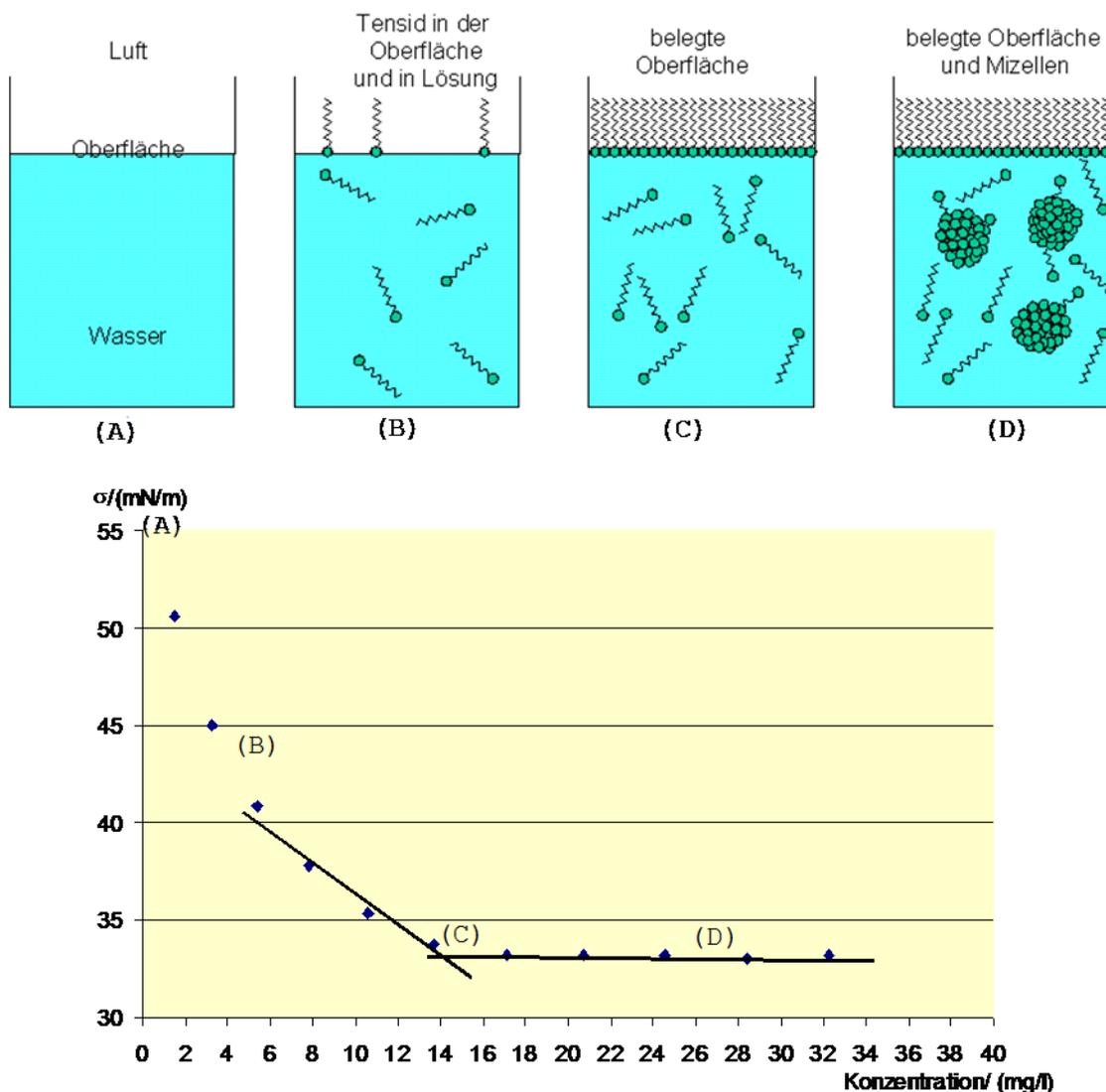


Abb. 14 Änderung der Oberflächenspannung mit der Tensidkonzentration

1.2.2 Mizellen

Im weitesten Sinne versteht man unter Mizellen (lat.: mica = Körnchen) durch Assoziation gebildete Aggregate von gelösten Molekülen.

Mizellen bilden sich spontan, wenn die Konzentration eines gelösten Tensids in einer wässrigen Lösung über einen bestimmten Punkt erhöht wird. Diese Konzentration wird kritische micellare Konzentration (*Critical Micellar Concentration* (CMC)) genannt. Bei der CMC ändern sich eine Reihe von physikalischen Eigenschaften der Tensidlösung, wie Oberflächenspannung, Leitfähigkeit, Lichtstreuung, osmotischer Druck oder Dichte. Jede dieser Eigenschaften kann prinzipiell zur Bestimmung der CMC herangezogen werden. Wegen der einfacheren Durchführbarkeit wird aber meist auf die Bestimmung der Oberflächenspannung oder der Leitfähigkeit zurückgegriffen.

Thermodynamisch betrachtet liegt die Ursache für die Mizellbildung im hydrophoben Effekt. Durch die Bildung einer Mizelle kommt es zu einer Minimierung der Wechselwirkungen zwischen den hydrophoben Ketten des Tensidmoleküls und den umgebenden Wassermolekülen.

Es gibt bis heute kein Modell, welches Größe, Aufbau, Eigenschaften und Bildung der Mizellen überzeugend erklären kann. Ein erstes Modell stammt von Mc Bain⁸², am weitesten verbreitet ist jedoch das Öltröpfchen-Modell von Hartley⁸³. Es betrachtet die Mizelle als geordnetes, kugelförmiges Aggregat mit polaren Kopfgruppen an der Oberfläche und einem quasi-flüssigen Kohlenwasserstoffkern. Menger⁸⁴ modifizierte dieses Modell, indem er eine raue Oberfläche annimmt. Fromherz⁸⁵ hat dagegen ein Modell mit paralleler Anordnung der Alkylketten entwickelt. Beide Modelle beschreiben z.B. die Solvation organischer Moleküle genauer als das Hartley-Modell.

Die Modellzeichnungen geben den wirklichen Sachverhalt allerdings nur ungenau wieder.

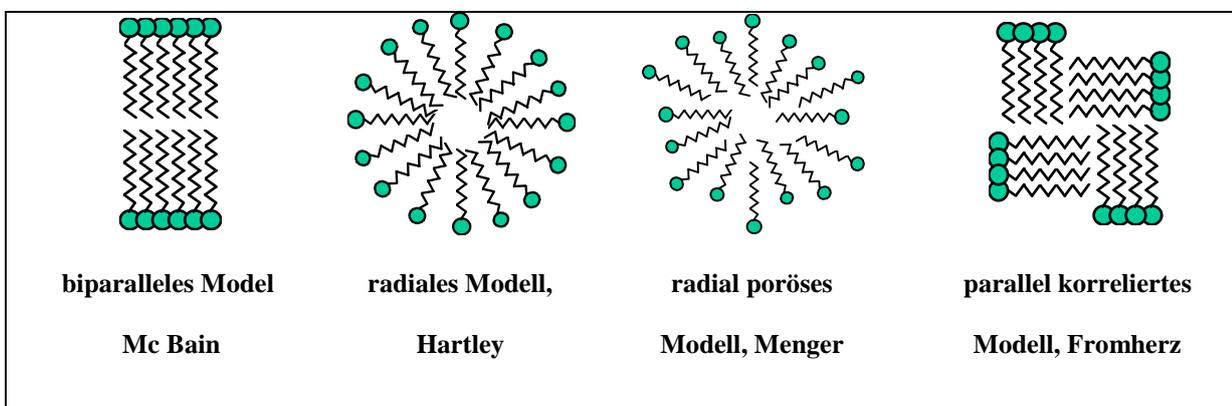


Abb. 15 Mizellmodelle

Bei Mizellen handelt es sich um oligomere Aggregate mit einer Aggregationszahl⁸⁶ von <100 Molekülen pro Mizelle bei ionischen Tensiden und >1000 Molekülen pro Mizelle bei nichtionischen Tensiden. Die geringeren Aggregationszahlen für ionische Tenside erklären sich mit der gegenseitigen Abstoßung der gleichartig geladenen Kopfgruppen innerhalb der Mizelle.

Die Mizellen stehen gleichzeitig in einem dynamischen Gleichgewicht mit dem, bei einer Konzentrationserhöhung des Tensids, ausgebildeten Grenz- bzw. Oberflächenfilm. Dabei beträgt die mittlere Verweilzeit eines Tensidmoleküls in der Mizelle lediglich etwa 10^{-5} s.

Ein weiterer charakteristischer Wert für Tenside ist der C_{20} -Wert. Er ist ein Maß für die Tensideffizienz und gibt die Konzentration an, bei der die Oberflächenspannung von wässrigen Lösungen gegenüber der von reinem Wasser (72.75 mN/m) um 20 mN/m gesenkt wird. Graphisch kann die Tensideffizienz also als Schnittpunkt der Oberflächenspannungskurve bei 52.75 mN/m ermittelt werden. Häufig werden die C_{20} -Werte auch als pC_{20} -Werte angegeben ($pC_{20} = -\text{Log } C_{20}$).

1.2.3 Schaumverhalten

Tenside lagern sich an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Luft an. Luftblasen steigen an die Flüssigkeitsoberfläche und es bildet sich Schaum bzw. eine Doppelschicht oder Lamelle bestehend aus zwei Grenzflächen (Luft – Flüssigkeit - Luft) mit angelagerten Tensiden. Das Schaumverhalten spielt bei zahlreichen Anwendungen im Haushalt z.B. beim Duschen, Rasieren und Waschen oder in der Textil- und Lebensmittelindustrie eine entscheidende Rolle. So soll ein Rasierschaum sehr gut schäumen und vor allem stabil sein, ganz im Gegensatz dazu soll ein Waschmittel definiert schäumen, damit die Waschmaschine nicht überläuft. Bei der Entwicklung neuer Produkte ist eine genaue Differenzierung der Eigenschaften notwendig. Deshalb muss das Schaumverhalten von Flüssigkeiten im Hinblick auf deren Anwendung getestet werden, was sich in zwei Arbeitsschritten unterteilen lässt. Zunächst wird Schaum erzeugt, dann wird die Schaumhöhe zu einem bestimmten Zeitpunkt gemessen.

Geeignete Methoden zur Bestimmung des Schaumvermögens und der Schaumstabilität sind beispielsweise die Standard Methode nach ASTM D1173-07⁸⁷ (US) oder DIN 53902-part1⁸⁸ (Deutschland).

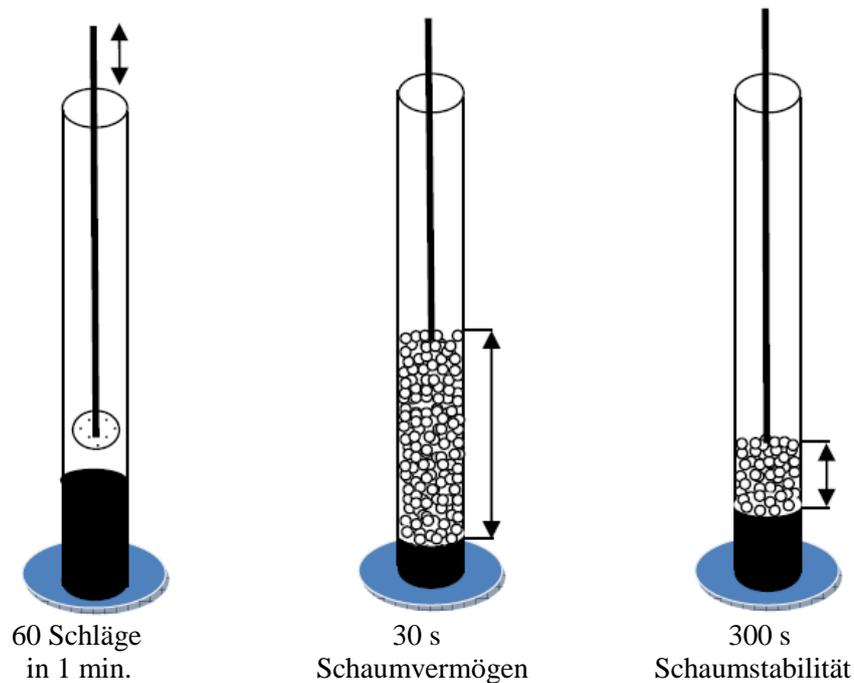


Abb. 16 Bestimmung der Schaumvermögens und der Schaumstabilität nach DIN 53902-part1.

Zur Bestimmung des Schaumverhaltens wird eine 0.1% ige Tensid-Lösung in VE-Wasser bei Raumtemperatur vorbereitet. Dabei werden 200ml der Tensid-Lösung in einem 1 L Standzylinder gefüllt und mittels eines durchbohrten Stempels (40 Bohrlöcher) im Handversuch 60 mal innerhalb einer Minute geschlagen. Es wird die Schaumhöhe zwei Mal abgelesen, nach 30s zur Bestimmung des Schaumvermögens und nach 300s zur Bestimmung der Schaumstabilität (Abb. 16).

1.3 Mikrobiologie

Antimikrobielle Stoffe sind chemische Substanzen, die auf verschiedene Weise gegen Mikroorganismen wirken und entsprechend ihrer Wirkung im allgemeinen unterteilt werden in Antibiotika, Konservierungsstoffe und Desinfektionswirkstoffe.

Die antimikrobielle Wirkung wird als mikrobiostatisch (bzw. bakteriostatisch, fungistatisch) bezeichnet, wenn Mikroorganismen (bzw. Bakterien, Pilze) nur an ihrer Vermehrung oder ihrem Wachstum gehemmt werden, während man von mikrobizider (bzw. bakterizider, fungizider) Wirkung bei Abtötung der Mikroorganismen (bzw. Bakterien, Pilze) spricht. Die antimikrobielle Wirkung einer Maßnahme zur Bekämpfung von Mikroorganismen mit den oben genannten Mitteln wird determiniert von der Wirksamkeit der eingesetzten Stoffe (also einer

Stoffeigenschaft) und der Konzentration der eingesetzten Stoffe. Daneben spielen physikalische Verfahrensparameter, wie z.B. die Temperatur, eine wichtige Rolle.

Von einigen Tensiden ist bekannt, dass sie antibakterielle und fungizide Eigenschaften aufweisen. So werden beispielsweise *N*-acylierte Aminosäuren wie *N*-Lauroyl-valin als Fungizid⁸⁹ in Zahnpasta bzw. *N*-Ocatanoyl-Phenylalanin als Reinigungstensid für medizinische Katheder⁹⁰ eingesetzt.

Für eine praktische Nutzung der in dieser Arbeit hergestellte Tenside und Emulgatoren bot es sich an, die Verbindungen auch im Hinblick auf ihre antimikrobiellen Eigenschaften zu untersuchen.

1.4 *O*-acylierte Hydroxycarbonsäureanhydride

Bisher wurden acylierte Hydroxycarbonsäureanhydride, ebenso wie acylierte Hydroxycarbonsäuren nur in wenigen Patenten beschrieben^{91,92,93,94}. Im Jahre 2000 wurde im Arbeitskreis M P Schneider zufällig gefunden, dass bei einer lösungsmittelfreien Umsetzung von Citronensäure in Lauroylchlorid das *O*-acylierte Produkt entstand, wobei parallel auch das entsprechende Anhydrid gebildet wurde. Das Produkt war also *O*-Lauroylcitronensäureanhydrid. Eine Röntgenstrukturuntersuchung untermauerte das Ergebnis. Weitere Untersuchungen zeigten, dass sich diese Ergebnisse auch auf weitere Hydroxycarbonsäuren wie Äpfel- und Weinsäure übertragen ließen. Ebenso konnten auch beliebige Fettsäurechloride verwendet werden, um Reihen von *O*-acylierten Hydroxycarbonsäureanhydriden zu erhalten^{95,96,97} (Abb. 17).

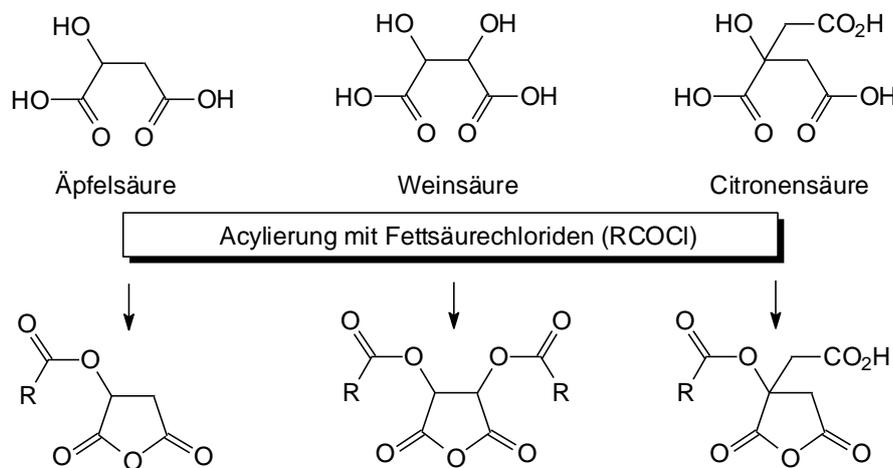


Abb. 17 Acylierte Hydroxycarbonsäureanhydride

Bei diesen Umsetzungen erhält man auf sehr einfachen Art und Weise diese Bausteine in sehr guten Ausbeuten als kristalline Feststoffe. Allerdings können bislang Ölsäurederivate wegen des niedrigen Schmelzpunkts und ihrer leichteren Hydrolyse nur mit schlechter Ausbeute hergestellt werden.

Diese Bausteine⁹⁵ stellen attraktive Ausgangsmaterialien für die Herstellung einer Vielzahl bedeutender Folgeprodukte mit interessanten Eigenschaften dar, da es sich um hervorragende Elektrophile handelt, die mit einer Vielfalt unterschiedlicher Nucleophile in unterschiedlichste Folgeprodukte umgesetzt werden können.

2. Ziel der Arbeit

Ziel der Arbeit war die Herstellung neuartiger Tenside bzw. Gemini-Tenside ausgehend von *O*-acylierten Hydroxycarbonsäureanhydriden (siehe Kap. 1.4). Diese reagieren leicht mit Nucleophilen zu oberflächenaktiven Substanzen, wenn diese einen Beitrag zu Hydrophilie der resultierenden Verbindungen leisten. Nach erfolgter Synthese und Strukturaufklärung sollten CMC, C_{20} , Oberflächenspannung, Schaumvermögen und Schaumstabilität bestimmt werden. Darüber hinaus sollten die Verbindungen auch hinsichtlich ihrer antimikrobiellen Eigenschaften untersucht werden.

Um aus *O*-acylierten Hydroxycarbonsäureanhydriden Gemini-Tenside herzustellen, muss man zunächst die Möglichkeiten, die sich aus diesen Bausteinen ergeben, genauer betrachten:

I. Gemini-Tenside auf Basis von Weinsäure

Die einfachste Möglichkeit um aus den vorhandenen Verbindungen Gemini-Tenside herzustellen, ergibt sich aus der Hydrolyse von *O,O'*-diacylierten Weinsäureanhydriden zu den entsprechenden Dicarbonsäuren. Man kann die *O,O'*-diacylierten Weinsäuren als Dimere von *O*-acylierten Glykolsäuren mit einer Spacereinheit von einer Bindungslänge auffassen (Abb. 18). Zur Bestimmung von Struktur-Wirkungsbeziehungen sollten Fettsäuren verschiedenster Kettenlängen, von C8 bis C18, umgesetzt werden.

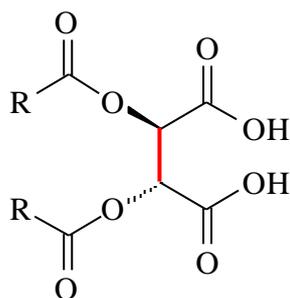


Abb. 18 Molekülstruktur von *O,O'*-diacylierten Weinsäuren

Um anschließend die Hydrophilie und damit auch die Oberflächeneigenschaften dieser Verbindungsklasse hin zu brauchbaren Verbindungen zu ändern, boten sich zwei Möglichkeiten an: a) die Modifikation des lipophilen Rests durch Acylierung der Weinsäure mit zwei unterschiedlichen Acylgruppen, was zu *un-symmetrischen* Gemini-Tensiden führt, und b) die Veresterung/Amidierung der Carbonsäurefunktionen mit polaren Verbindungen wie Alkoholen

oder Aminen, damit die Hydrophilie der Moleküle weiter erhöht wird, z.B. mit Polyethylenglykolen (PEG) (Abb. 19).

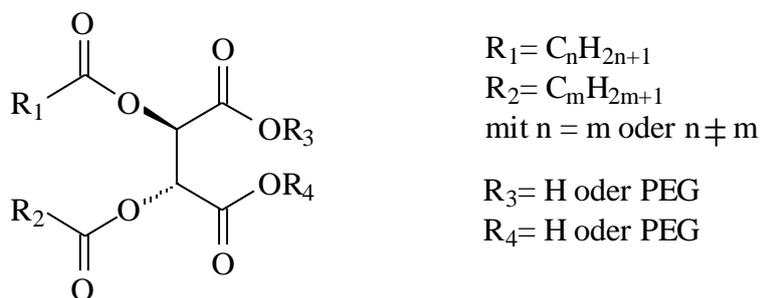
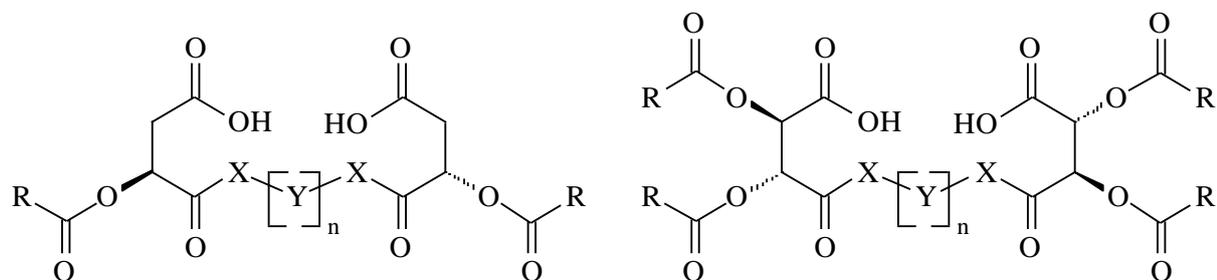


Abb. 19 Weinsäure basierte Gemini-Tenside

II. Gemini- oder Dimere-Tenside aus der Umsetzung von Anhydridbausteinen mit Bis-funktionalen Nucleophilen

Die zweite Möglichkeit ist die Umsetzung der Anhydridbausteine der Wein- und Äpfelsäure mit verschiedenen Bis-Nucleophilen wie Diaminen und Glykolen zu einer Reihe von Gemini- oder Dimer-Tensiden mit einem flexiblen Spacer (Abb. 20). Auch bei dieser Substanzklasse soll untersucht werden, ob es auch mit geringem synthetischen Aufwand möglich ist, effektive oberflächenaktive Verbindungen herzustellen.



$X = O; NH$
 $Y = \text{Alkyl- oder PEG-Kette}$

Abb. 20 Kombinationsprodukte aus *O*-acylierten Äpfel- und Weinsäureanhydriden mit Bis-Nucleophilen

3. Durchführung

3.1 Gemini-Tenside auf Basis von Weinsäure: *O,O'*-diacylierte Weinsäure.

Eine naheliegende und die einfache Möglichkeit, um aus *O*-acylierten Hydroxycarbonsäureanhydriden Gemini-Tenside herzustellen, ergibt sich aus der Struktur der Weinsäure selbst. Denn *O,O'*-fettsäureacylierte Weinsäuren besitzen schon die grundsätzliche Struktur von Gemini-Tensiden (Abb. 21). In diesem Abschnitt soll untersucht werden, ob sich diese Verbindungen bereits wie Gemini-Tenside verhalten. Die Oberflächeneigenschaften der „Dimere“ sollen dabei mit denen der „Monomeren“, d.h. acylierten Glykolsäuren verglichen werden und anschließend das Potential vor dem Hintergrund bekannter Gemini-Tenside bewertet werden.

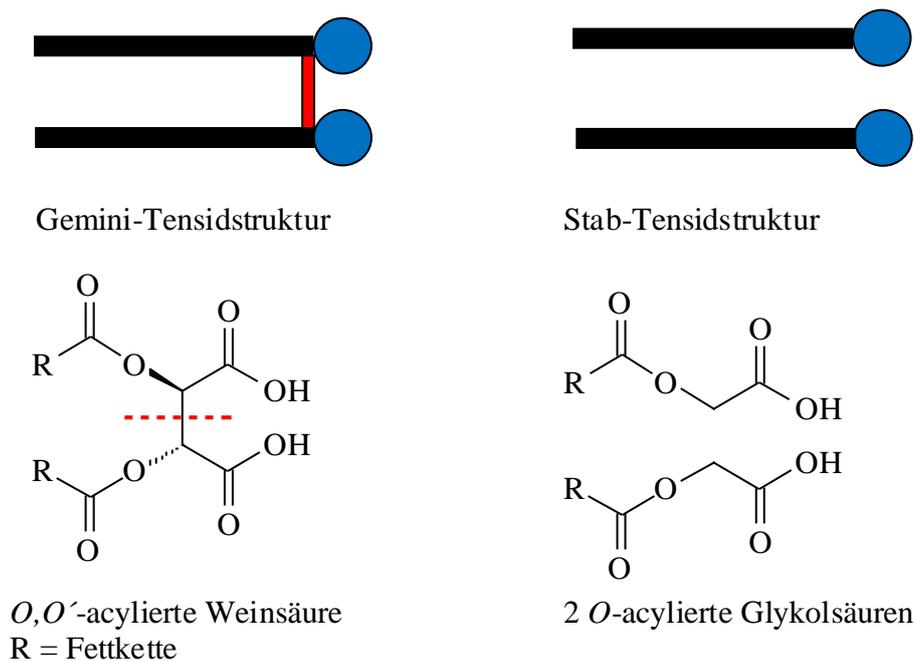


Abb. 21 Vergleich der Molekülstrukturen von *O,O'*-diacylierten Weinsäuren mit *O*-acylierten Glykolsäuren

3.1.1 Synthese

Der einfachste Zugang zu diesen Verbindungen ist die Hydrolyse der entsprechenden *O,O'*-fettsäureacylierten Weinsäureanhydride.

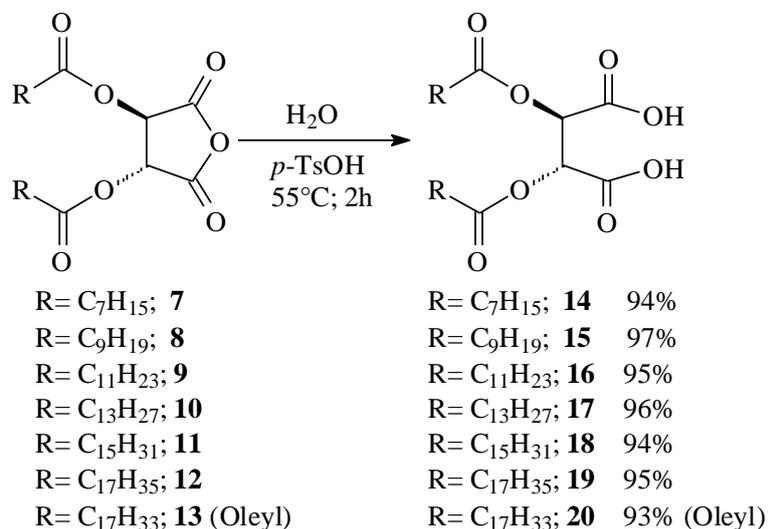


Abb. 22 Hydrolyse von *O,O'*-diacylierten Weinsäureanhydriden

Dazu wurden *O,O'*-diacylierte Weinsäureanhydride mit den aliphatischen Fettsäurekettenlängen C-8 bis C-18 (**7-12**) in Wasser mit einer katalytischen Menge *p*-TsOH bei 55°C für 2h umgesetzt (Abb. 22). Dabei bildete sich während der Reaktion in Wasser zunächst eine Lösung, dann fielen spontan die Reaktionsprodukte aus. Die Filtrate wurden im Hochvakuum getrocknet. Nur das Ölsäurederivat **13** wurde aus Gründen der schlechten Löslichkeit in Wasser in Aceton als Lösungsmittel in Gegenwart von drei Äquivalenten H₂O hydrolysiert. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wurde das Produkt **20** mit 93% Ausbeute als hochviskoses Öl isoliert.

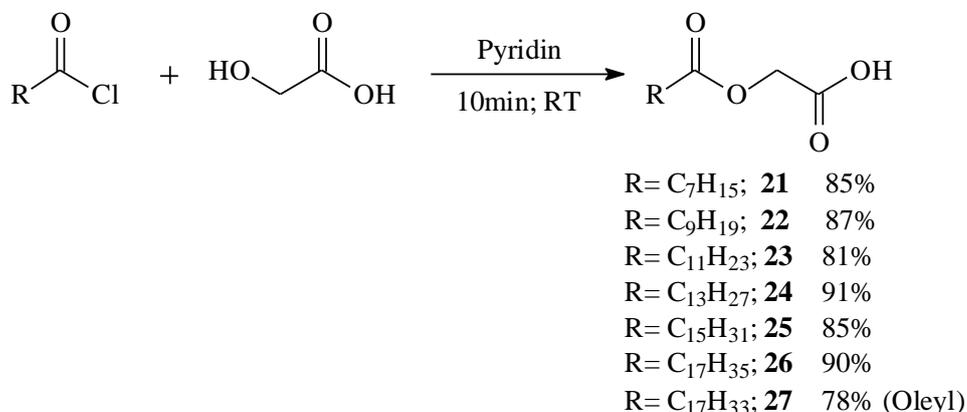


Abb. 23 *O*-Acylierungen der Glykolsäure

Die *O*-acylierten Glykolsäuren⁹⁸ wurden durch Reaktion von Glykolsäure mit Fettsäurechloriden mit den Kettenlängen C-8 bis C-18 (Abb. 23) in Pyridin hergestellt. Nach Aufarbeitung konnten die Produkte **21-27** mit Ausbeuten von über 80% erhalten werden.

3.1.2 Tensideigenschaften der *O,O'*-diacylierten Weinsäuren im Vergleich zu *O*-acylierten Glykolsäuren

Im Einzelnen wurden folgende Eigenschaften bestimmt, deren Bedeutungen anschließend noch näher erläutert werden:

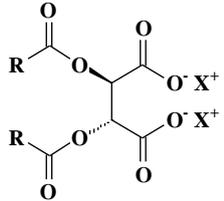
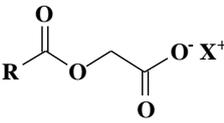
- a. Konzentrationsabhängige Oberflächenspannungsmessungen wässriger Lösungen:
 - CMC (kritische Mizellbildungskonzentration)
 - Minimale Oberflächenspannung oder Oberflächenspannung bei der CMC (γ_{CMC})
 - C_{20} (Konzentration bei 52.75mN/m, ein Maß für die Tensideffizienz)^{99,100}.
Aufgrund besserer Vergleichbarkeit sind die angegebenen CMC und C_{20} -Werte in den folgenden Tabellen in mmol/l angegeben.
- b. Schaumverhalten
 - Schaumvermögen
 - Schaumstabilität

Die Tensideigenschaften wurden an den Triethanolammonium-Salzen der Verbindungen gemessen, da diese in Gegensatz zu den freien Säuren besser wasserlöslich sind, eine zwingende Voraussetzungen für valide Messungen.

In dieser Arbeit erfolgten die Messungen der CMC nach der Ringmethode von Lecomte Du Noüy¹⁰¹. Bei diesen Bestimmungen wird bi-destilliertes Wasser vorgelegt und dieses bei 25°C schrittweise mit einer Tensidlösung versetzt, wobei jeweils die Oberflächenspannungen gemessen wurden.

In Tab. 6 sind die Resultate der Messungen der acylierten Wein- und Glykolsäuren zusammengefasst.

Tab. 6 Gemessene CMC, γ_{cmc} und C_{20} -Werte der *O,O'*-diacylierten Weinsäuren **14-20** und *O*-acylierten Glykolsäuren **21-27** als Triethanolammoniumsalze

Kettenlänge		C ₇ H ₁₅	C ₉ H ₁₉	C ₁₁ H ₂₃	C ₁₃ H ₂₇	C ₁₅ H ₃₁	C ₁₇ H ₃₅	C ₁₇ H ₃₃
Verbindung		14	15	16	17	18	19	20
	CMC (mmol/l)	*	1.2	0.4	0.02	-	-	1.5
	γ_{cmc} (mN/m)	*	25	23	26	-	-	32
	C_{20} (mmol/l)	*	0.001	0.003	0.001	-	-	0.024
Verbindung		21	22	23	24	25	26	27
	CMC (mmol/l)	0.3	*	0.5	0.34	*	0.1	0.01
	γ_{cmc} (mN/m)	41	*	24	25	*	32	27
	C_{20} (mmol/l)	0.5	*	0.2	0.02	*	0.02	0.001

CMC (SDS) = 8 mmol/l, C_{20} (SDS) = 3 mmol/l, γ_{cmc} (SDS) = 29 mN/m.

$X^+ = NH(CH_2CH_2OH)_3^+$

*: Nicht feststellbar

-: Nicht ausreichend wasserlöslich

Wegen schlechter Löslichkeiten konnten bei den Derivaten **18** und **19** die CMC-Werte nicht ermittelt werden. Bei **14**, **22** und **25** waren die CMC-Werte aus den Diagrammen wiederholt nicht interpolierbar. Die übrigen Verbindungen zeigten durchwegs gute oberflächenaktive Eigenschaften (OFS unter 35 mN/m). Die Weinsäurederivate **15-17** zeigten in dieser Reihenfolge eine Abnahme der CMC um jeweils eine Zehnerpotenz. Das beste Ergebnis in dieser Reihe zeigt das TEA-Salz der *O,O'*-Dimyristoylweinsäure **17** mit einer CMC von $2 \cdot 10^{-2}$ mmol/l.

Die Schaumeigenschaften der Produkte wurden nach der Schaumschlag-Methode (DIN 53902 Teil1) bestimmt¹⁰². Dazu wurden 200ml einer Tensidlösung mit einer Standardkonzentration von 1 g/l in einem 1 l Messzylinder vorgelegt und mit einer definierten Lochscheibe 60mal in 60 Sekunden von Hand geschlagen. Nach 30 s und 300 s wird die Schaumhöhe notiert und als Maß für das Schaumvermögen bzw. Schaumstabilität angesehen.

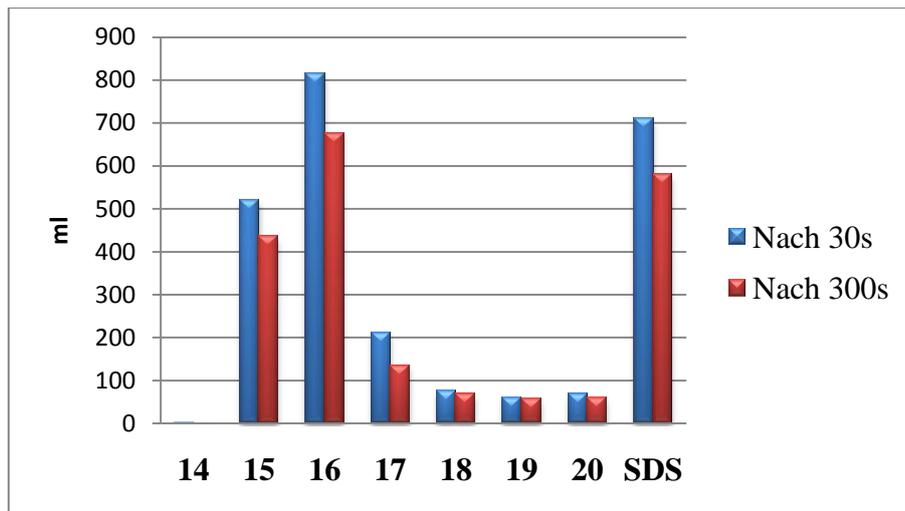


Abb. 24 Schaumvermögen (nach 30s) und Schaumstabilität (nach 300s) der TEA-Salze von **14- 20** im Vergleich mit SDS als Standard (ml).

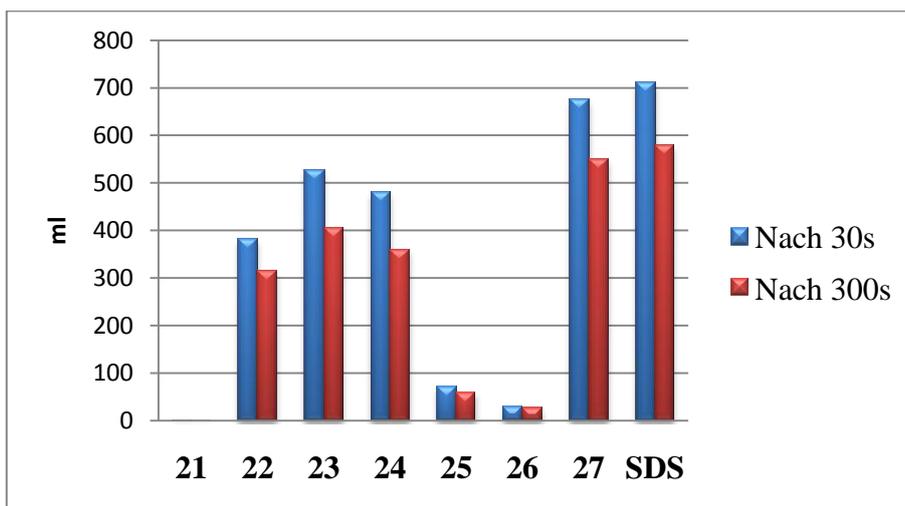


Abb. 25 Schaumvermögen (nach 30s) und Schaumstabilität (nach 300s) der TEA-Salze von **21- 27** im Vergleich mit SDS als Standard (ml).

Wie man aus den Abb. 24 und 25 erkennen kann, zeigen die Verbindungen **15, 16** und **22-24** sowie **27** hohe Schaumvolumina. Bei den langkettigen gesättigten Fettsäurederivaten **18-20, 25** und **26** sind die Löslichkeiten gering und daher auch die Schaumeigenschaften wenig ausgeprägt. Das Oleylderivat der Weinsäure **20** hat mit 70ml ein niedriges Schaumvermögen im Vergleich mit dem entsprechenden Glykolsäurederivat **27** mit 670ml.

3.1.3 Antimikrobielle Eigenschaften

Im Hinblick auf eine praktische Nutzung der hier hergestellten Kombinationsprodukte bot es sich an, die Verbindungen auch auf ihre antibakteriellen bzw. fungiziden Eigenschaften zu untersuchen.

Dazu wurde die sog. Hemmhofmethode unter Verwendung folgende ubiquitäre Mikroorganismen verwendet: **Gram negative Bakterien:** *Pseudomonas putida* mt2 (PP); *Echerichia coli* (EC); *Enterobacter aerogenosa*. (EA), **Gram positive Bakterien:** *Staphylococcus aureus* (SA); *Mikrococcus luteus* (ML); *Nocardia sp.* (NS), **Pilze:** *Aspergillus niger* (AN), **Hefe:** *Candida albicans* (CA).

Für die Tests wurden Standard Agar-Platten benutzt, diese bestehen aus:

- a. Für Bakterien: eine Suspension von 37g LB-Agar (Luria Bertani-Agar nach Miller) aus 5g Hefe Extrakt, 10g NaCl und 12g Agar in 800ml bi-destilliertes Wasser.
- b. Für Pilze: eine Suspension von 4g Pepton, 24g Malz-Extrakt und 25g Agar in 800ml bi-destilliertes Wasser.

Die Mischungen wurden bei 120°C für 15min erhitzt und dadurch sterilisiert, dann wurden 20ml der resultierenden Mischungen in Standard Agar-Platten gegossen, und diese für 2 Tage langsam abgekühlt.

In allen Agar-Platten wurden 100µl der entsprechenden Zellsuspension (ca. $10^5 - 10^6$ Zellen/ml) mit einem Glasspatel ausplattiert, und für 30min getrocknet. Danach wurden 10µl einer 1%igen Lösung der Proben an definierten Punkten auf die Platte aufgetragen und Bakterien bei 30°C für 48h und die Pilze und Hefen bei Raumtemperatur für 72h inkubiert.

Die Agar-Platten wurden visuell kontrolliert, und die Hemmhöfe qualitativ beschrieben (Tab. 7).

Tab. 7 Antimikrobielles Verhalten von **14-20** und **21-27**

Substanz	<i>Ps. Putida mt2</i>	<i>E. coli</i>	<i>Enterobacter aer.</i>	<i>S. aureus</i>	<i>M. luteus</i>	<i>Asp. niger</i>	<i>Ca. albicans</i>
14	-	-	-	-	-	-	-
15	-	-	-	-	-	-	-
16	-	-	-	-	-	-	-
17	-	-	-	-	-	-	-
18	-	-	-	-	-	-	-
19	-	-	-	-	-	-	-
20	+	-	-	-	-	-	-
21	-	-	-	-	-	-	-
22	-	-	+++	+++	-	-	-
23	-	-	-	+++	+++	+++	+++
24	-	-	-	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-	-	-
26	-	-	-	-	-	-	-
25	++	(+)	+	+++	-	-	-

- = kein Hemmhof; (+) = zugewachsener Hemmhof; + = Hemmhof mit Kolonien; ++ = Hemmhof mit sehr wenigen Kolonien; +++ = Hemmhof ohne Kolonien

Die *O,O'*-diacylierte Weinsäure-triethanolammoniumsalze und die *O*-acylierten Glykolsäure-triethanolammoniumsalze zeigten bei allen untersuchten Keimen kein nennenswerte wachstumshemmende Wirkung mit Ausnahme der Verbindungen **22** und **23**.

3.1.4 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden eine Reihe von *O,O'*-fettsäureacylierten Weinsäuren **14-20** vorgestellt, die strukturell „Gemini-Tensiden“ zuzuordnen sind. Diese konnten in hohen Ausbeuten hergestellt werden. Ebenso konnten die entsprechenden „Monomere“, nämlich die *O*-acylierten Glykolsäuren **21-27** erhalten werden. Diese beiden Reihen wurden hinsichtlich ihrer oberflächenaktiven Eigenschaften untersucht und miteinander verglichen.

Grundsätzlich kann festgestellt werden, dass die hier vorgestellten Tenside allesamt deutlich niedrigere CMC- und C_{20} -Werte aufweisen als der Standard SDS. Ebenso vermochten **15-17** die Oberflächenspannungen an der CMC (γ_{cmc}) auf 23-26 mN/m zu senken; geringer als SDS mit 29 mN/m. Wasserlöslich und als Tenside geeignet waren die TEA-Salze von *O,O'*-Dilauroylweinsäure **16** und *O,O'*-Dimyristoylweinsäure **17**. Insbesondere **17** mit einer CMC von 0.02 mmol/l zeigte in dieser Reihe interessante Eigenschaften. Es zeigte auch Gemini-Effekte, wenn man es mit seinem Monomeren, der *O*-Myristoylglykolsäure **24** (CMC = 0.34 mmol/l) vergleicht, denn der CMC-Wert ist hier um eine Zehnerpotenz niedriger. Auch bei den Bestimmungen zu Schaumvermögen/Schaumstabilität zeigten die Derivate, die mit Caprin-, Laurin- und Myristinsäure acyliert sind, die höchsten Schaumvolumina in dieser Reihe. Einzig fiel das TEA-Salz der *O*-Oleylglykolsäure mit einem deutlich höherem Schaumvermögen als SDS und einer bemerkenswerten CMC von 0.01 mmol/l auf.

Generell zeigten die acylierten Weinsäurederivate sehr schlechte Wasserlöslichkeit.

3.2 Synthese nicht symmetrischer *O,O'*-diacylierter Weinsäuren

Eine Möglichkeit zur Veränderung der Wasserlöslichkeit dieser Verbindungsklasse ist die Modifikation der hydrophoben Reste an der Weinsäure. Dabei soll durch zwei unterschiedliche Fettsäuren die Symmetrie der Weinsäurederivate gebrochen werden (Abb. 26).

Um die gewünschten Verbindungen zu erhalten, musste eine Schutzgruppenstrategie angewendet werden, denn eine Monoacylierung z.B. durch eine Umsetzung von Weinsäure mit einem Äquivalent Fettsäurechlorid war nicht möglich. So muss zunächst eine Hydroxyfunktion geschützt werden, anschließend acyliert, die Schutzgruppe abgespalten und danach ein zweites Mal mit beliebigen, verschiedenen Acylgruppen acyliert werden (Abb. 26).

Um einen Eindruck über die Eigenschaften der hier avisierten Stoffgruppe zu bekommen, sollten aber nicht alle Kombinationsmöglichkeiten (42 Möglichkeiten bei 7 verschiedenen Fettsäuren), sondern eine kleine repräsentative Auswahl hergestellt werden. Als „konstante“ Acylgruppe wurde die Laurinsäure gewählt (als typischer Vertreter der sog. „Lauric range“) und die zweite Acylgruppe sollte variiert werden. Dazu boten sich langkettige Fettsäuren wie die Palmitin- und Stearinsäure - und als kurze, sperrige Acylgruppe die Pivalinsäure an.

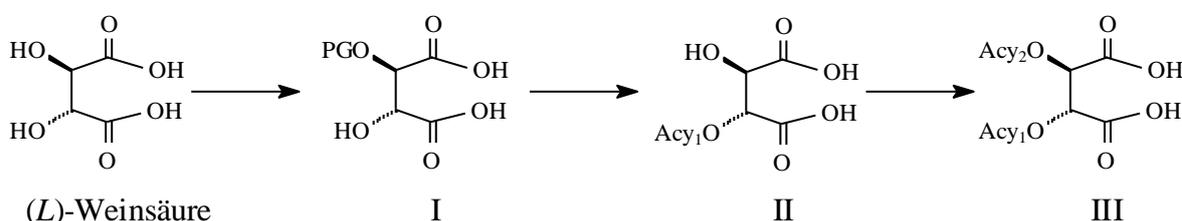


Abb. 26 Strategie zu unsymmetrischen diacylierten Weinsäuren

3.2.1 Synthese mono-geschützter Weinsäuredimethylester

Eine Möglichkeit zur Schützung einer einzigen OH-Funktion der Weinsäure bietet die Umsetzung von Benzaldehyddimethylacetal mit Dimethyltartrat¹⁰³. Dabei wird zunächst das Benzylidenacetal über beide Alkoholfunktionen der Weinsäure gebildet, welches anschließend mit Cyanborhydrid zu einem Benzylether reduziert wird.

So wurde (L)-Dimethyltartrat in DME mit Benzaldehyddimethylacetal in Gegenwart von SnCl_2 unter Rückfluss zu **28** umgesetzt. Um eine quantitative Umsetzung des Diols zu erreichen, wurde Benzaldehyddimethylacetal in ca. 10% Überschuss eingesetzt. Die anschließende Trennung des

Durchführung

Produktes **28** gelang durch Destillation am Rotationsverdampfer und Umkristallisation aus Cyclohexan (Abb. 27).

Erhalten wurde **28** als farbloser Feststoff in Ausbeuten von 87%.

Nach Seebach¹⁰⁴ wurde das Benzylidenacetal **28** in Acetonitril mit Natriumcyanborhydrid in Gegenwart von Titan-tetrachlorid bei 0°C umgesetzt. Nach erschöpfender Extraktion der wässrigen Phase mit Dichlormethan wurde das Produkt durch Chromatographie über Kieselgel isoliert. In diesem Fall wurde eine Mischung von Ethylacetat und Cyclohexan im Verhältnis 1:1 als mobile Phase verwendet (Abb. 27).

Erhalten wurde **29** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 64%.

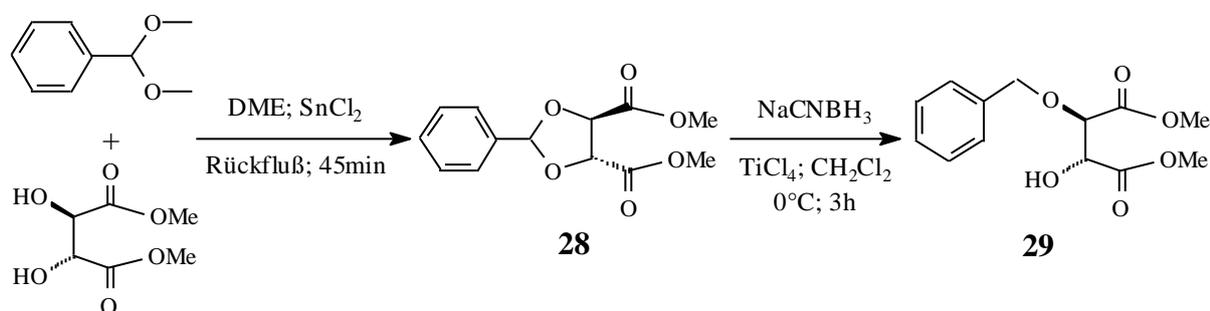


Abb. 27 Synthese von **29** über Acetalbildung an (*L*)-Dimethyltartrat

3.2.2 Verseifung von monogeschütztem Weinsäuredimethylester

Unter basischen Bedingungen lassen sich die Dimethylester leicht verseifen¹⁰⁵. Dazu wurde zunächst der Dimethylester **29** in einer Mischung aus Methanol und KOH_{aq} bei Raumtemperatur umgesetzt. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung sauer gestellt und mit Ethylacetat extrahiert (Abb. 28).

Erhalten wurde **30** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 93%.

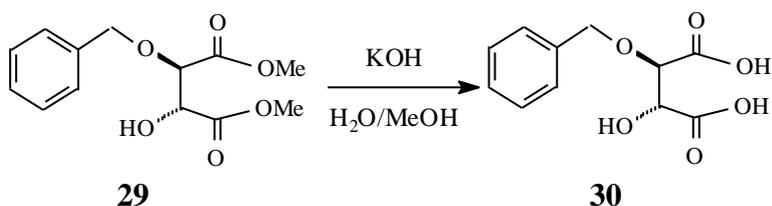


Abb. 28 Verseifung der Dimethylester zu **30**

3.2.2.1 Charakterisierung von Weinsäuremonobenzylether (30)

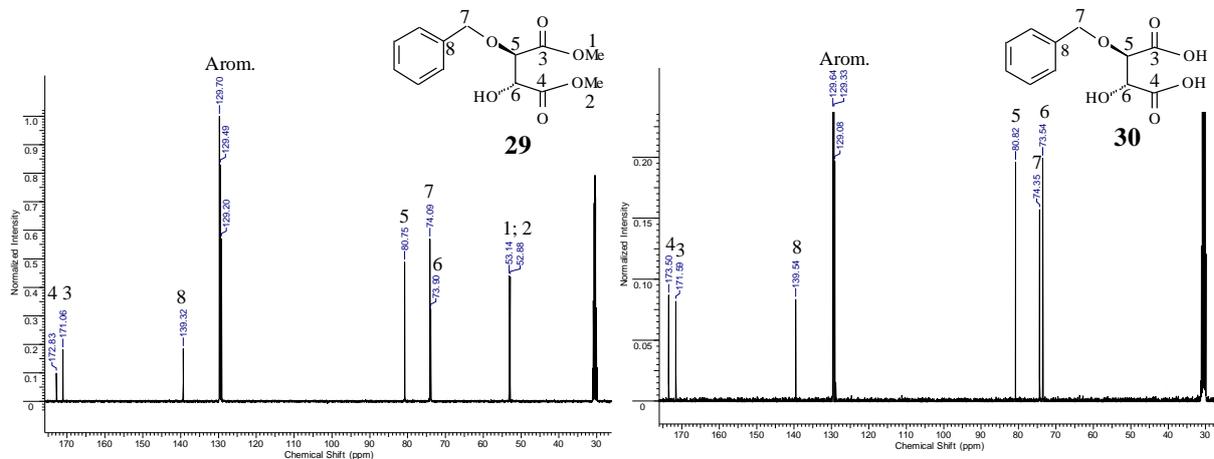


Abb. 29 Vergleich der ^{13}C -NMR Spektren von **29** und **30**; (400MHz, $\text{CO}(\text{CD}_3)_2$)

Im ^{13}C -NMR Spektrum vom **29** (Abb. 29) erkennt man die charakteristischen CH-Signale der Weinsäure bei $\delta = 73.54$ ppm und $\delta = 80.82$ ppm, die aromatischen Signale des Benzylrestes bei $\delta = 139$ ppm und die Methylgruppen C1 bei $\delta = 52.26$ ppm und C2 bei $\delta = 52.49$ ppm. Im ^{13}C NMR Spektrum von **30** sieht man hingegen nur die Signale der Weinsäure und des Benzylrestes.

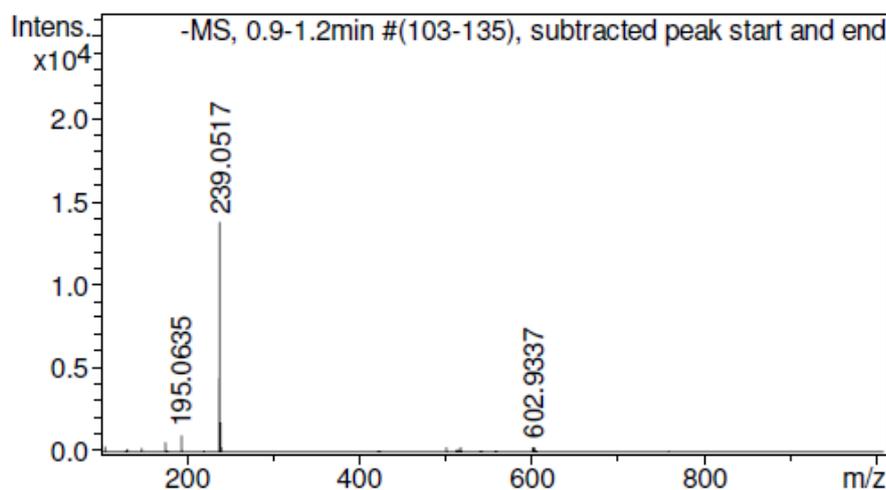


Abb. 30 Hochauflösendes Massenspektrum von **30**

Im hochauflösenden Massenspektrum (ESI) von **30** (Abb. 30) wurde eine Masse von $[\text{M}-\text{H}]^- = 239.0517\text{Da}$ gefunden (berechnet 239.0561Da).

3.2.3 Synthese von (*L*)-Monolauroylweinsäure (**32**)

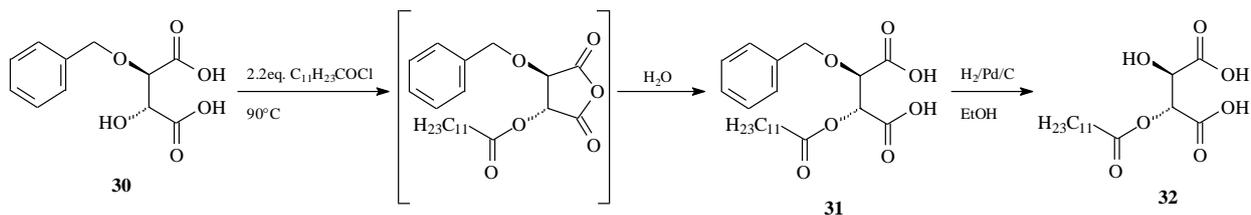


Abb. 31 Darstellung von (*L*)-Monolauroylweinsäure **32**

Die Acylierung erfolgt durch Umsetzung von **30** mit Lauroylchlorid bei $90^\circ C$. Für eine vollständige Umsetzung benötigt man mindestens zwei Äquivalente Säurechlorid. Dabei entsteht zunächst *O*-Lauroyl-*O'*-benzyl-weinsäureanhydrid (vgl. Kap. 3.1.1) als Zwischenprodukt, welches dann aber bei der Chromatographie über Kieselgel hydrolysiert, so dass die Dicarbonsäure **31** erhalten wird.

Anschließend wurde der Benzylether in Ethanol unter Wasserstoffgasatmosphäre in Gegenwart von Pd/C zu Verbindung **32** abgespalten (Abb. 31). Wobei **32** ausgehend von **30** mit einer Gesamtausbeute von 74% erhalten wurde.

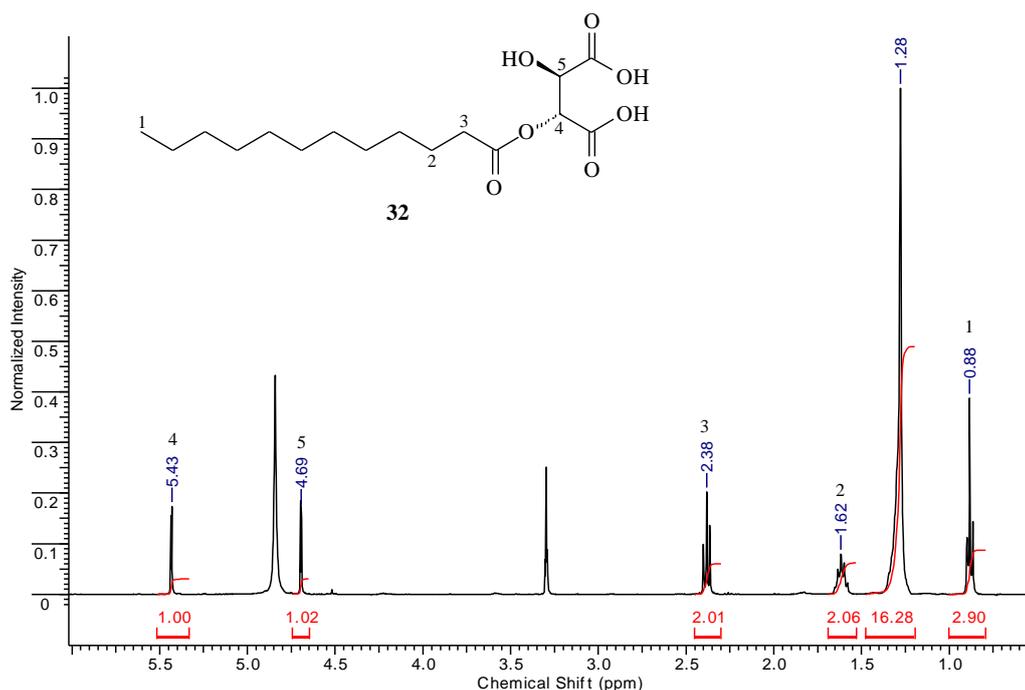
3.2.3.1 Die Charakterisierung von (*L*)-Monolauroylweinsäure

Abb. 32 ¹H-NMR Spektren von **32**; (400MHz, CD₃OD)

Im ¹H NMR Spektrum von **32** (Abb. 32) erkennt man bei $\delta = 0.88$ (t), 1.28 (m), 1.62 (m) und 2.38 (t) ppm die charakteristischen Signale des Lauroylrestes. Die Signale der Weinsäureprotonen liegen hingegen bei $\delta = 4.69$ ppm an C4 und $\delta = 5.43$ ppm an C5 als zwei Dubletts vor.

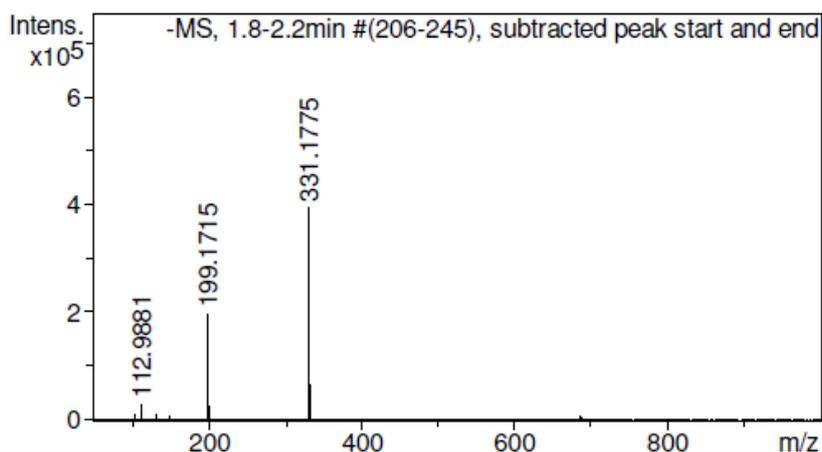


Abb. 33 Hochauflösendes Massenspektrum von **32**

Im hochauflösenden Massenspektrum (ESI) von **32** (Abb. 33) wurde eine Masse von $[M-H]^- = 331.1775$ Da gefunden (berechnet 331.1762Da).

3.2.4 Acylierung der (*L*)-Monolauroylweinsäure

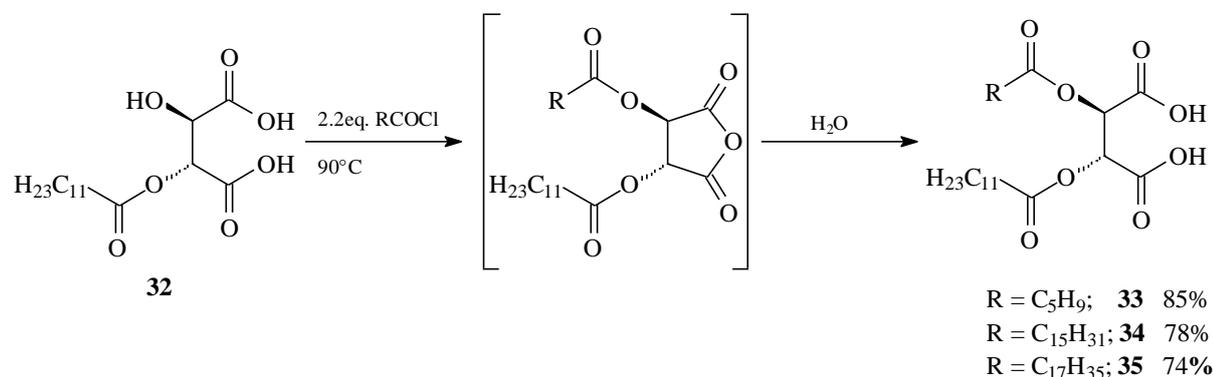


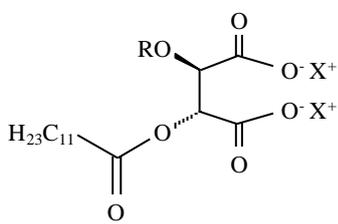
Abb. 34 Die Acylierung von **32**

Die zweite Acylierung erfolgte wiederum durch Umsetzung von **32** mit zwei Äquivalenten Säurechlorid bei 90°C. Die intermediär entstandenen Anhydride wurden wiederum direkt bei der säulenchromatographischen Reinigung in die entsprechenden Dicarbonsäuren überführt. Die so erhaltenen unsymmetrischen diacylierten Weinsäuren **33-35** wurden in hohen Ausbeuten von 74-85% erhalten (Abb. 34).

3.2.5 Tenseideigenschaften der unsymmetrisch *O,O'*-diacylierten Weinsäuren **33-35**

Analog zu den symmetrischen *O,O'*-acylierten Weinsäuren wurden nun auch bei den unsymmetrischen *O,O'*-diacylierten Weinsäuren (**33**, **34** und **35**) Oberflächenspannungsmessungen, CMC und Schaumvermögen untersucht. Dazu wurden ebenfalls die TEA-Salze hergestellt. Die Ergebnisse sind in Tab. 8 und Abb. 35 zusammengestellt.

Tab. 8 Oberflächenspannungsmessungen der Triethanolammonium-Salze von **33**, **34** und **35** im Vergleich mit **16**

$R = C_nH_{2n+1}$	$R=COC_{11}H_{23}$	$R=COC_4H_9$	$R=COC_{15}H_{31}$	$R=COC_{17}H_{35}$	
Verbindung	16	33	34	35	
	CMC (mmol/l)	0.4	0.2	0.4	0.5
	γ_{CMC} (mN/m)	23	29	25	26
	C_{20} (mmol/l)	0.003	0.03	0.001	0.03

CMC (SDS) = 8 mmol/l, γ_{CMC} (SDS) = 29 mN/m.
 $X^+ = NH(CH_2CH_2OH)_3^+$

Anders als bei den vergleichbaren symmetrischen Produkten **18** und **19** (vgl. Kap. 3.1), waren die TEA-Salze der Verbindungen **34** und **35** ausreichend wasserlöslich, dass Oberflächenspannungsmessungen durchgeführt werden konnten. Die CMC's der hergestellten nicht symmetrischen diacylierten Weinsäuren **33**, **34** und **35** sind jedoch in der gleichen Größenordnungen, wie die der *O,O'*-Dilauroylweinsäure (**16**). Andererseits zeigt diese Produktklasse ähnliche Werte bezüglich der Erniedrigung der Oberflächenspannung (Werte ≤ 29 mN/m) wie SDS.

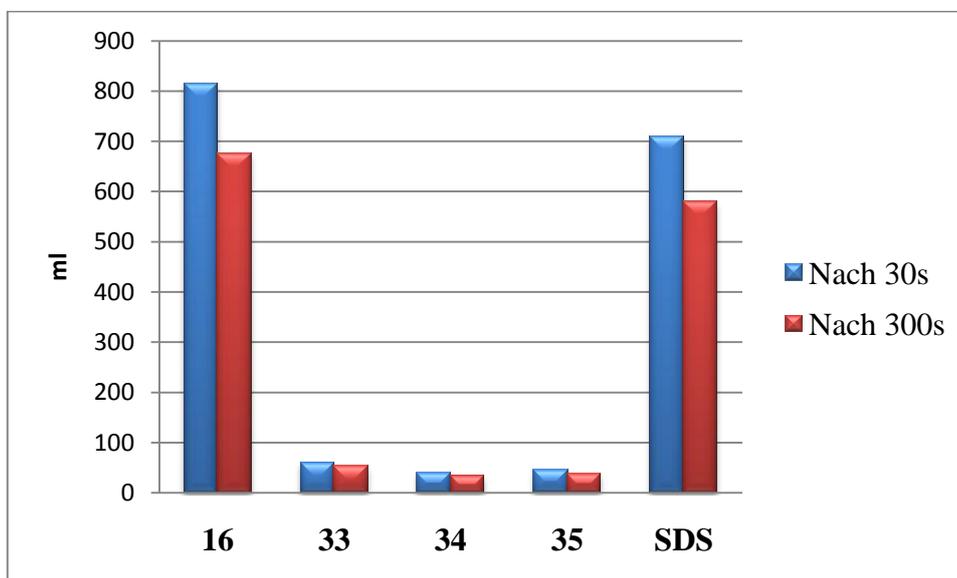


Abb. 35 Schaumvermögen (nach 30s) und Schaumstabilität (nach 300s) der TEA-Salze von **33**, **34** und **35** im Vergleich mit **16** (ml).

Völlig anders verhalten sie sich bei den Schaumuntersuchungen: Die Verbindungen (**33-35**) zeigen ein sehr niedriges Schaumvermögen im Vergleich zu *O,O'*-Dilauroylweinsäure (**16**) (Abb. 35).

3.2.6 Antimikrobielle Eigenschaften von 33-35

Die antimikrobiellen Eigenschaften der Verbindungen **33-35** wurden wiederum nach der Hemmhofmethode untersucht (vgl. Kap. 3.1.3) und die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tab. 9 Antimikrobielles Verhalten von **33, 34** und **35** im Vergleich mit **9**

Substanz	<i>Ps. Putida mt2</i>	<i>E. coli</i>	<i>Enterobacter aer.</i>	<i>S. aureus</i>	<i>M. luteus</i>	<i>Asp. niger</i>	<i>Ca. albicans</i>
16	+	-	-	-	-	-	-
33	+++	+	+	+++	+++	-	+++
34	-	-	-	-	(+)	-	-
35	-	-	-	-	(+)	-	-

- = kein Hemmhof; (+) = zugewachsener Hemmhof; + = Hemmhof mit Kolonien; ++ = Hemmhof mit sehr wenigen Kolonien; +++ = Hemmhof ohne Kolonien

Die TEA-Salze der Verbindungen **34, 35** mit längeren Acylresten genauso wie das TEA-Salz der *O,O'*-Dilauroylweinsäure **16** waren nahezu wirkungslos, allerdings zeigt die Verbindung **33** mit einem Pivaloyl-Rest eine bemerkenswerte wachstumshemmende Wirkung gegen einige der untersuchten Keime.

3.2.7 Zusammenfassung

Die unterschiedlich fettsäureacylierten Weinsäuren konnten über eine Schutzgruppenstrategie erfolgreich hergestellt werden. Im Vergleich dieser Verbindungen mit den symmetrischen fettsäureacylierten Weinsäuren (Kap. 3.1) konnte festgestellt werden, dass die Hydrophilie nicht signifikant verändert werden konnte. Jedoch waren die TEA-Salze der Verbindungen soweit wasserlöslich um Oberflächenspannungen durchführen zu können. Die dabei ermittelten CMC-Werte der Verbindungen **33-35** liegen zwischen 0.2 und 0.5mmol/l (ein Zehnerpotenz niedriger als die CMC von SDS), was für Gemini-Tenside noch zu hoch ist (vgl. Kap. 1.1.7). Letztendlich

Durchführung

zeigt auch der Ansatz über „nicht symmetrische“ Weinsäuren zu wirkungsvollen Gemini-Tensiden zu kommen, keinen Erfolg, weil (a) der synthetische Aufwand zu hoch ist und (b) die physikochemische Eigenschaften noch zu schlecht sind.

3.3 Polyethylenglykol modifizierte *O,O'*-diacylierte Weinsäure

In den vergangenen Abschnitt konnte bereits gezeigt werden, dass die *O,O'*-diacylierten Weinsäureanhydride glatt und selektiv mit Wasser zu den entsprechenden Dicarbonsäuren umgesetzt werden können. Allerdings zeigten weder die symmetrisch noch die unsymmetrisch acylierten Weinsäuren Eigenschaften von Gemini-Tensiden. Um die Hydrophilie der Moleküle zu erhöhen, bot sich z.B. die Einführung von Polyethylenglykol (PEG)-Einheiten an. In der Technik ist es das kostengünstigste Standard-Verfahren um Fettalkohole oder Fettsäure nach Bedarf zu hydrophilisieren. Dabei werden diese mit Ethylenoxid (EO) oder Propylenoxid (PO) unter alkalischen Bedingungen umgesetzt. Nur die zugesetzte Menge an Epoxiden entscheidet über den durchschnittlich Polymerisationsgrad der Polyethylenglykole. Man erhält dabei ethoxylierte Fettalkohole und Fettsäure mit nicht eindeutig definierten PEG-Einheiten, die aber in diese Form in die Anwendung gelangen.

Um das Produktspektrum zu vereinfachen, sollte im Labor erst einmal nur definierte PEG's zur weiteren Hydrophilisierung der Weinsäurederivate eingeführt werden. Dazu boten sich zunächst kommerziell verfügbare Reagentien wie Triethylenglykol oder besser das „monofunktionalisierte“ Derivat, nämlich Triethylenglykol monomethylether an.

3.3.1 Umsetzungen von *O,O'*-diacylierten Weinsäureanhydriden mit Triethylenglykolmonomethylether

3.3.1.1 Synthese

Um mögliche Nebenreaktionen, wie Disubstitutionen bei Verwendung von Glykolen zu vermeiden, wurde Triethylenglykolmonomethylether für die Öffnungsreaktionen mit *O,O'*-diacylierten Weinsäuren verwendet.

Zum Vergleich wurde aber auch ein entsprechendes technisches Gemisch mit einer durchschnittlichen Molmasse von 350Da ($7 \leq n \leq 8$) mit *O,O'*-Dilauroylweinsäureanhydrid umgesetzt.

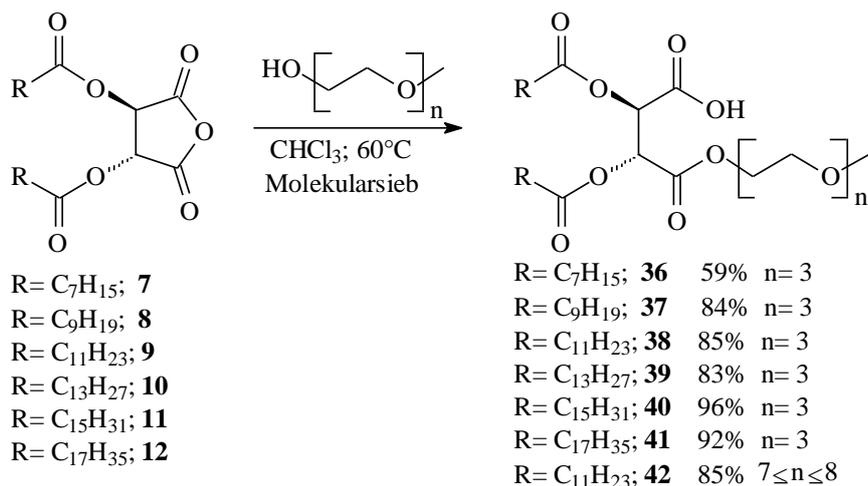


Abb. 36 Reaktionen von *O,O'*-diacylierten Weinsäureanhydriden mit Polyethylenglykolmonomethylether ($n=3$, $7 \leq n \leq 8$)

Eine Reihe von unterschiedlich substituierten *O,O'*-diacylierten Weinsäureanhydriden **7-12** wurden in Chloroform bei 60°C mit Triethylenglykolmonomethylether in Gegenwart von Molekularsieb (3Å, Pulver) umgesetzt.

Die Reaktionen verliefen prinzipiell quantitativ. Zur Isolation der Produkte wurde einfach das Molekularsieb abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Bei den Reaktionen muss strikt auf wasserfreie Bedingungen geachtet werden, d.h. die Edukte wurden vorher entsprechend behandelt. Triethylenglykolmonomethylether und Polyethylenglykolmonomethylether (Av. MW. 350Da) wurden über Aluminiumoxid getrocknet und über Molekularsieb gelagert. Für die Reaktionen wurde aktiviertes Molekularsieb angewendet und unter Inertbedingungen gearbeitet. Nur so war es möglich, die Reaktionen quantitativ verlaufen zu lassen. Ein Teil des Produktes blieb offenbar bei der Aufarbeitung an das Molekularsieb gebunden, was sich im Ausbeuteverlust bemerkbar machte.

Das Edukt, *O,O'*-Dioctylweinsäureanhydrid (**7**) konnte nur mit einer Reinheit von ca. 90% eingesetzt werden, das Folgeprodukt **36** konnte nach Säulenchromatographie mit einer Ausbeute von 59% isoliert werden.

3.3.1.2 Charakterisierung der Kombinationsprodukte aus Triethylglykolmonomethylether und *O,O'*-diacylierten Weinsäureanhydriden

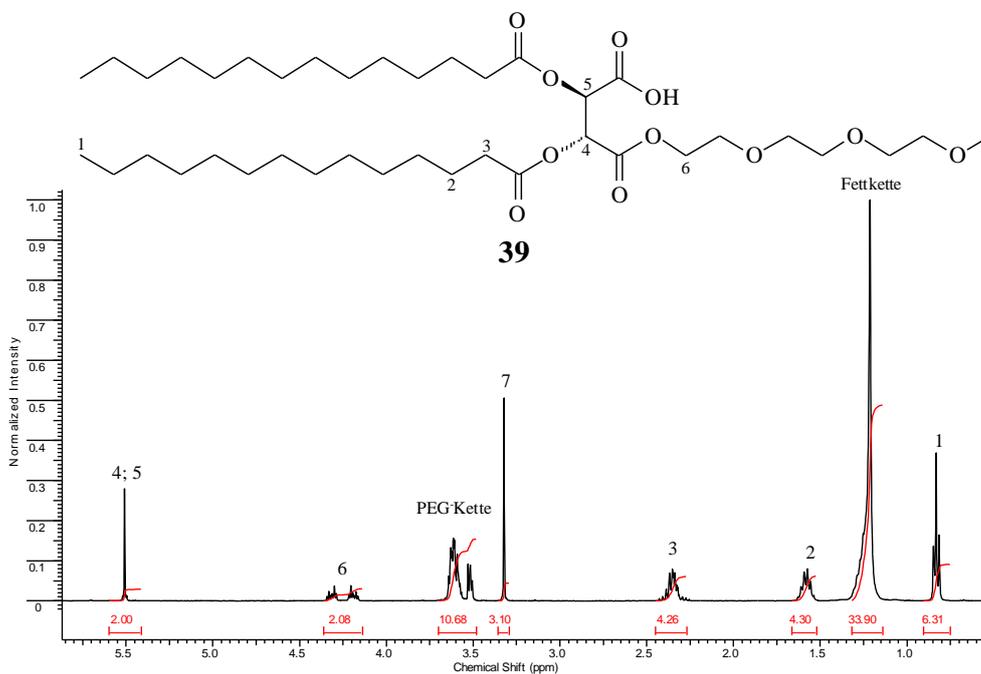


Abb. 37 ¹H-NMR Spektrum von **39**; (400MHz, CHCl₃)

Um die typischen Merkmale dieser Verbindungsklasse NMR-analytisch zu beschreiben, wurde exemplarisch Verbindung **39** gewählt.

Im ¹H-NMR Spektrum von **39** (Abb. 37) sieht man die charakteristischen Signale der Fettsäureketten bei $\delta = 0.87$ ppm (C1), 1.3 ppm (C2) und 3.6 ppm (C3) und die der PEG-Ketten bei $\delta = 3.6$ ppm. Als „NMR-Sonden“ erschienen die zwei Protonen an Position 6 bei $\delta = 4.22$ ppm als Multipllett, die Methylgruppe 7 als Singulett $\delta = 3.32$ ppm und bei $\delta = 5.51$ ppm das Signal der CH-Gruppen (C4 und C5) der Weinsäure als Singulett.

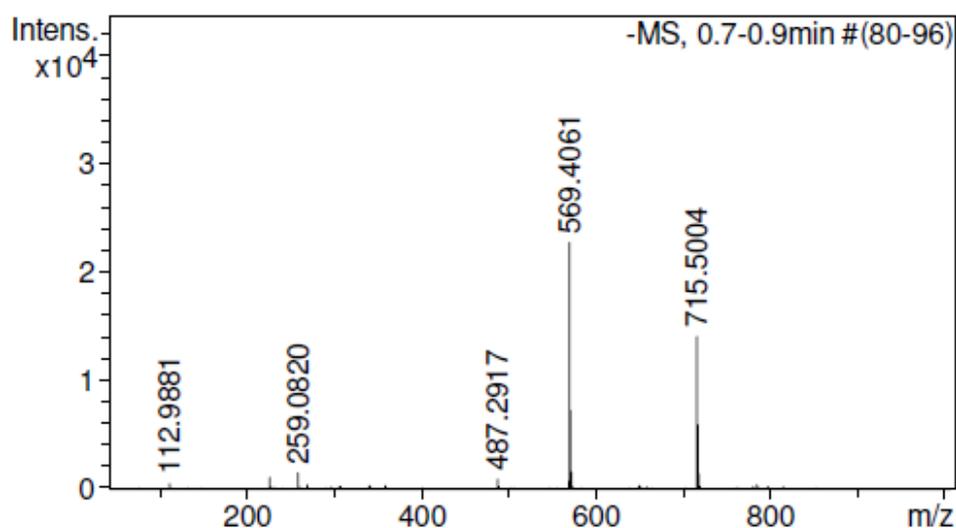


Abb. 38 Hochauflösendes Massenspektrum von **39**

Im hochauflösenden Massenspektrum (ESI) von **39** (Abb. 38) wurde eine Masse von $[M-H]^- = 715.5004\text{Da}$ gefunden (berechnet 715.5002Da).

Die gesamten Ergebnisse der ESI-MS-Messungen der Verbindungen **36-41** sind in Tab. 10 zusammengefasst.

Tab. 10 ESI-MS-Ergebnisse der Produkte **36-41**

Verbindung	Ion	Masse (Da)	
		berechnet	gefunden
36	$[M-H]^-$	547.3124	547.3131
37	$[M-H]^-$	603.3750	603.3770
38	$[M-H]^-$	659.4377	659.4376
39	$[M-H]^-$	715.5002	715.5004
40	$[M-H]^-$	771.5628	771.5682
41	$[M+NH_4]^+$	846.6665	846.6753

3.3.1.3 Tensideigenschaften der Verbindungen 36-42.

Die Tensideigenschaften wurden analog zu den bisherigen Untersuchungen bestimmt, nämlich die CMC-, γ_{CMC} und die C_{20} -Werte. Zudem wurden Schaumvermögen und Schaumstabilität untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 11 und Abb. 39 zusammengefasst.

Tab. 11 Ergebnisse der Oberflächenspannungsmessungen an wässrigen Lösungen der Triethanolammoniumsalze von 36-42

	CMC (mmol/l)	γ_{CMC} (mN/m)	C_{20} (mmol/l)
36	2.1	27	0.03
37	0.3	26	0.001
38	0.004	29	0.0005
39	0.09	30	0.02
40	*	*	*
41	0.0009	35	0.0002
42	0.003	25	0.0001

CMC (SDS) = 8 mmol/l, C_{20} (SDS) = 3 mmol/l, γ_{cmc} (SDS) = 29 mN/m.

*: Nicht feststellbar

Bei den Weinsäurederivaten **36-42** variieren die gemessenen CMC-Werte von 2.1 bis 0.0009 mmol/l und die Oberflächenspannungen (γ_{CMC}) von 25 bis 35 mN/m. Zunächst nimmt die CMC mit zunehmender Alkylkettenlänge von 2.1 mmol/l (R= C_7H_{15} ; **36**) auf 0.004 mmol/l (R= $C_{11}H_{23}$; **38**) deutlich ab. Interessanterweise zeigt das Myrinstinsäurederivat **39** mit 0.09 mmol/l einen unerwartet hohen CMC-Wert. Eine wiederholte Messung lieferte das gleiche Resultat, so dass mögliche Messfehler ausgeschlossen werden konnten. Für **40** konnte der kein eindeutiger CMC-Wert ermittelt werden, da die Oberflächenspannung bei zunehmender Tensidkonzentration weiter sinkt. In diese Reihe zeigt **41** mit 9×10^{-4} mmol/l die niedrigste CMC und liegt damit in dem für Gemini-Tenside zu erwartenden Bereich.

Das hergestellte Kombinationsprodukt **42** aus *O,O'*-Dilauroylweinsäureanhydrid und dem Polyethylenglykolmonomethylether (Av. MW 350) zeigt ähnliche CMC- und C_{20} -Werte wie **38**,

d.h. offenbar hat eine Verdopplung der PEG Kettenlänge keinen signifikanten Einfluss auf die Tenseigenschaften.

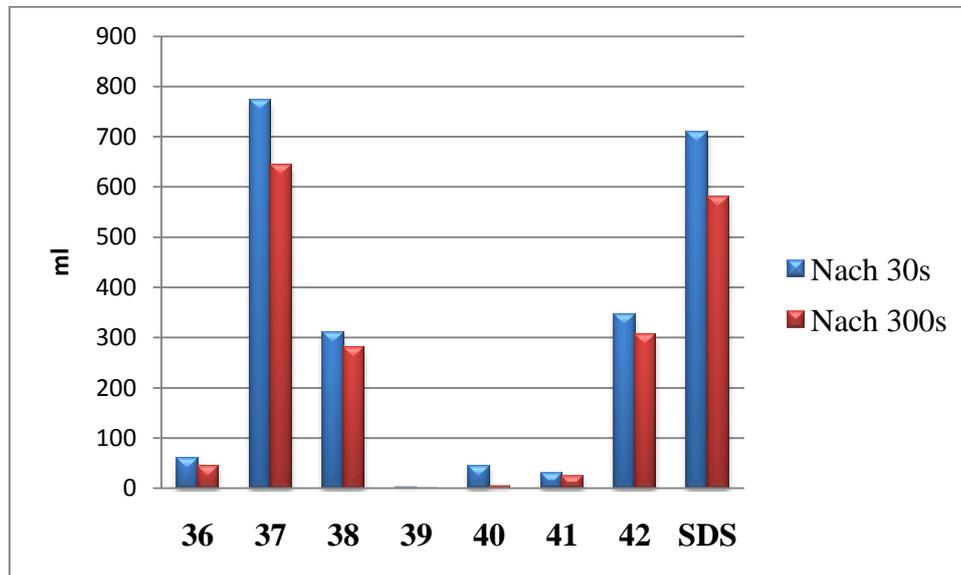


Abb. 39 Schaumvermögen (nach 30s) und Schaumstabilität (nach 300s) der TEA-Salze von **36- 42** im Vergleich mit SDS als Standard (ml)

Die TEA-Salze der Weinsäurederivate **37**, **38** und **42** sind gute Schaumbildner. Die Verbindung **37** erreicht ein Maximum in dieser Reihe, mit einem höheren Schaumvolumen als der Standard SDS. Die langkettige Derivate **39**, **40** und **41** sind überraschenderweise keine Schäumer.

Auch hier zeigt das hergestellte Kombinationsprodukt aus *O,O'*-Dilauroylweinsäureanhydrid und dem Polyethylenglykolmonomethylether (Av. MW 350) **42** ein ähnliches Schaumverhalten wie **38**.

3.3.1.4 Antimikrobielle Eigenschaften von 36-42

Antimikrobielle Eigenschaften der Verbindungen **36-42** wurden wiederum nach der Hemmhofmethode untersucht (Siehe Kap. 3.1.3) und sind in der Tab. 12 zusammengefasst.

Tab. 12 Antimikrobielles Verhalten von **36-42**

Substanz	<i>Ps. Putida mt2</i>	<i>E. coli</i>	<i>Enterobacter aer.</i>	<i>S. aureus</i>	<i>M. luteus</i>	<i>Asp. niger</i>	<i>Ca. albicans</i>
36	+++	+++	+++	+++	+++	(+)	+++
37	+++	++	+++	+++	+++	-	+++
38	+++	+++	+++	-	+++	-	+++
39	++	-	+	-	-	++	-
40	+	-	(+)	-	-	+	-
41	-	-	-	-	-	+++	-
42	-	++	++	-	++	-	-

- = kein Hemmhof; (+) = zugewachsener Hemmhof; + = Hemmhof mit Kolonien; ++ = Hemmhof mit sehr wenigen Kolonien; +++ = Hemmhof ohne Kolonien

Die Derivate **36**, **37** und **38** zeigten deutliche wachstumshemmende Wirkung gegenüber allen getesteten Mikroorganismen. Bei den Derivaten mit längeren Kettenlängen wurden niedrigere Aktivitäten beobachtet.

Das technische Produkt **42** zeigte aber keine bemerkenswerte wachstumshemmende Wirkung.

3.3.1.5 Zusammenfassung

Die Kombination von Triethylenglykolmonomethylether mit verschiedenen *O,O'*-acylierten Weinsäureanhydriden führte glatt zu den oberflächenaktiven Verbindungen **36-42**. Im Vergleich dieser Substanzen mit den *O,O'*-diacylierten Weinsäuren (siehe Kap.3.1) konnten bemerkenswerte Fortschritte festgestellt werden. Die Hydrophilie konnte erhöht werden, wodurch gut wasserlösliche Verbindungen erhalten wurden. Es wurden nun auch deutlich niedrigere CMC-Werte bis zu 9×10^{-4} mmol/l beobachtet. Dieser Effekt wurde für Gemini-Tenside erwartet und konnte hiermit realisiert werden. Auch bei den mikrobiellen Untersuchungen zeigten die Verbindungen **36-38** sehr gute antibakterielle Eigenschaften.

So war möglich, durch einfache Synthesen der *O,O'*-diacylierten Weinsäureanhydriden mit preislich sehr günstigen PEG's zu sehr wirkungsvollen Gemini-Tensiden zu gelangen, die je nach Anwendungsprofil maßgeschneidert werden können.

Durchführung

Dies führte nunmehr zu der Überlegung, die zweite Carbonsäure der *O,O'*-diacylierten Weinsäure-monoester auch mit Triethylenglykolmonomethylether zu verestern und die damit verbundenen Auswirkungen auf das Eigenschaftsprofil der Verbindungen zu beobachten.

3.3.2 Nicht ionische Gemini-Tenside auf Basis von Weinsäure

In einem ersten strategischen Ansatz sollten die o.g. *O,O'*-diacylierten Weinsäuremonoester **36-41** eine weiteres Mal mit Triethylglykolmonomethylether verestert werden, um diese beiden Produktreihen miteinander vergleichen zu können. Damit der synthetische Aufwand für die geplante Produktreihe auf ein Minimum reduziert wird, wurden die Produkte nicht über die konventionelle „Anhydridroute“ hergestellt. Vielmehr wurde zuerst Weinsäuredi-(triethylglykolmonomethylether)ester als zentraler Baustein hergestellt. Dieser wiederum wurde anschließend mit unterschiedlichen Fettsäuren bzw. Fettsäurechloriden zu den gewünschten Produkten acyliert.

3.3.2.1 Synthese

Zur Synthese des zentralen Bausteines **43** wurde Weinsäure mit zwei Äquivalenten Triethylglykolmonomethylether in Cyclohexan bei 110°C am Wasserabscheider in Gegenwart von *p*-TsOH gerührt. Nach Isolation durch Extraktion wurde der Weinsäuredi(triethylglykolmonomethylether)ester **43** in 44%iger Ausbeute erhalten. Dieser wurde anschließend mit verschiedenen Fettsäurechloriden der Kettenlängen C-8, C-10, C-12, C-14, C-16 und C-18 im Mikrowellenreaktor acyliert. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurden die Produkte in Ausbeuten um ca. 50% erhalten (Abb. 40).

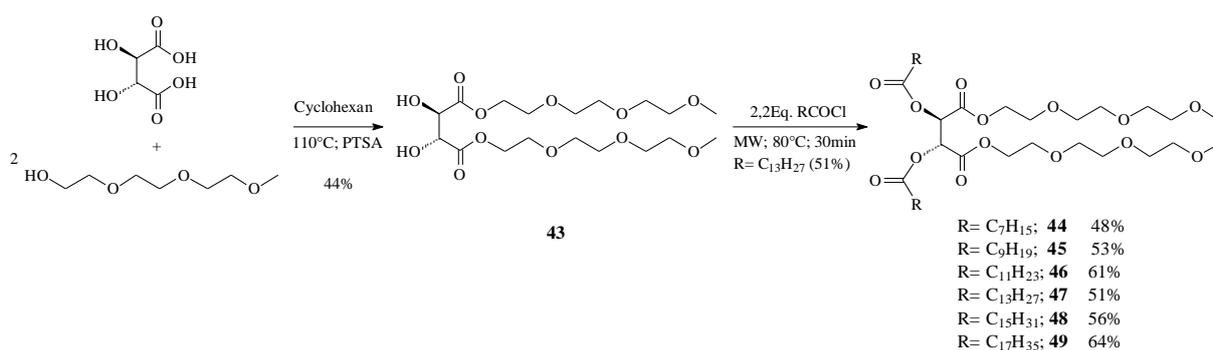


Abb. 40 Synthese der *O,O'*-diacylierten Weinsäurediester **44-49**

3.3.2.2 Charakterisierung von (46)

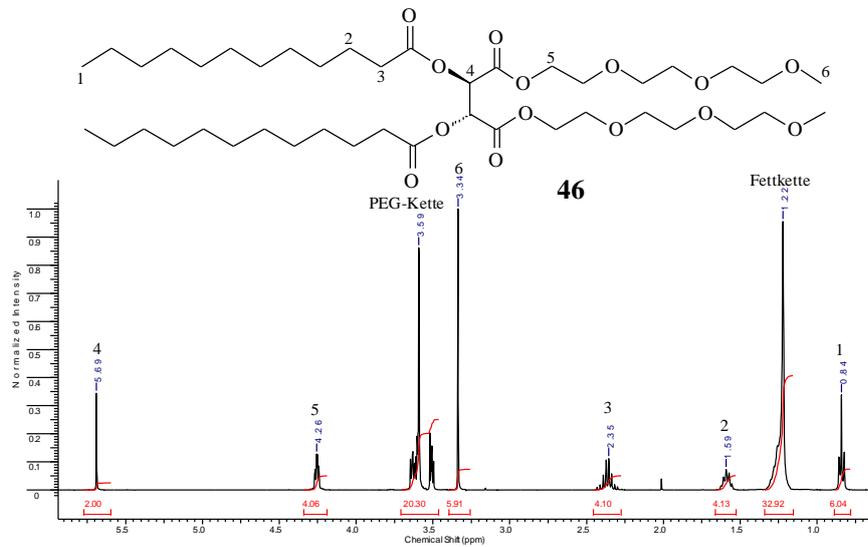


Abb. 41 ¹H-NMR Spektrum von 46; (400MHz, CHCl₃)

Um die typischen Merkmale dieser Verbindungsklasse NMR-analytisch zu beschreiben, wurde exemplarisch Verbindung 46 gewählt.

46 zeigt im ¹H-NMR Spektrum (Abb. 41) die typischen Signale der Alkyl- und PEG-Ketten (vgl. Kap. 3.3.1.2). Bei $\delta = 3.34$ ppm erscheinen die sechs Protonen der beiden Methylethergruppen (C6) als Singulett. Das Signal für die Protonen an Position 4 erscheint als Singulett bei $\delta = 5.69$ ppm.

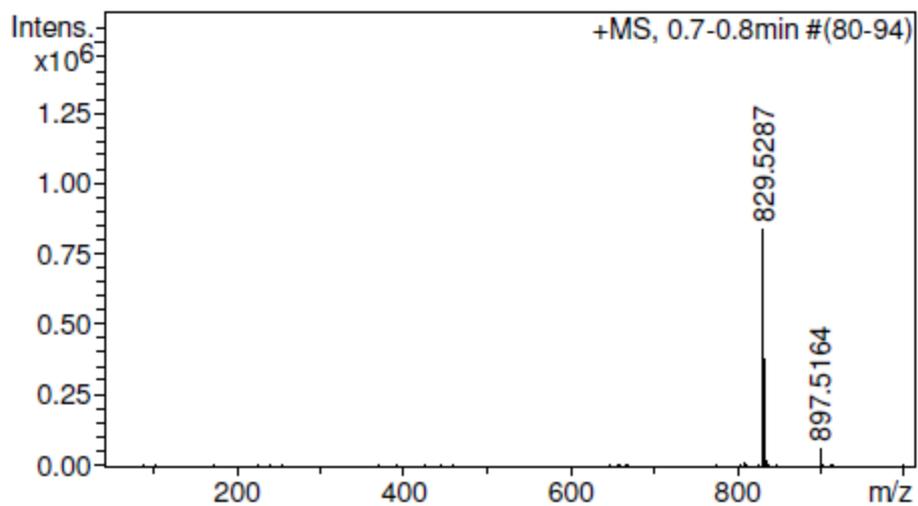


Abb. 42 Hochauflösendes Massenspektrum von 46

Durchführung

Im hochauflösenden Massenspektrum (ESI⁺) von **46** (Abb. 42) wurde eine Masse von [M+Na]⁺ = 829.5287Da gefunden (berechnet 829.5284Da [M+Na]⁺).

Die gesamten Ergebnisse der ESI-MS-Messungen der Verbindungen **44-49** sind in Tab. 13 zusammengefasst.

Tab. 13 ESI-MS-Ergebnisse der Produkte **44-49**

Verbindung	Ion	Masse (Da)	
		berechnet	gefunden
44	[M+Na] ⁺	717.4032	717.4022
45	[M+Na] ⁺	773.4658	773.4684
46	[M+Na] ⁺	829.5284	829.5287
47	[M+Na] ⁺	885.5910	885.5895
48	[M+Na] ⁺	941.6536	941.6543
49	[M+Na] ⁺	997.7162	997.7168

3.3.2.3 Tenseigenschaften der nichtionischen Tenside auf Basis von Weinsäure

Leider zeigten die hier hergestellten Verbindungen **44-49** allesamt schlechte Wasserlöslichkeiten. Daher konnten auch keine CMC-Werte oder Oberflächenspannungen bestimmt werden. Auch bei mikrobiellen Untersuchungen zeigen diese Derivate keine nennenswerte wachstumshemmende Wirkung gegenüber den meisten getesteten Mikroorganismen.

3.3.3 Anionische Tenside auf Basis von Weinsäure (als Natriumsulfate)

Um die Hydrophilie der *O,O'*-diacylierten Weinsäurediäthylglykolmonomethyletherester **44-49** zu erhöhen, wurde entschieden, die Methyletherendgruppen durch Sulfatgruppen zu substituieren. Um das zu erreichen, sind endständige Alkoholfunktionen notwendig, die abschließend sulfatiert werden können (Abb. 43).

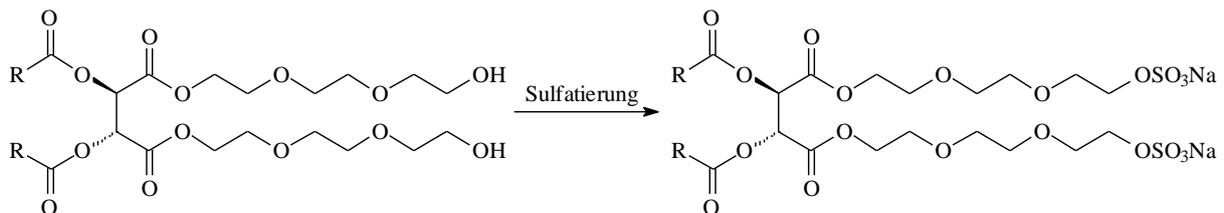


Abb. 43 Anionische Tenside auf Basis von Weinsäure

3.3.3.1 Synthese

Um die in Abbildung 43 skizzierten Verbindungen zu erhalten, bot es sich an, den in Kapitel 3.3.2. beschriebenen Weg einzuschlagen, nämlich zunächst Weinsäure mit einem geschützten bzw. monofunktionalisierte Triethylglykol-Diester in einen Zentralbaustein zu überführen, der dann wiederum mit verschiedenen Fettsäurechloriden acyliert werden kann. Anschließende Entschützung der endständigen Alkohole und Sulfatierung sollte dann zu den gewünschten Produkten führen.

So wurde (*L*)-Weinsäure mit Triethylglykolmonobenzylether in Gegenwart von *p*-TsOH in Cyclohexan umgesetzt. Man erhielt den entsprechenden Diester **50** in einer isolierten Ausbeute von 72%. Die anschließende Acylierung gelang wiederum mit einem Überschuss an Säurechloriden der Kettenlänge C-8, C-10, C-12, C-14, C-16 und C-18 in Mikrowellenreaktor. Leider gelang die Aufreinigung der Produkte nicht. Das Problem lag darin, dass sich die Produkte und die entsprechenden Fettsäuren in ihrer Polarität wenig voneinander unterschieden ($\Delta R_f < 0.1$), d.h. sie waren chromatographisch nicht trennbar!

Dies machte ein Strategiewechsel notwendig. Es wurde versucht, die gewünschten Produkte über die „Anhydridroute“ zu synthetisieren.

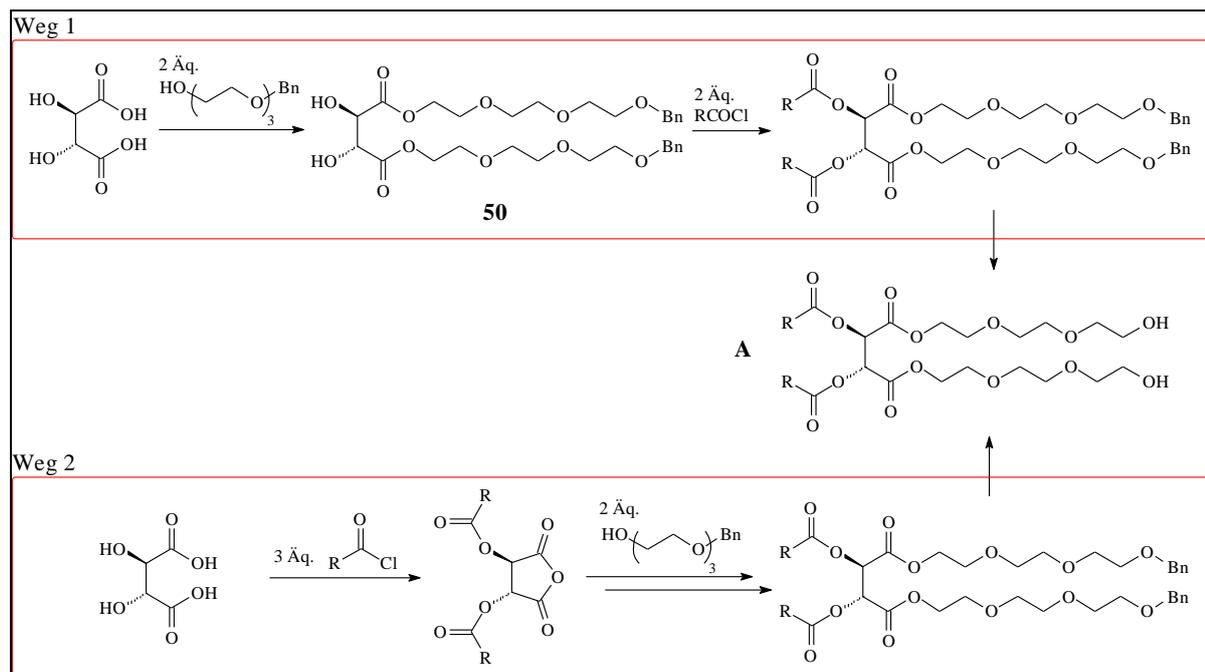
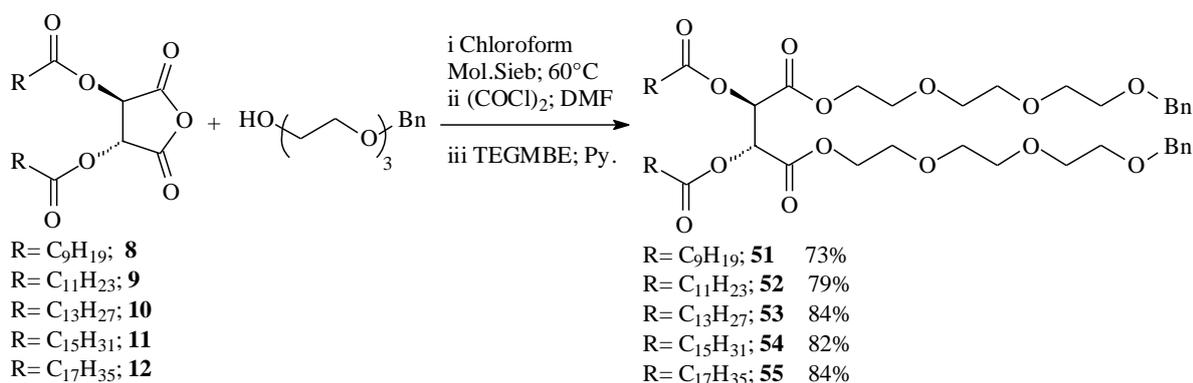


Abb. 44 Synthesewege 1 und 2 zur Herstellung von **A**

Dazu wurden zunächst die *O,O'*-diacylierten Weinsäureanhydride mit einem Äquivalent Triethylglykolmonobenzylether in Chloroform (abs.) bei 60°C umgesetzt. Anschließend wurde „in-situ“ die noch freie Carbonsäure mit Oxalylchlorid in das entsprechende Säurechlorid überführt und mit 1.1 Äquivalenten Triethylglykolmonobenzylether in Gegenwart von Pyridin weitere 4h bei Raumtemperatur weitergerührt. Die Reinigung des Produktes gelang durch Chromatographie über Kieselgel. Erhalten wurden so die Verbindungen **51-55** in Ausbeuten von 73-84% (Abb. 45).



Bn = Benzyl

Abb. 45 Reaktionsgleichung der Synthese von **51-55**

Durchführung

Zur Abspaltung der Benzyl-Schutzgruppen wurden die Verbindungen **51-55** in einer Mischung aus Methanol und Ethanol (50:50) in Gegenwart von Pd/C (10%) unter Wasserstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Die Hydrierung verläuft unter konventionellen Bedingungen auch nach mehreren Tagen Rührzeit unvollständig. Es zeigte sich aber, dass die Entschützungen gut gelingen, wenn man den Katalysator nach 4h Rührzeit durch frischen Katalysator ersetzt. Nach weiteren 24h Rührzeit konnte per DC ein vollständiger Umsatz festgestellt werden. So erhält man die Diole **56-60** nach 24h Reaktionszeit in Ausbeuten von 77-96% (Abb. 46).

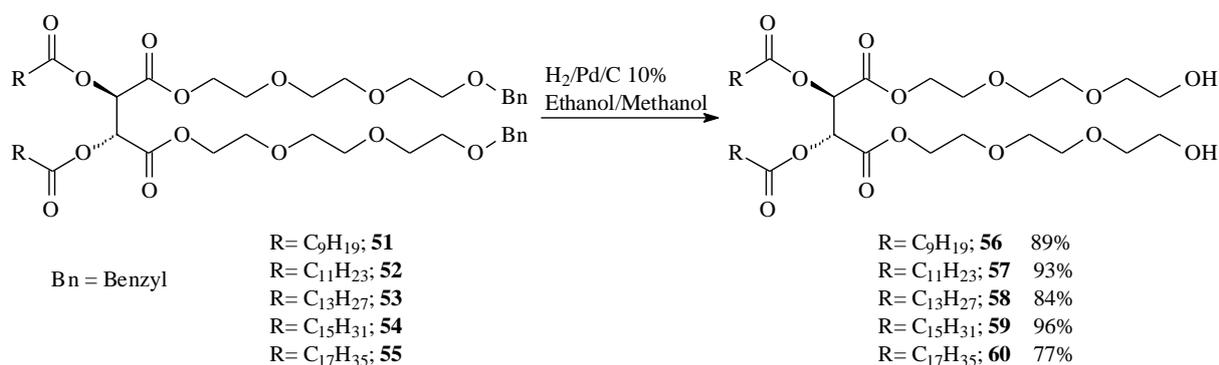


Abb. 46 Abspaltung der Benzyl-Schutzgruppen zu den Produkten **56-60**

Zur weiteren Überführung der Verbindungen in die gewünschte „Bis-Ethersulfate“, wurden die Verbindungen in **51-55** zunächst in wasserfreiem Dioxan gelöst. Zu dieser Mischung wurde ein Überschuss des Sulfatierungsreagenzes Schwefeltrioxid-Pyridin-Komplex¹⁰⁶ gegeben und die entstehenden Suspensionen bei 30°C für 3 Stunden gerührt.

Nach dieser Zeit wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit konz. Natronlauge auf pH 7-8 eingestellt. Die Lösungen wurden eingefroren und gefriergetrocknet. Der feste Rückstand konnte säulenchromatographisch gereinigt werden.

Man erhielt die gewünschten Verbindungen **61-65** in Ausbeuten zwischen 52 und 77% (Abb. 47).

Durchführung

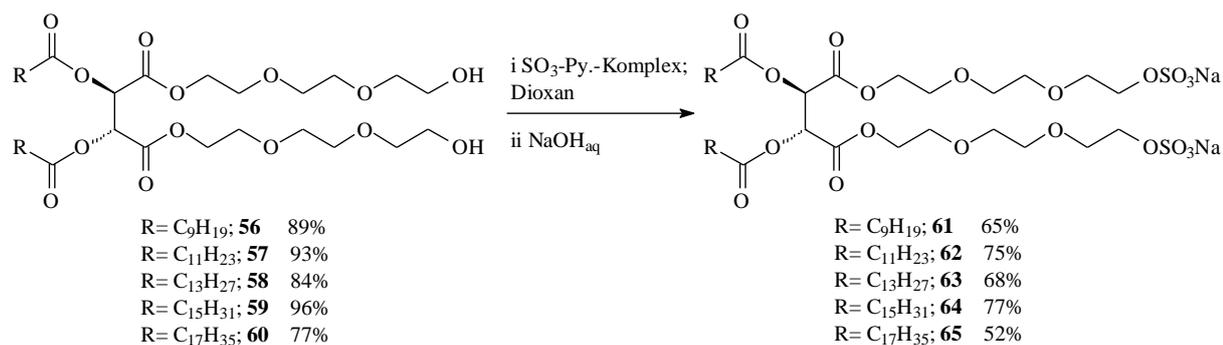


Abb. 47 Herstellung der anionischen Tenside **61-65**

3.3.3.2 Charakterisierung der Verbindungen **61-65**

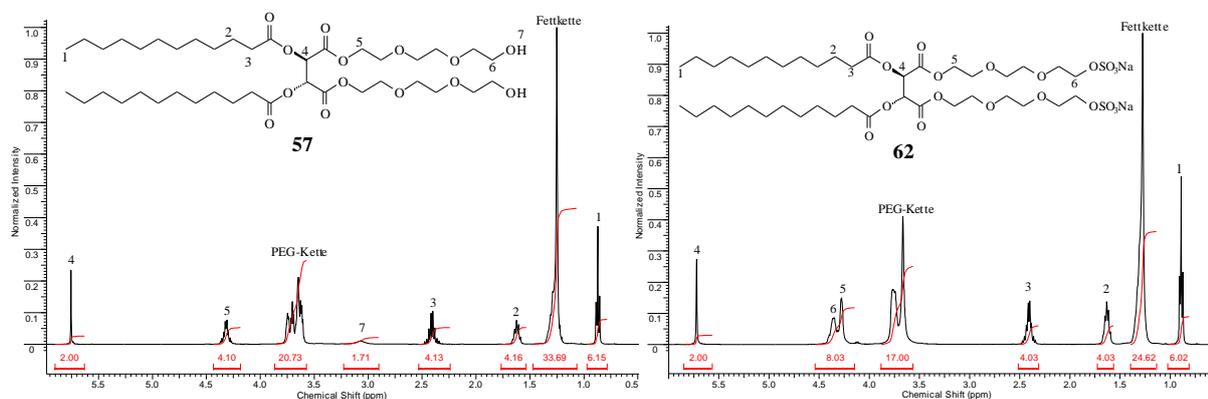


Abb. 48 Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ Spektren von **57** und **62**; (400MHz, CHCl_3)

Die Charakterisierung wird exemplarisch an Verbindung **62** und diese im Vergleich mit dem entsprechenden Edukt **57** beschrieben (Abb. 48).

In den $^1\text{H-NMR}$ Spektren (Abb. 48) von **57** und **62** findet man zunächst alle charakteristischen Signale der Alkyl- und PEG-Ketten (vgl. Kap. 3.3.1.2). Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **62** sieht man nun die beiden Protonen an Position C6 bei $\delta = 4.39$ ppm, die vorher in den Signalen der PEG-Kette bei $\delta = 3.6$ ppm zu finden waren. Die zwei Protonen der Weinsäure an C4 erscheinen bei $\delta = 5.83$ ppm als Singulett.

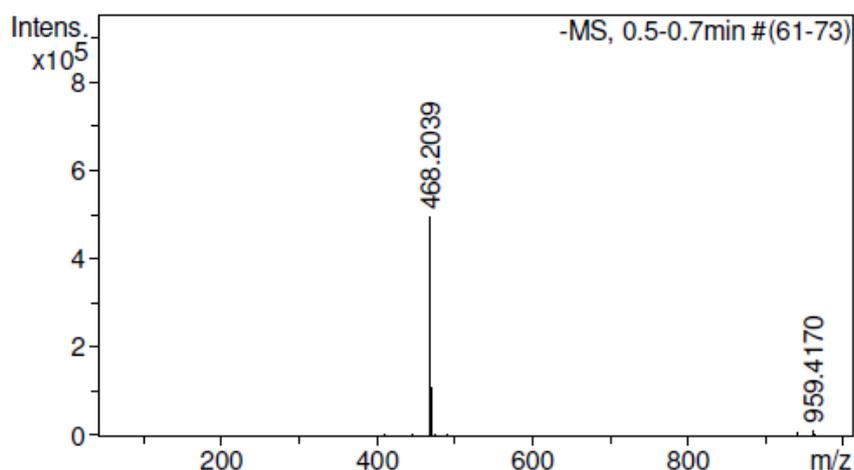


Abb. 49 Hochauflösendes Massenspektrum von **62**

Im hochauflösenden Massenspektrum (ESI) von **46** (Abb. 49) wurde eine Masse von $[M-2Na]^{2-} = 468.2039\text{Da}$ gefunden (berechnet 468.2035Da $[M-2Na]^{2-}$).

Die gesamten Ergebnisse der ESI-MS-Messungen der Verbindungen **61-65** sind in Tab. 14 zusammengefasst.

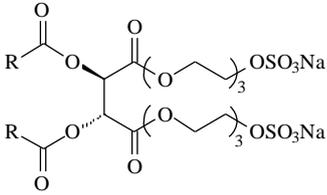
Tab. 14 ESI-MS-Ergebnisse der Produkte **61-65**

Verbindung	Ion	Masse (Da)	
		berechnet	gefunden
61	$[M-2Na]^{2+}$	440.1722	440.1700
62	$[M-2Na]^{2+}$	468.2035	468.2039
63	$[M-2Na]^{2+}$	496.2348	496.2343
64	$[M-2Na]^{2+}$	524.2661	524.2662
65	$[M-2Na]^{2+}$	552.2974	552.2974

3.3.3.3 Tensideigenschaften der Verbindungen 61-65.

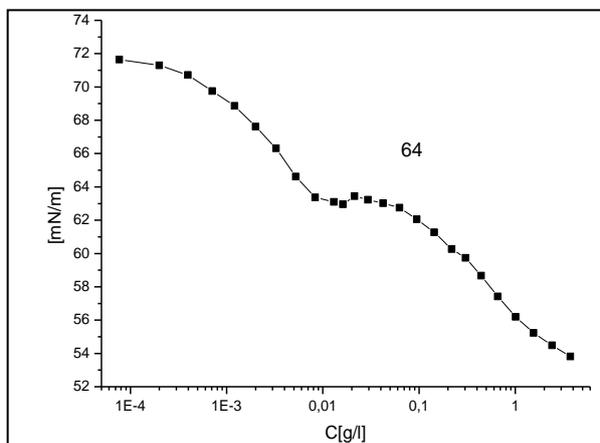
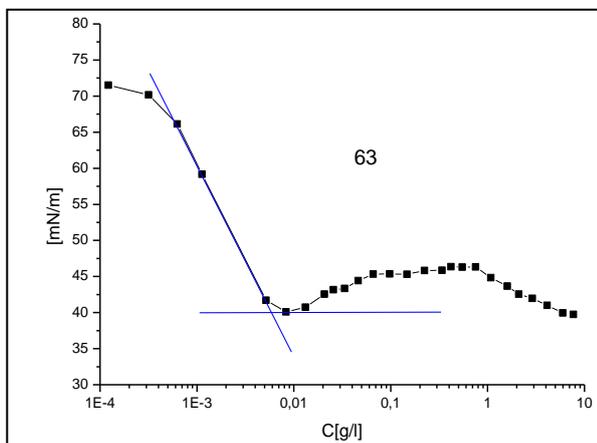
Die Tensideigenschaften wurden analog zu den bisherigen Untersuchungen bestimmt, nämlich die CMC-, γ_{CMC} und die C_{20} -Werte. Zudem wurden Schaumvermögen und Schaumstabilität untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 15 und Abb. 51 zusammengestellt.

Tab. 15 Ergebnisse der Oberflächenspannungsmessungen an wässrigen Lösungen von **61-65**

$R = C_nH_{2n+1}$		$R = C_9H_{19}$	$R = C_{11}H_{23}$	$R = C_{13}H_{27}$	$R = C_{15}H_{31}$	$R = C_{17}H_{35}$
Verbindung		61	62	63	64	65
	CMC (mmol/l)	0.4	0.02	0.008	*	*
	γ_{CMC} (mN/m)	36	34	42	*	*
	C_{20} (mmol/l)	0.008	0.0008	0.002	*	*

CMC (SDS) = 8 mmol/l, C_{20} (SDS) = 3 mmol/l, γ_{cmc} (SDS) = 29 mN/m.

*: Nicht feststellbar

**Abb. 50** Oberflächenspannungen wässriger Lösungen von **63** und **64** in Abhängigkeit der Konzentration

Bei den Weinsäurederivaten **61-65** variieren die gemessenen CMC-Werte zwischen 0.4-0.008mmol/l und die Oberflächenspannungen zwischen 34-42 mN/m. Von **61** bis **63** sinkt der CMC-Wert bei steigender Kettenlänge. Bei den Derivaten **64** und **65** konnten keine eindeutigen CMC-Werte ermittelt werden. Wie man aus der konzentrationsabhängige Oberflächenspannungsmessung von Verbindung **64** eindeutig sehen kann, fällt die Oberflächenspannung bei steigender Konzentration weiter ab, ohne dass eine CMC interpolierbar wäre (vgl. Abb. 50). Dagegen ist die CMC für **63** eindeutig bestimmbar. **63** zeigt mit einem Wert von 0.008 mmol/l Gemini-Tensidcharakter.

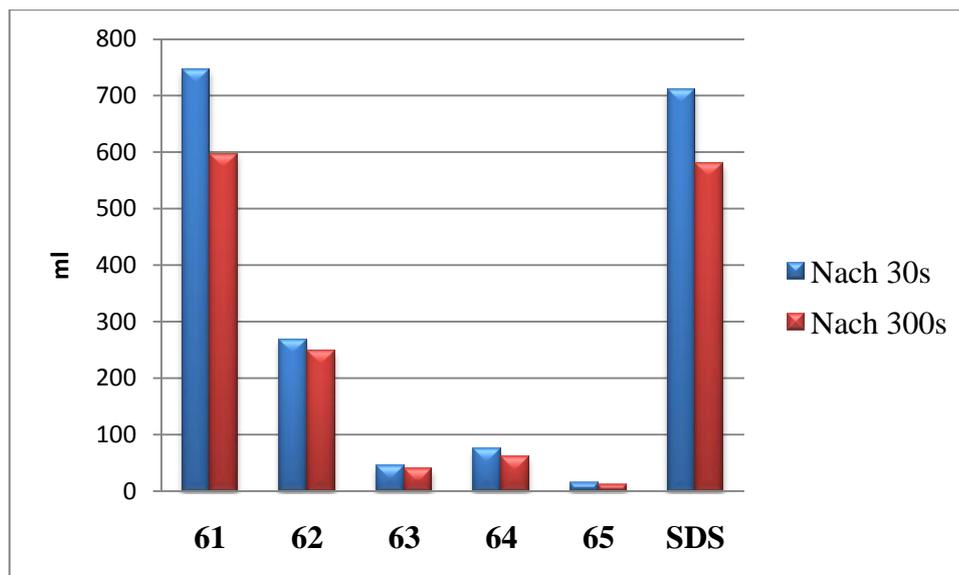


Abb. 51 Schaumvermögen (nach 30s) und Schaumstabilität (nach 300s) der TEA-Salze von 61- 65 im Vergleich mit SDS als Standard (ml).

Bei den Untersuchungen des Schaumverhaltens dieser Verbindungsklasse zeigte sich, dass mit zunehmender Alkylkettenlänge von 61 bis 65 das Schaumvermögen von 750ml auf 20ml abnimmt. 61 zeigt ein sehr hohes Schaumvolumen, vergleichbar mit dem von SDS.

3.3.3.4 Antimikrobielle Eigenschaften von 61-65

Antimikrobielle Eigenschaften der Verbindungen 61-65 wurden wiederum nach der Hemmhofmethode untersucht (Siehe Kap. 3.1.3) und sind in der Tab. 16 zusammengefasst.

Tab. 16 Antibakterielle und Fungizide Verhalten von 92- 96

Substanz	<i>Ps. Putida mt2</i>	<i>E. coli</i>	<i>Enterobacter aer.</i>	<i>S. aureus</i>	<i>M. luteus</i>	<i>Asp. niger</i>	<i>Ga. albicans</i>
61	(+)	+++	+++	++	-	+	-
62	(+)	++	++	++	-	-	-
63	++	-	-	-	-	-	-
64	+	-	-	-	-	-	-
65	+	-	-	-	-	-	-

- = kein Hemmhof; (+) = zugewachsener Hemmhof; + = Hemmhof mit Kolonien; ++ = Hemmhof mit sehr wenigen Kolonien; +++ = Hemmhof ohne Kolonien

Die Derivate 61 und 62 mit den Kettenlängen C-10 und C-12 weisen wachstumshemmende Wirkungen bei allen gramnegativen Bakterien und auch bei dem grampositiven Bakterium *M. luteus* auf. Gegen Pilze zeigen diese Derivate hingegen keine Wirkung. Die übrigen Derivate 63-65 zeigen bei den getesteten Keimen keine signifikante Wirkung.

3.3.3.5 Zusammenfassung

Aus der Verknüpfung von zwei Äquivalenten Triethylenglykolmonomethylether mit *O,O'*-diacylierten Weinsäuren wurden die nichtionischen Gemini-Tenside **44-49** erhalten. Leider waren diese schlecht wasserlöslich und so war es auch hier nicht möglich, Oberflächeneigenschaften zu messen.

Um die Wasserlöslichkeit dieser Verbindungsklasse weiter zu erhöhen, wurden alternativ Sulfat-Endgruppen in die Verbindungen eingebaut. Über eine 6-stufige Synthese konnte erfolgreich eine Reihe entsprechender Verbindungen **61-65** hergestellt werden. Die Verbindungen **61-63** sind gut wasserlöslich und zeigten durchweg niedrige CMC Werte. Den niedrigsten Wert hat **63** (R= C₁₃H₂₇) mit 0.008mmol/l. Bei **64** und **65** konnten die Tensideigenschaften nicht ermittelt werden.

3.3.4 Kationische Tenside auf Basis von Weinsäure

In den vergangenen Abschnitten konnte erfolgreich gezeigt werden, dass anionische Gemini-Tenside auf Basis von Weinsäure mit teilweise bemerkenswerten Eigenschaften hergestellt werden konnten. In diesem Abschnitt nun soll die Synthese kationischer Tenside auf gleicher Basis untersucht werden. Da die meisten kationischen Tenside auf quaternisierten Aminen (siehe Kap. 1.1.5.1) basieren, sollte diese Funktionalität auch auf die bekannten weinsäurebasierten Systemen übertragen werden.

3.3.4.1 Synthese

Nach einigen Vorüberlegungen bot es sich an, *N*-alkylierte Aminoalkohole, am besten 2-Hydroxyethyltrimethylammoniumchlorid „Cholin-Chlorid“ als Nukleophil mit *O,O'*-diacylierten Weinsäureanhydriden zu kombinieren. Aber nach einigen vergeblichen Versuchen, Cholinchlorid direkt mit der Carbonsäure zu verknüpfen, z.B. als Säurechlorid, gemischtes Anhydrid, oder mit DCC etc., musste eine andere Vorgehensweise gewählt werden.

Dazu wurde *N,N'*-Dimethylaminoethanol, als Vorstufe von Cholin gewählt. Denn im Gegensatz dazu ließ es sich leicht an die Säurechloride von **37-41**, die mit Hilfe von Oxalylchlorid hergestellt wurden, addieren (Abb. 52). Anschließend wurden die tertiären Amine in Gegenwart von Methyljodid im Mikrowellenreaktor quaternisiert. So wurde eine Reihe von kationischen Tensiden mit unterschiedlichen Fettsäurekettenlängen hergestellt.

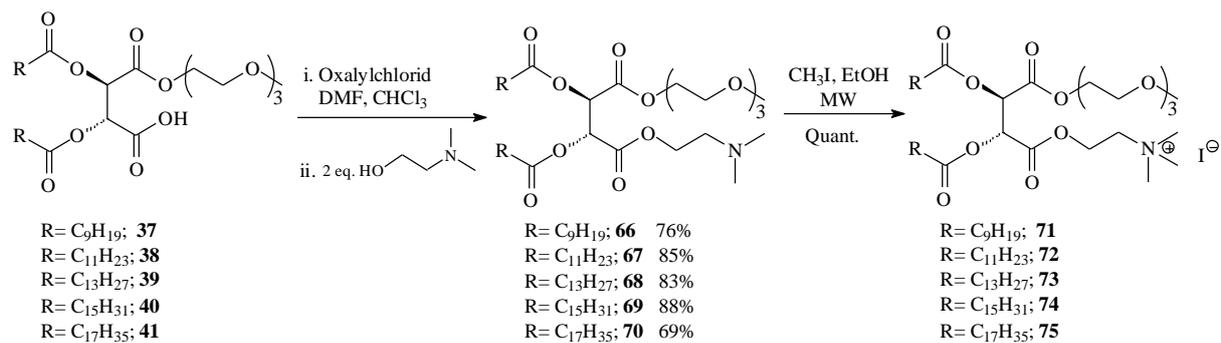


Abb. 52 Darstellung von kationischen Tensiden auf Basis von Weinsäure **71-75**

3.3.4.2 Identifizierung der kationischen Tenside **71-75**

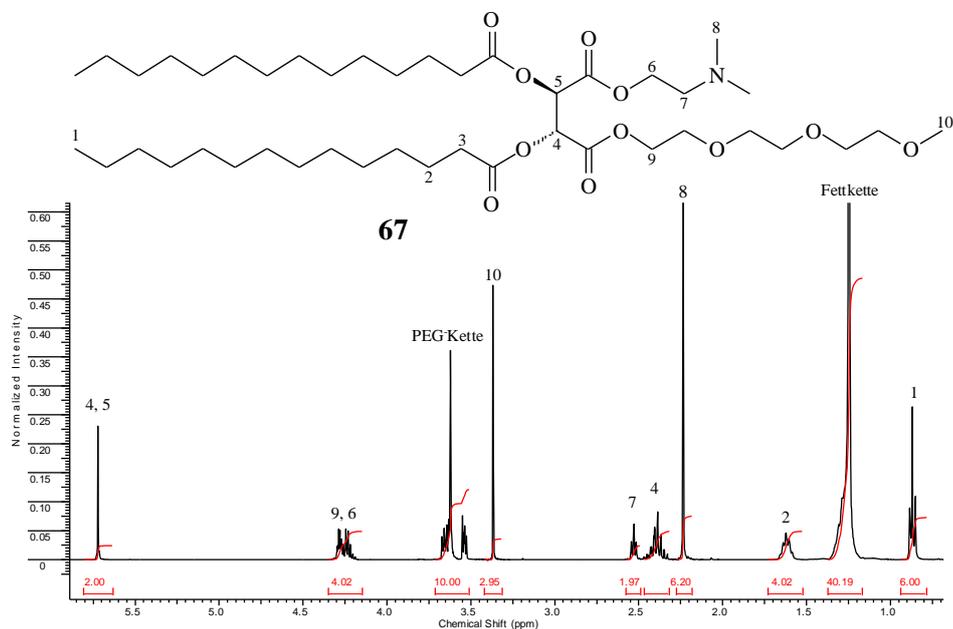


Abb. 53 1H -NMR Spektrum von **67**; (400MHz, $CHCl_3$)

Repräsentativ für die Verbindungen **66-70** sieht man im 1H -NMR Spektrum von **67** (Abb. 53) die üblichen Signale für die Fettsäure- und die PEG-Ketten (vgl. Kap.3.3.1.2). Zudem befindet sich bei $\delta = 2.23$ ppm ein Singulett mit sechs Protonen der Methylgruppen an C8 sowie ein Multipllett bei $\delta = 2.53$ ppm der zwei Protonen der Methylengruppe an C7 und ein Multipllett der zwei Protonen der Methylengruppe an C6 bei $\delta = 4.28$ ppm. Bei $\delta = 5.72$ ppm zeigen die 2 Protonen der Weinsäure an C4 und C5 ein Singulett.

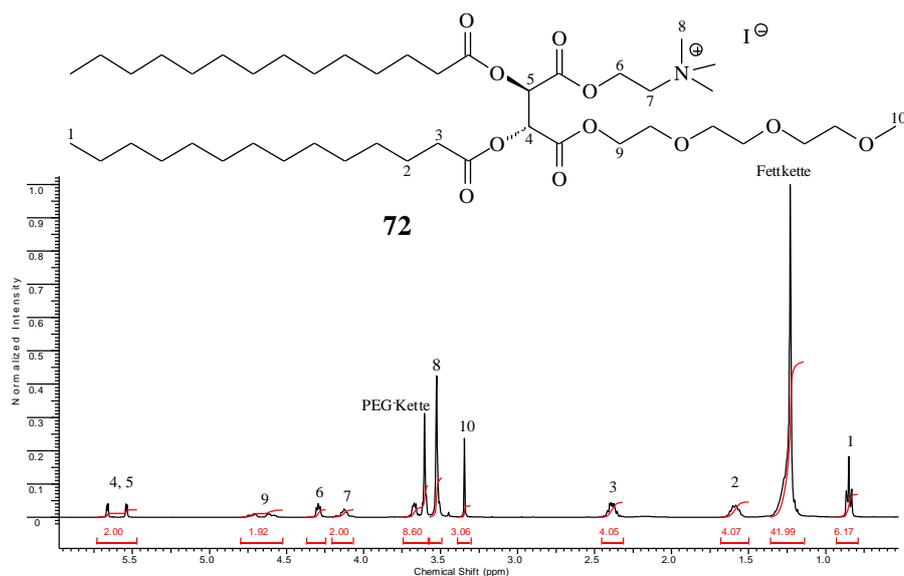


Abb. 54 $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **72**; (400MHz, CHCl_3)

Repräsentativ für die Produkte **71-75** sieht man im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **72** (Abb. 54) nach der Quaternisierung des „Amins“ **67** weitestgehend vergleichbare Signale. Die am Stickstoff gebundenen Alkylgruppen C7 und C8 sind nun mit $\delta = 4.08$ ppm (C7) und $\delta = 3.48$ ppm (C8) deutlich Tieffeld verschoben. Auch zeigt das Integral des Signals bei $\delta = 3.5$ ppm, dass nun 3 Methylgruppen am Stickstoff gebunden sind und somit als quartäres Ammoniumsalz vorliegen muss. Die zwei Protonen der CH-Gruppen der Weinsäure erscheinen nun als zwei Dubletts, anstatt wie üblich als Singulett bei $\delta = 5.52$, 5.63 ppm.

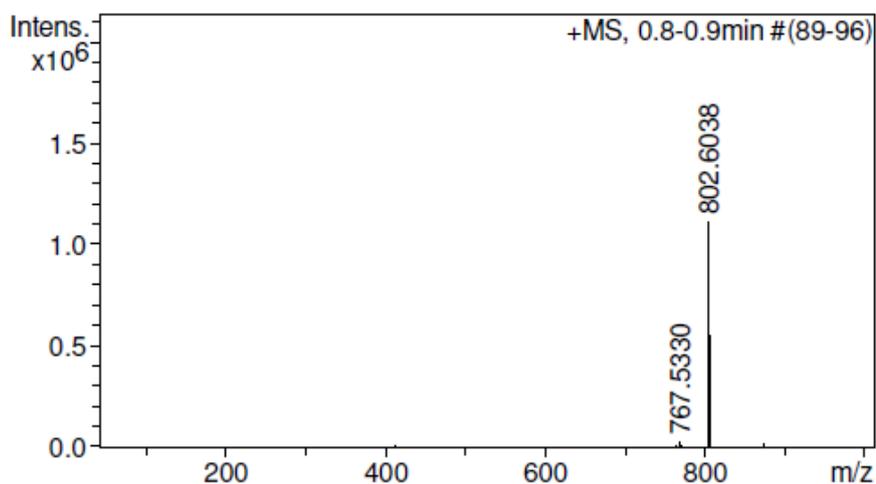


Abb. 55 Hochauflösendes Massenspektrum von **72**

Im hochauflösenden Massenspektrum (ESI^+) von **72** (Abb. 55) wurde eine Masse von $[\text{M-I}]^+ = 802.6038\text{Da}$ gefunden (berechnet 802.6039Da $[\text{M-I}]^+$).

Die gesamten Ergebnisse der ESI-MS-Messungen der Verbindungen **71-75** sind in Tab. 17 zusammengefasst.

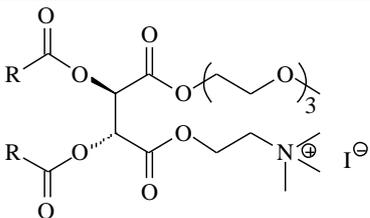
Tab. 17 ESI-MS-Ergebnisse der Produkte **71-75**

Verbindung	Ion	Masse (Da)	
		berechnet	gefunden
71	[M-I] ⁺	690.4787	690.4771
72	[M-I] ⁺	746.5413	746.5405
73	[M-I] ⁺	802.6039	802.6038
74	[M-I] ⁺	858.6665	858.6624
75	[M-I] ⁺	914.7291	914.7293

3.3.4.3 Tenseideigenschaften der Verbindungen **71-75**.

Wiederum wurden die Verbindungen **71-75** hinsichtlich ihrer oberflächenaktiven Eigenschaften untersucht. D.h. es wurden CMC, Oberflächenspannung γ_{CMC} , Tensideffizienz C_{20} und Schaumverhalten gemessen bzw. untersucht.

Tab. 18 Ergebnisse der Oberflächenspannungsmessungen an wässrigen Lösungen von **71-75**

$R = C_nH_{2n+1}$		C_9H_{19}	$C_{11}H_{23}$	$C_{13}H_{27}$	$C_{15}H_{31}$	$C_{17}H_{35}$
Verbindung		71	72	73	74	75
	CMC (mmol/l)	0.076	0.036	0.0083	*	0.0015
	γ_{CMC} (mN/m)	27	28	41	*	37
	C_{20} (mmol/l)	0.0005	0.0026	0.0035	*	0.0009

CMC (SDS) = 8 mmol/l, C_{20} (SDS) = 3 mmol/l, γ_{cmc} (SDS) = 29 mN/m.

*: Nicht feststellbar

Auch bei dieser Substanzklasse sind wiederum sehr niedrige CMC- und C_{20} -Werte zu beobachten, im Vergleich zu SDS um Zehnerpotenzen geringer. Sie nehmen von **71** mit steigender Fettsäurekettenlänge ab und haben in dieser Reihe ein Minimum bei **75** mit CMC = 1.5×10^{-3} mmol/l und $C_{20} = 9 \times 10^{-4}$ mmol/l. Bei **74** konnte kein eindeutiger CMC-Wert ermittelt werden.

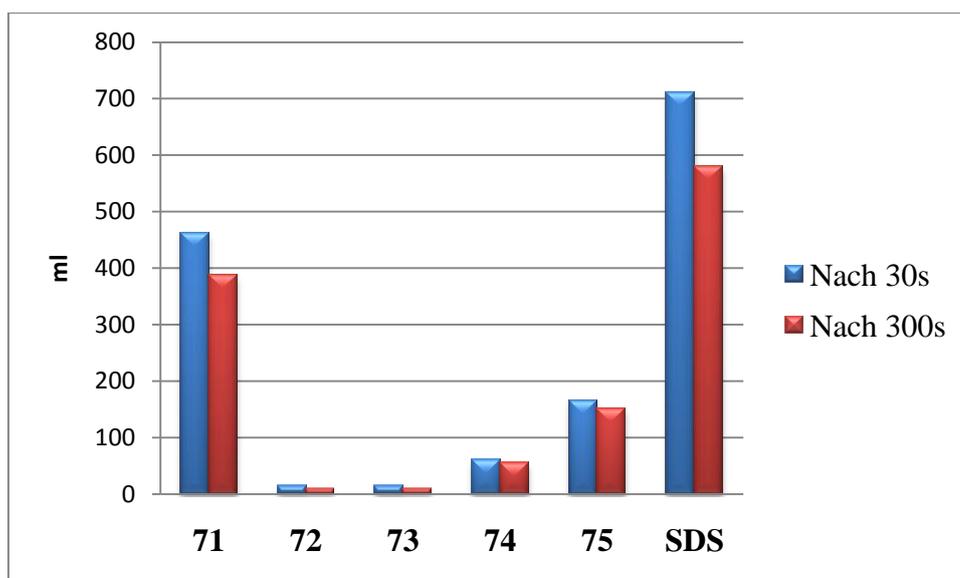


Abb. 56 Schaumvermögen (nach 30s) und Schaumstabilität (nach 300s) der TEA-Salze von **71- 75** im Vergleich mit SDS als Standard (ml).

Bei den Schaumtests kann man die getesteten kationischen Gemini-Tenside **71- 76** in drei Kategorien einteilen: Das Derivat **71** mit einem relativ hohen Schaumvolumen, die Derivate **72** und **73** mit den Kettenlängen C-12 und C-14 als „Nicht-Schaumbildner“ und die Derivate **74** und **75** mit den Kettenlängen C-16 und C-18 mit niedrigen, aber stabilen Schaumvolumina.

3.3.4.4 Antimikrobielle Eigenschaften von 71-75

Antimikrobielle Eigenschaften der Verbindungen **71-75** wurden wiederum nach der Hemmhofmethode untersucht (Siehe Kap. 3.1.3) und die Ergebnisse sind in der Tab. 19 zusammengefasst.

Tab. 19 Antibakterielle und Fungizide Verhalten von **71-75**

Substanz	<i>Ps. Putida mt2</i>	<i>E. coli</i>	<i>Enterobacter aer.</i>	<i>S. aureus</i>	<i>M. luteus</i>	<i>Asp. niger</i>	<i>Ca. albicans</i>
C₉H₁₉	++	+++	+++	++	+++	+++	-
C₁₁H₂₃	+++	+++	+	+++	+++	++	-
C₁₃H₂₇	+	+++	++	+++	+++	-	-
C₁₅H₃₁	+	++	(+)	+++	+++	-	-
C₁₇H₃₅	++	(+)	-	++	+++	-	-

- = kein Hemmhof; (+) = zugewachsener Hemmhof; + = Hemmhof mit Kolonien; ++ = Hemmhof mit sehr wenigen Kolonien; +++ = Hemmhof ohne Kolonien

Bei allen gramnegativen und grampositiven Bakterien zeigen die getesteten Derivate **71-75** durchweg gute wachstumshemmende Wirkung. Gegen Pilze und Hefe sind sie aber unwirksam, nur die Derivate **71** und **72** zeigen gegen *Asp. Niger* leichte wachstumshemmende Tendenzen.

3.3.4.5 Zusammenfassung

Mit der erfolgreichen Synthese der Verbindungen **71-75** konnten die ersten Reihen kationischer Gemini-Tenside auf Basis von Weinsäure hergestellt werden.

Durchweg zeigten die in diesem Abschnitt hergestellten Verbindungen gute oberflächenaktive Eigenschaften. CMC-Werte von 7.6×10^{-2} - 1.5×10^{-3} mmol/l, gute Wirksamkeit gegen die getesteten Mikroorganismen und niedrige Tendenz zur Schaumbildung kennzeichnen die Verbindungen.

3.4 Umsetzungen der *O*-acylierten Äpfel- und Weinsäureanhydride mit Bis-Nukleophilen

Eine weitere Möglichkeit Gemini-Tenside aus *O*-acylierten Hydroxycarbonsäureanhydriden herzustellen, ist eine Dimerisierung der Anhydridbausteine durch die Umsetzung mit bis-funktionalisierten Nukleophilen (vgl. Zielsetzung). Dazu geeignet sind grundsätzlich Diamine oder Glykole.

3.4.1 Darstellung von Dimer-Tensiden durch Verknüpfung mit Diaminen

Für die ersten Dimerisierungen der *O*-acylierten Hydroxycarbonsäureanhydriden wurden Ethylendiamin, Propylendiamin und Butylendiamin verwendet.

3.4.1.1 Synthesen

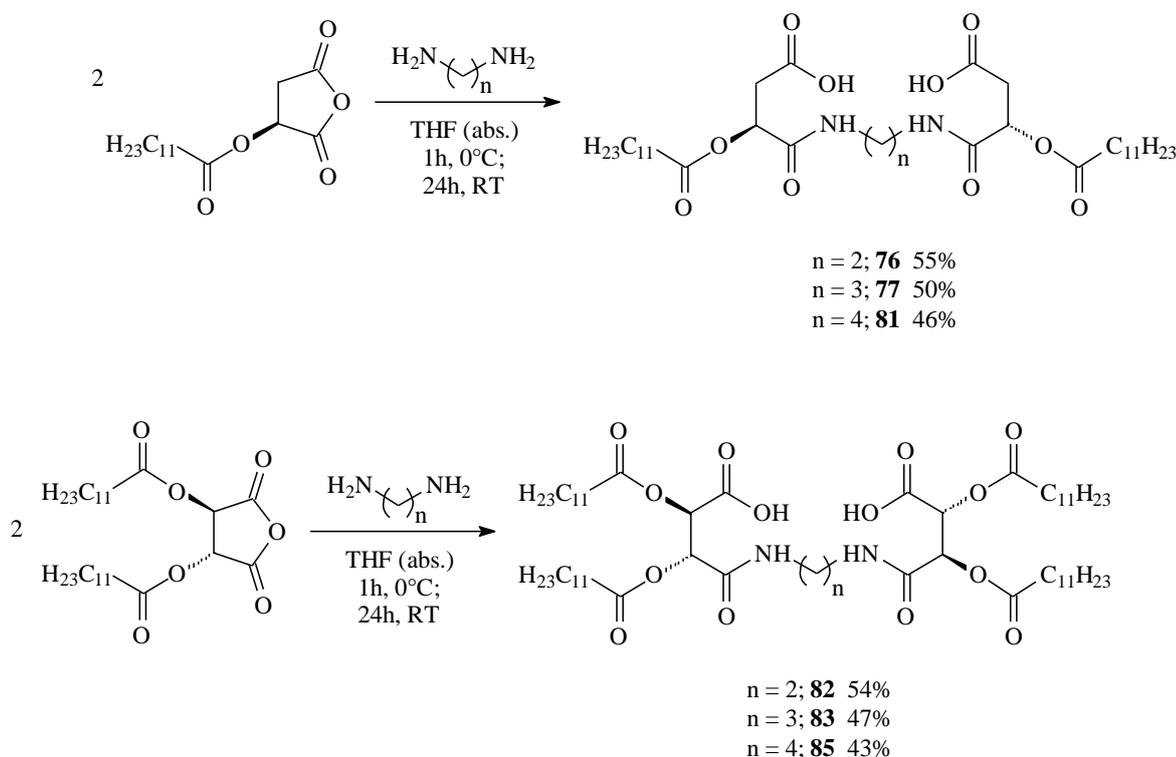


Abb. 57 Dimerisierung von *O*-acylierten Äpfel- und Weinsäureanhydriden

Dazu wurden die Anhydride in THF (abs.) gelöst und bei 0°C die entsprechenden Alkyldiamine zugegeben. Nach 24h Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurden nach Aufarbeitung die gewünschten Produkte chromatographisch isoliert (Abb. 57).

Die Umsetzungen verliefen leider nicht quantitativ, denn es wurden Nebenprodukte, z.B. durch Aminolyse, beobachtet. Unter optimierten Bedingungen und nach chromatographischer Trennung konnten die Zielmoleküle immerhin noch mit ca. 40- 55% Ausbeute in reiner Form erhalten werden.

Die Ringöffnungsreaktionen von *O*-acylierten Äpfelsäureanhydriden sind regioselektiv, d.h. es entstehen ausschließlich die Monoester an der α -Position der Hydroxygruppe¹⁰⁷.

Die Produkte **76-85**, davon die meisten Äpfelsäure- und alle Weinsäurederivate zeichneten sich zunächst durch sehr geringe Löslichkeit in den unterschiedlichsten Lösungsmitteln aus. Auch deren Salze waren kaum in Wasser löslich. Daher waren die Bestimmung der oberflächenaktiven Eigenschaften, sowie auch die antimikrobiellen Tests nicht möglich. Lediglich das Lauroyläpfelsäurederivat verknüpft mit 1,3-Propylendiamin **77** (n=3) war als Triethanolammoniumsalz soweit wasserlöslich, dass die kritische Mizellkonzentration CMC und damit einhergehend γ_{CMC} bestimmt werden konnten.

Offenbar bietet eine Spacereinheit von C-3, also Propylendiamin, die Möglichkeit, die gewünschten Gemini-Tenside auf Basis von Äpfelsäure herzustellen.

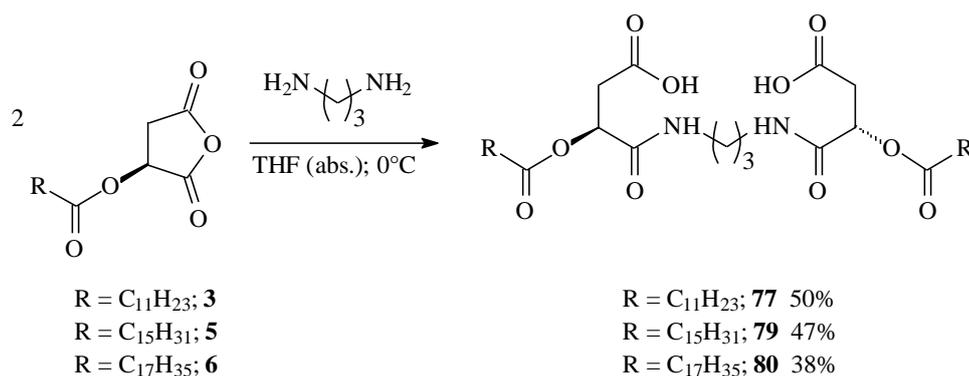


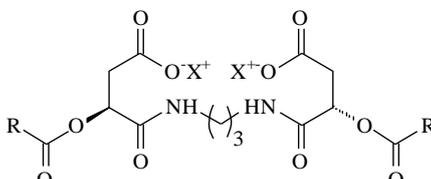
Abb. 58 Reaktionen der *O*-acylierten Äpfelsäureanhydride mit 1,3-Propandiamin

Für weiterführende Untersuchungen wurden *O*-Palmitoyläpfelsäureanhydrid **5** und *O*-Stearoyläpfelsäureanhydrid **6** mit 1,3-Propandiamin zu den Dimer-Tensiden **79** und **80** umgesetzt (Abb. 58).

3.4.1.2 Tensideigenschaften der Verbindungen 77, 79 und 80.

Um die Oberflächeneigenschaften der Verbindungen **77**, **79** und **80** zu bestimmen, wurden die entsprechenden Triethanolammoniumsalze hergestellt. Die wichtigsten Daten sind in Tab. 20 und Abb. 59 zusammengefasst.

Tab. 20 Ergebnisse der Oberflächenspannungsmessungen an wässrigen Lösungen von **77**, **79** und **80**

$R = C_nH_{2n+1}$	$C_{11}H_{23}$	$C_{15}H_{31}$	$C_{17}H_{35}$	
Verbindung	77	79	80	
	CMC (mmol/l)	0.9	0.9	0.004
	γ_{CMC} (mN/m)	26	34	37
	C_{20} (mmol/l)	*	0.08	0.02

CMC (SDS) = 8 mmol/l, C_{20} (SDS) = 3 mmol/l, γ_{CMC} (SDS) = 29 mN/m.

$X^+ = NH(CH_2CH_2OH)_3^+$

*: Nicht feststellbar

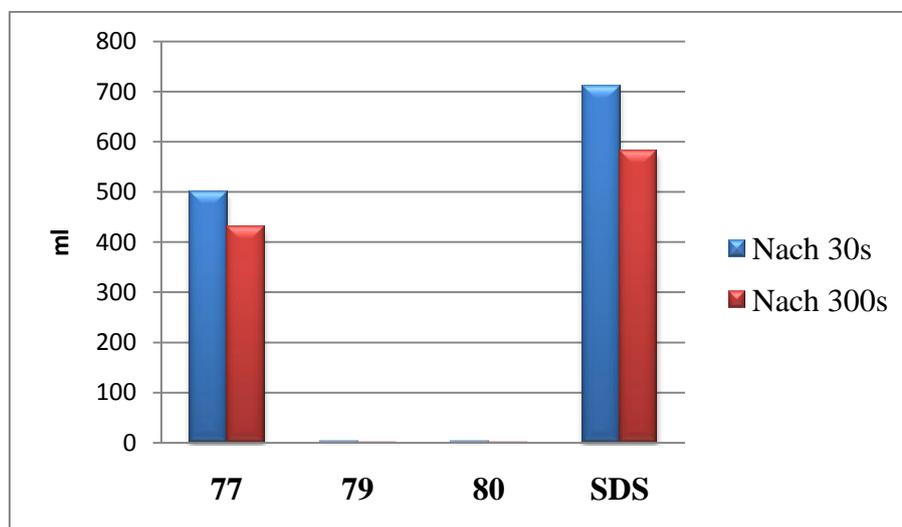


Abb. 59 Schaumvermögen (nach 30s) und Schaumstabilität (nach 300s) der TEA-Salze von **77**, **79** und **80** im Vergleich mit SDS als Standard (ml).

Auffällig ist hier der sehr niedrige CMC-Wert des Stearoylderivates **80** mit 4×10^{-4} mmol/l. Die Lauroyl- und Palmitoylderivate, die ebenfalls Gemini-Tensidstruktur besitzen, zeigen im Gegensatz dazu relativ hohe CMC-Werte mit 0.9 mmol/l. Nur **80** weist somit die Eigenschaften von „klassischen Gemini Tensiden“ auf.

In den Schaumtests zeigt das Triethanolammoniumsalz von **77** ein hohes Schaumvolumen, mit einem relativ stabilen Schaum. Überraschenderweise zeigten die Derivate **79** und **80** Qualitäten von „Nicht Schäumern“ (Abb. 59).

3.4.1.3 Antimikrobielle Eigenschaften von **77**, **79** und **80**

Die in diesem Kapitel hergestellten Moleküle zeigen bei allen untersuchten Keimen keine bemerkenswerte wachstumshemmende Wirkung.

3.4.1.4 Synthese von Diimiden zur Strukturaufklärung

Zur eindeutige Strukturaufklärung, und damit auch zur sicheren Unterscheidung der in Kapitel 3.4.1 beschriebenen Amide von Diimiden¹⁰⁸, die theoretisch auch bei der Reaktionen hätten gebildet werden können, sollten exemplarisch aus **77** und **83** die entsprechenden Imide **78** und **84** hergestellt werden (Abb. 60).

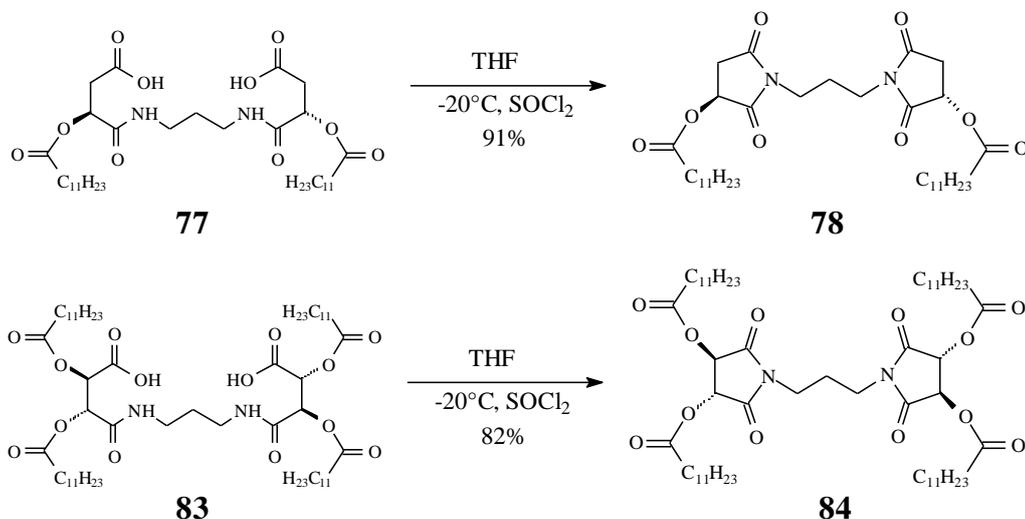


Abb. 60 Synthese von den Diimiden **77** und **83** aus den Diamiden **78** und **84**

Dazu wurden die Diamide **77** und **83** in absolutem Tetrahydrofuran gelöst und langsam Thionylchlorid bei ca. -20°C zugetropft. Anschließend ließ man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und weitere 48h nachrühren. Nach Aufarbeitung wurden die gewünschte Diimide **78** und **84** mit hoher Ausbeute von 91 und 82% erhalten.

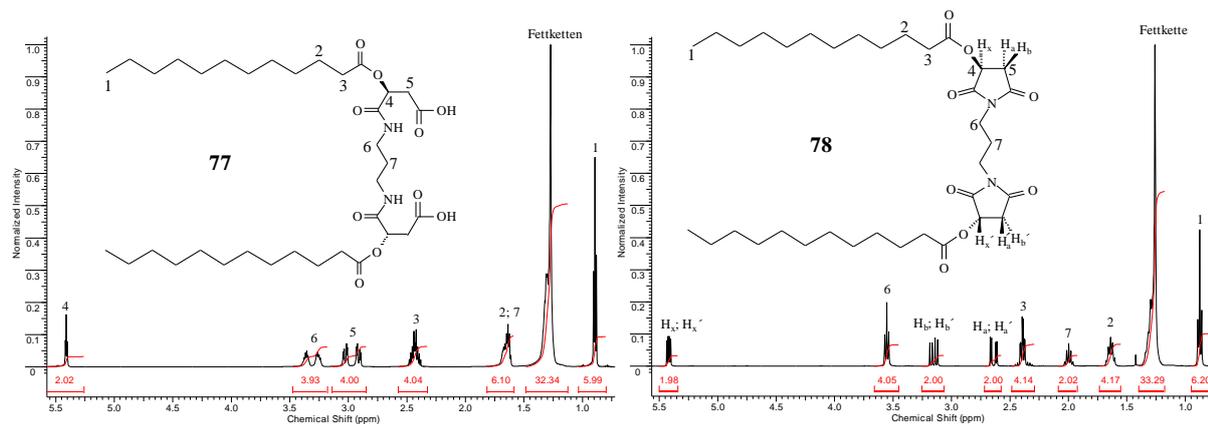
3.4.1.5 Identifizierung der hergestellte Diimide **78** und **84**

Abb. 61 Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ Spektren von **77** und **78**; (400MHz, CHCl_3)

In den $^1\text{H-NMR}$ Spektren von **77** und **78** (Abb. 61) sieht man zunächst die charakteristischen Signale der Fettsäureketten. Während bei **77** die Signale der Methylengruppen C2 und C7 bei $\delta = 1.61$ ppm zusammenfallen, ist die Methylengruppe C7 bei **78** mit $\delta = 2.00$ ppm aufgrund der Diimidbildung deutlich Tieffeld verschoben. Ebenso werden Kopplungsunterschiede bei den Protonen an C4 und C5 von **77** beobachtet, mit einem Multiplett bei $\delta = 2.93$ ppm für die Protonen an C5 und einem Triplet bei $\delta = 5.34$ ppm für die Protonen an C4 als ABB'-System, diese erscheinen im Spektrum von **78** als ABX-System mit drei Dubletts von Dubletts bei $\delta = 2.64$, 3.14 und 5.41 ppm.

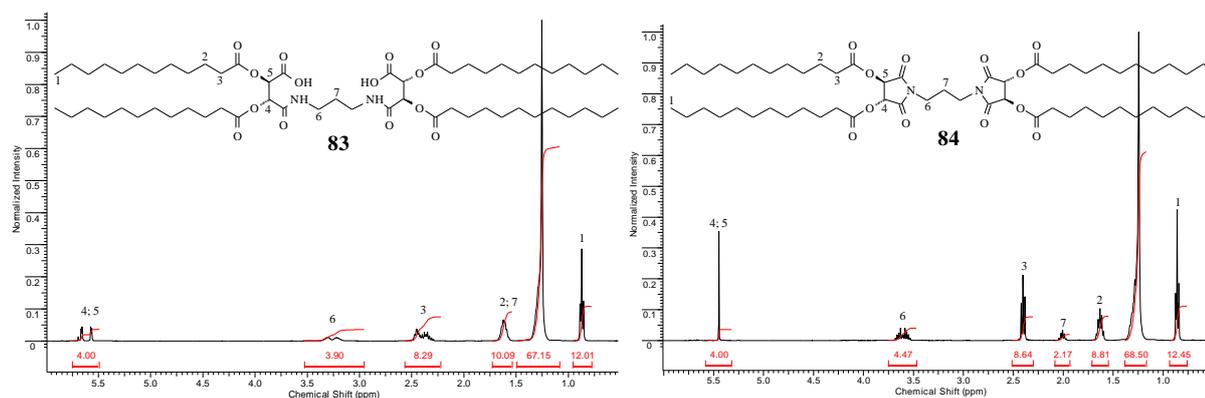


Abb. 62 Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ Spektren von **83** und **84**; (400MHz, CHCl_3)

Vergleicht man die $^1\text{H-NMR}$ Spektren von **83** und **84** miteinander (Abb. 62), so sieht man bei beiden Spektren gemeinsam zunächst die charakteristischen Signale der Fettsäureketten. Durch Bildung des Diimids wurden die Signale der zwei Protonen an C7 Tieffeld verschoben. Während man die Protonen an C4 und C5 im Spektrum von **83** als zwei Dubletts bei $\delta = 5.59$ - 5.67 ppm findet, erscheint das Signal bei $\delta = 5.45$ ppm als Singulett im Spektrum von **84**.

3.4.2 Darstellung von Dimer-Tensiden durch Verknüpfung mit Glykolen

Grundsätzlich steht eine ganze Reihe von Glykolen, wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol usw. zur Verfügung. Damit die Hydrophilie der zu erwartenden Verbindungen von vorne herein erhöht wird, wurde Triethylenglykol gewählt, um zwei Anhydridsysteme als Spacereinheit zu verbinden. In diesem Zusammenhang wurden auch durch Umsetzung der Äpfelsäureanhydride mit Triethylenglykolmonomethylether lineare Mono-Tenside hergestellt, diese auf ihre oberflächenaktiven Eigenschaften untersucht und mit den Dimer-Tensiden verglichen.

3.4.2.1 Synthese

Um die gewünschten Dimer-Tenside herzustellen, wurden die *O*-acylierten Äpfelsäureanhydride **1-6** mit jeweils 0.5 Äquivalent Triethylenglykol in Chloroform bei Raumtemperatur in Gegenwart von Molekularsieb (3Å, Pulver) für 2 Tage zu den Produkten **86-91** in Ausbeuten von 48 bis 89% umgesetzt (Abb. 63).

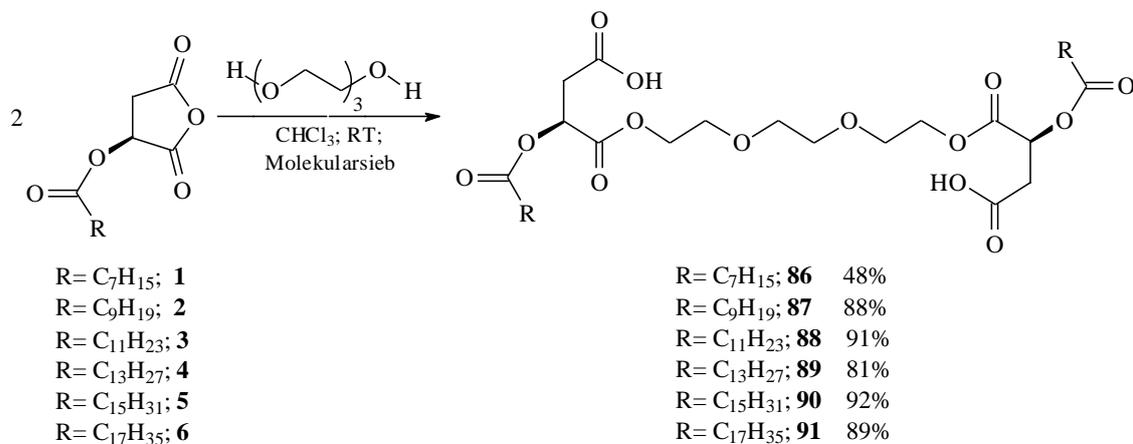


Abb. 63 Reaktionen von *O*-acylierten Äpfelsäuren mit Triethylenglykol

Für die Herstellung von den entsprechenden linearen Mono-Tensiden wurde analog zu den o.g. Verbindungen vorgegangen. Nur wurden an diesem Punkt die *O*-acylierte Äpfelsäureanhydride **1-6** mit genau 1 Äquivalent Polyethylenglykolmonomethylether zu den Produkten **92-98** umgesetzt. Auch hier variieren die Ausbeuten aus bekannten Gründen zwischen 55-95% (Abb. 64).

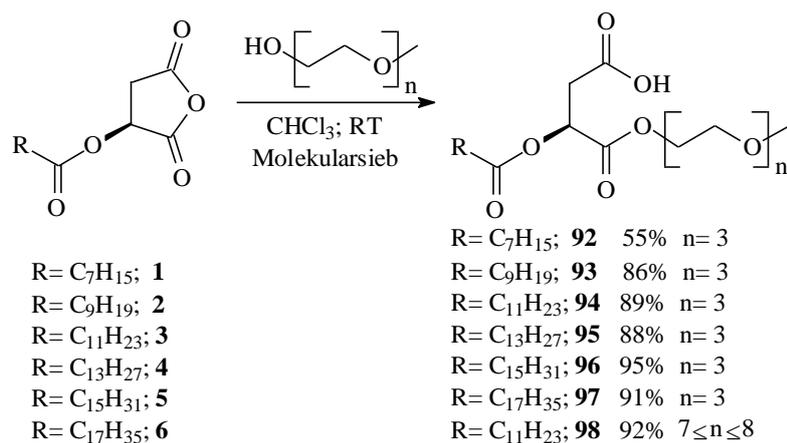


Abb. 64 Reaktionen von *O*-acylierten Äpfelsäureanhydriden mit Polyethylenglykolmonomethylether ($n=3, 7 \leq n \leq 8$)

Bei alle Reaktionen wurde unter striktem Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet, um mögliche Hydrolyseprodukte zu vermeiden. Die Isolierung der Produkte wurde dadurch erreicht, dass lediglich das bei der Reaktion verwendete Molekularsieb abfiltriert wurde. Ausbeuteverluste bei diesen Reaktionen sind mit der Adsorption der Produkte am Molekularsieb zu erklären. Auch ein technisches Gemisch aus Polyethylenglykol-monomethylether mit einer durchschnittlichen Molmasse von 350Da ($7 \leq n \leq 8$) wurde analog mit *O*-Lauroyläpfelsäureanhydrid umgesetzt.

3.4.2.2 Charakterisierung der Kombinationsprodukte aus Triethylglykol und *O*-acylierten Äpfelsäureanhydriden

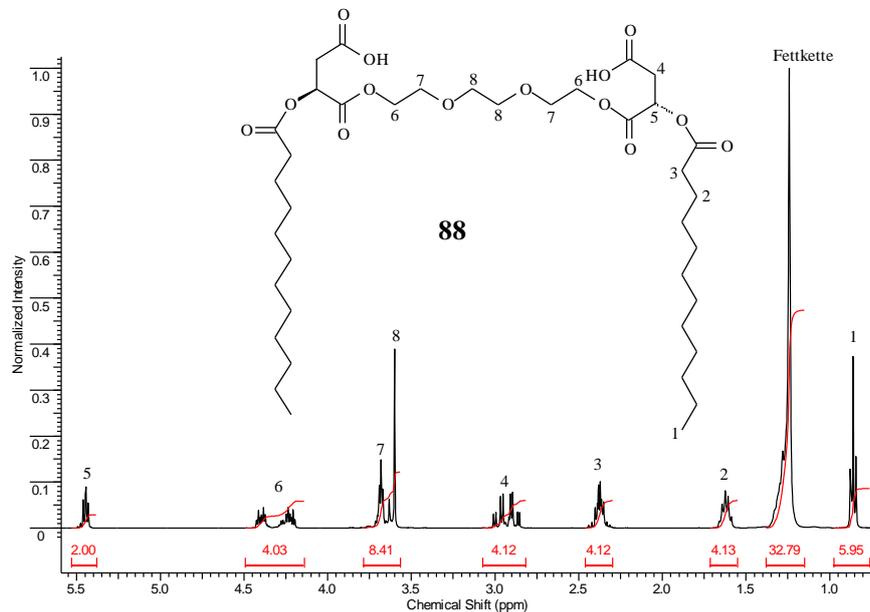


Abb. 65 $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **88**; (400MHz, CHCl_3)

Zur analytischen Charakterisierung der Produkte **86-91** wurde exemplarisch Verbindung **88** ausgewählt.

Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **88** sieht man neben die charakteristischen Signale der Fettsäureketten (vgl. Kap 3.3.1.2) auch die Signale des TEGs bei $\delta = 3.60$ ppm, $\delta = 3.68$ ppm und $\delta = 4.20$ - 4.43 ppm. Zusätzlich sieht man ein Multipllett der beiden Methylenprotonen an C4 bei $\delta = 2.98$ ppm und das Signal des Protons an Position C5 als Triplett bei $\delta = 5.45$ ppm.

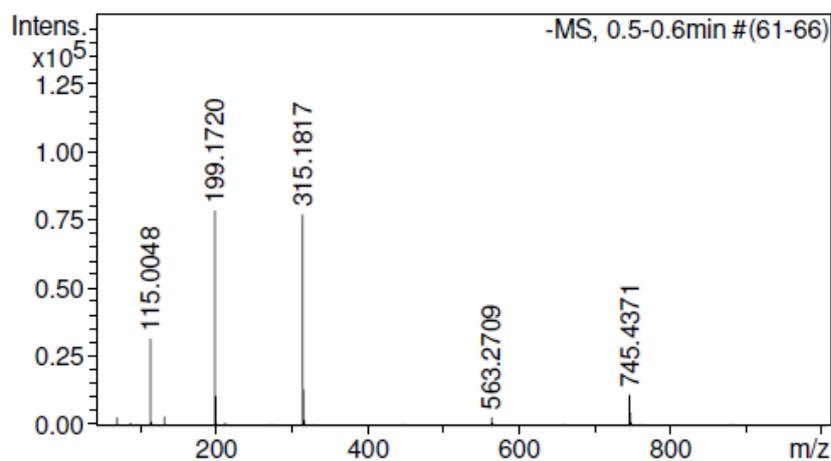


Abb. 66 Hochauflösendes Massenspektrum von **88**

Im hochauflösenden Massenspektrum (ESI⁻) von **88** (Abb. 66) wurde eine Masse von $[M-H]^- = 745.4371\text{Da}$ gefunden (berechnet 745.4380Da $[M-H]^-$).

Die gesamten Ergebnisse der ESI-MS-Messungen der Verbindungen **86-91** sind in Tab. 21 zusammengefasst.

Tab. 21 ESI-MS-Ergebnisse der Produkte **86-91**

Verbindung	Ion	Masse (Da)	
		berechnet	gefunden
86	$[M-H]^-$	633.3128	633.3097
87	$[M-H]^-$	689.3754	689.3742
88	$[M-H]^-$	745.4380	745.4371
89	$[M-H]^-$	801.5006	801.5006
90	$[M-H]^-$	857.5632	857.5639
91	$[M-H]^-$	913.6258	913.6271

3.4.2.3 Charakterisierung der Kombinationsprodukte aus Triethylenglykolmonomethylether und *O*-acylierten Äpfelsäureanhydriden.

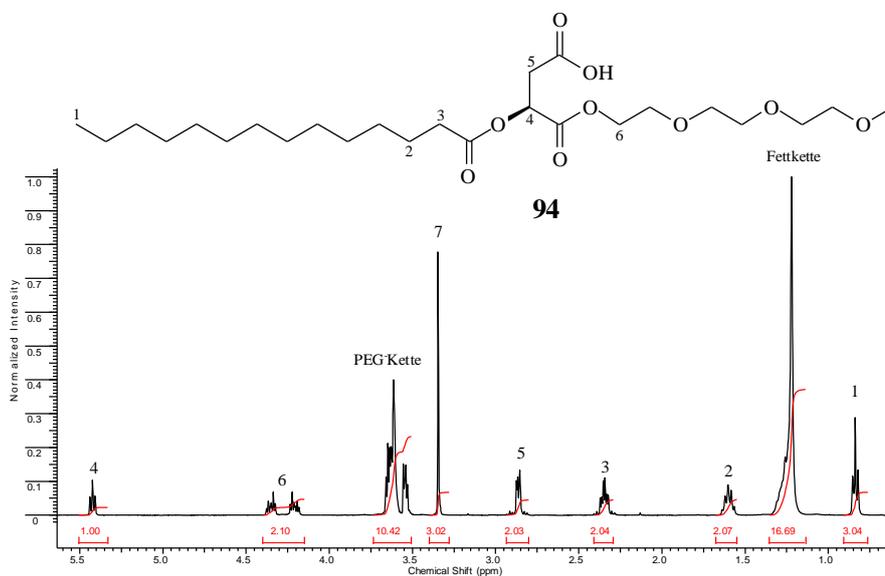


Abb. 67 ¹H-NMR Spektrum von **94**; (400MHz, CHCl₃)

Um die charakteristischen Merkmale dieser Verbindungsklasse zu demonstrieren, erfolgt die Beschreibung der NMR- und Massanalytik exemplarisch an Verbindung **94**.

Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum sieht man neben den charakteristischen Signalen der Fettsäure- und PEG-Kette (vgl. Kap. 3.3.1.2) ein Multiplett der beiden Methylenprotonen an C5 bei $\delta = 2.85$ ppm. Das entsprechende Anhydrid **3** zeigt an dieser Stelle den AB- Teil eines ABX-Spinsystems⁹⁴. Das Signal des Protons an Position C4 erscheint als Triplet bei $\delta = 5.42$ ppm. Die endständige C7 mit drei Protonen erscheint bei 3.45 ppm als Singulett.

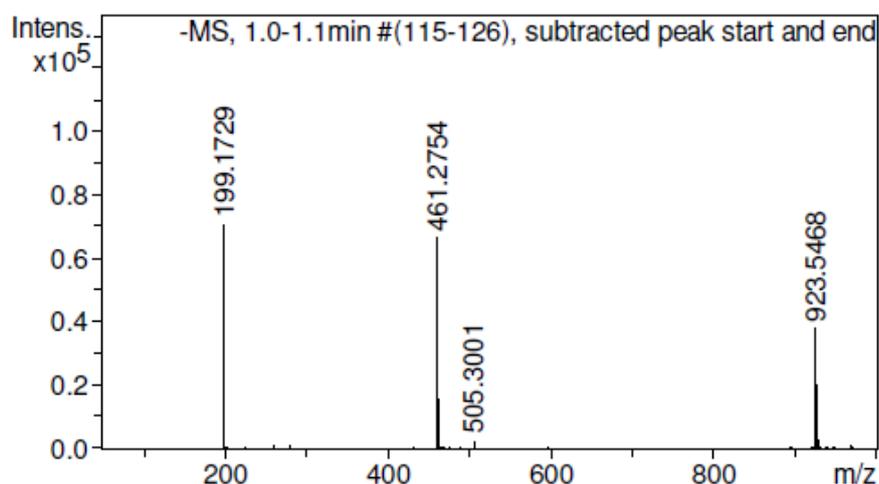


Abb. 68 Hochauflösendes Massenspektrum von **94**

Im hochauflösenden Massenspektrum (ESI⁻) von **94** (Abb. 68) wurde eine Masse von $[\text{M-H}]^- = 461.2754\text{Da}$ gefunden (berechnet 461.2756Da $[\text{M-H}]^-$).

Die gesamten Ergebnisse der ESI-MS-Messungen der Verbindungen **92-97** sind in Tab. 22 zusammengefasst.

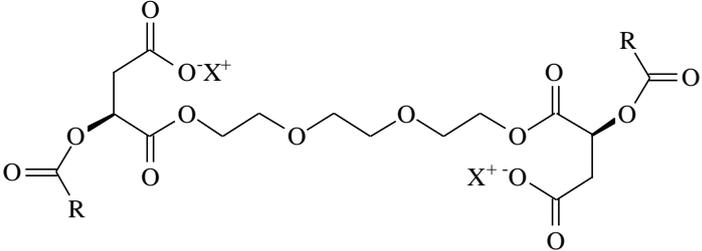
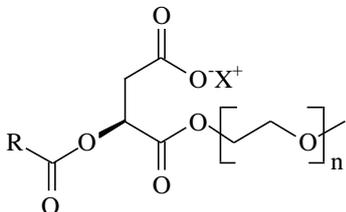
Tab. 22 ESI-MS-Ergebnisse der Produkte **92-97**

Verbindung	Ion	Masse (Da)	
		Berechnet	gefunden
92	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	429.2095	429.2103
93	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	457.2408	457.2404
94	$[\text{M-H}]^-$	461.2756	461.2754
95	$[\text{M-H}]^-$	489.3069	489.3070
96	$[\text{M-H}]^-$	517.3382	517.3392
97	$[\text{M-H}]^-$	545.3695	545.3683

3.4.2.4 Tensideigenschaften der Verbindungen 86-91 und 92-98

Die Tensideigenschaften wurden wie bei den bisherigen Untersuchungen bestimmt, indem entsprechende Messungen der Oberflächenspannungen zur Bestimmung der CMC, der γ_{CMC} und C_{20} -Werte durchgeführt wurden. Zudem wurden Schaumvermögen und Schaumstabilität bestimmt. Um die Oberflächeneigenschaften der Verbindungen **86-91** und **92-98** zu messen, wurden die entsprechenden TEA-Salze hergestellt. Die Ergebnisse sind in Tab. 23 zusammengefasst.

Tab. 23 Ergebnisse der Oberflächenspannungsmessungen an wässrigen Lösungen von **86- 91** und **92- 98**

				
R = C ₇ H ₁₅ ; 86 48% R = C ₉ H ₁₉ ; 87 88% R = C ₁₁ H ₂₃ ; 88 91% R = C ₁₃ H ₂₇ ; 89 81% R = C ₁₅ H ₃₁ ; 90 92% R = C ₁₇ H ₃₅ ; 91 89%		R = C ₇ H ₁₅ ; 92 55% n = 3 R = C ₉ H ₁₉ ; 93 86% n = 3 R = C ₁₁ H ₂₃ ; 94 89% n = 3 R = C ₁₃ H ₂₇ ; 95 88% n = 3 R = C ₁₅ H ₃₁ ; 96 95% n = 3 R = C ₁₇ H ₃₅ ; 97 91% n = 3 R = C ₁₁ H ₂₃ ; 98 92% 7 ≤ n ≤ 8		
	R = C _n H _{2n+1}	CMC (mmol/l)	γ_{CMC} (mN/m)	C ₂₀ (mmol/l)
86	C ₇ H ₁₅	0.75	33	0.05
87	C ₉ H ₁₉	0.15	28	0.004
88	C ₁₁ H ₂₃	0.02	31	0.002
89	C ₁₃ H ₂₇	0.02	29	0.008
90	C ₁₅ H ₃₁	0.02	52	0.02
91	C ₁₇ H ₃₅	0.02	50	0.02
92	C ₇ H ₁₅	*	*	*
93	C ₉ H ₁₉	5	27	0.1
94	C ₁₁ H ₂₃	0.5	27	0.02
95	C ₁₃ H ₂₇	0.03	28	0.005
96	C ₁₅ H ₃₁	0.03	34	0.003
97	C ₁₇ H ₃₅	0.2	33	0.004
98	C ₁₁ H ₂₃	0.2	27	0.01

CMC (SDS) = 8 mmol/l, γ_{cmc} (SDS) = 29 mN/m.

X⁺ = NH(CH₂CH₂OH)₃⁺

*: Nicht feststellbar

Bei den Gemini-Tensiden **86-91** mit zwei Fettsäureketten und zwei hydrophilen Kopfgruppen sind die CMC-Werte im Vergleich mit SDS recht niedrig. Ab **88** ($R = C_{11}H_{23}$) bleibt der CMC-Wert bei 0.02mmol/l konstant.

Bei den entsprechenden Mono-Tensiden **92-98** variieren die gemessenen CMC-Werte zwischen 5.0-0.03mmol/l und die Oberflächenspannungen zwischen 27-34 mN/m. **95** und **96** zeigen in dieser Reihe die niedrigsten CMC-Werte von 0.03mmol/l.

Das hergestellte Kombinationsprodukt aus *O*-Lauroyläpfelsäureanhydrid und Polyethylenglykolmonomethylether (Av. MW 350) **98** zeigt niedrigere CMC- und C_{20} -Werte im Vergleich mit **94**.

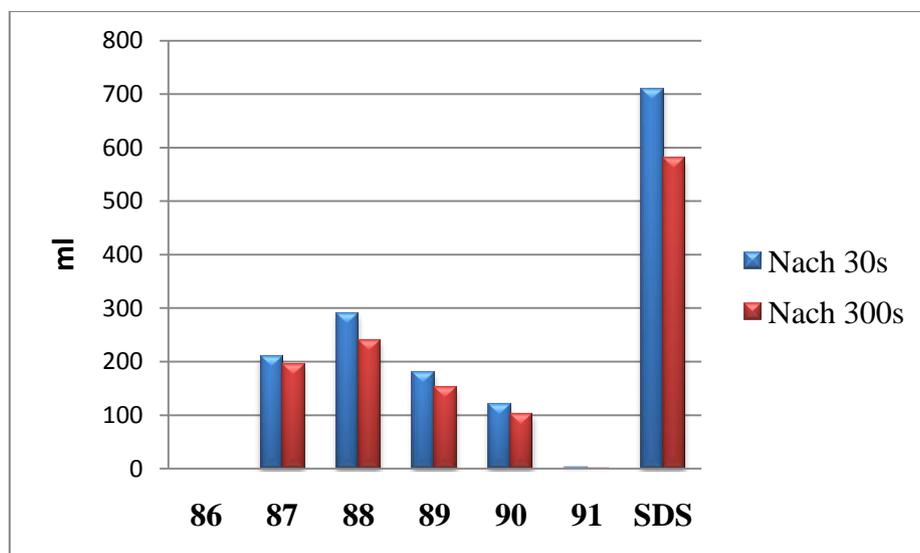


Abb. 69 Schaumvermögen (nach 30s) und Schaumstabilität (nach 300s) der TEA-Salze von **86- 91** im Vergleich mit SDS als Standard (ml)

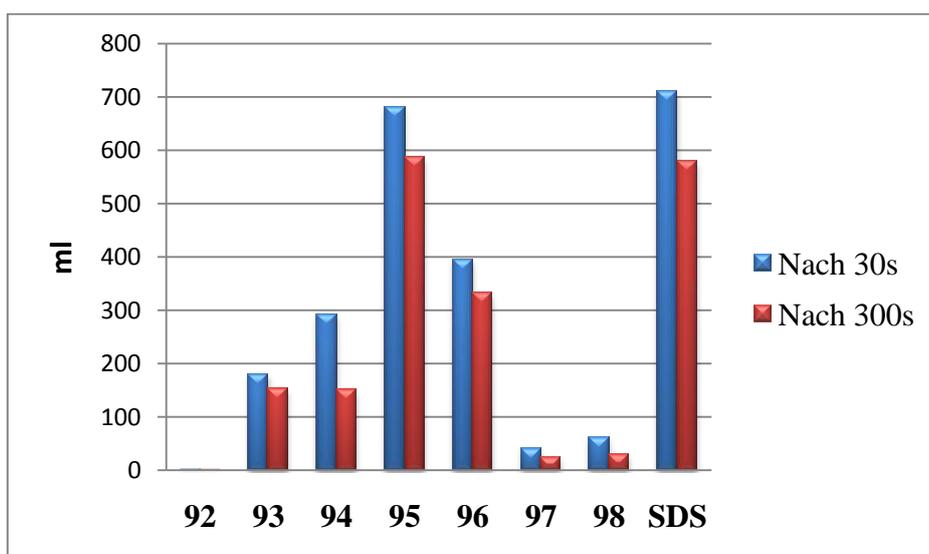


Abb. 70 Schaumvermögen (nach 30s) und Schaumstabilität (nach 300s) der TEA-Salze von **92- 98** im Vergleich mit SDS als Standard (ml).

Von **86** bis **91** steigt das Schaumvolumen auf ein Maximum von 290ml, ab Verbindung **88** nimmt das Schaumvermögen wieder ab. Interessanterweise bilden die Verbindungen **86** und **91** keinen Schaum (Abb. 69).

Die TEA-Salze der Äpfelsäurederivate **92-98** zeigen grundsätzlich höhere Schaumvolumen als die Derivate **86-91**. Verbindung **95** erreicht ein Maximum in dieser Reihe, mit einem ähnlichen Schaumverhalten wie SDS (Abb. 70).

3.4.2.5 Antimikrobielle Eigenschaften von 86-91 und 92-98

Antimikrobielle Eigenschaften der Verbindungen **86-91** und **92-98** wurden nach der Hemmhofmethode untersucht (Siehe Kap. 3.1.3) und sind in der Tab. 24 zusammengefasst.

Tab. 24 Antimikrobielles Verhalten von **86-91** und **92-98**

Substanz	<i>Ps. Putida mt2</i>	<i>E. coli</i>	<i>Enterobacter aer.</i>	<i>S. aureus</i>	<i>M. luteus</i>	<i>Asp. niger</i>	<i>Ca. albicans</i>
86	++	+++	+++	+++	+++	-	+++
87	+++	+++	+++	+++	+++	-	+
88	+++	+++	+++	+++	+++	-	+
89	+++	+++	++	+	-	-	(+)
90	+++	-	(+)	-	-	-	++
91	-	-	-	-	-	-	++
92	+++	+++	+++	+++	+++	++	+++
93	+++	+++	+++	+	+++	+++	+++
94	+++	+++	+++	++	+++	+++	++
95	+++	(+)	+	+++	+++	+++	+++
96	+++	(+)	++	+++	+++	-	+++
97	+++	(+)	(+)	+++	-	-	++
98	++	+++	+++	+	-	-	-

- = kein Hemmhof; (+) = zugewachsener Hemmhof; + = Hemmhof mit Kolonien; ++ = Hemmhof mit sehr wenigen Kolonien; +++ = Hemmhof ohne Kolonien

Die Verbindungen **86-88** zeigen gute wachstumshemmende Wirkung gegenüber den meisten getesteten Mikroorganismen. Bei den Derivaten mit längeren Kettenlängen **89-91** wurden häufig niedrigere Aktivitäten beobachtet. Verbindung **91** zeigte nur bei *Ca. albicans* einen Hemmhof mit sehr wenigen Kolonien. Diese Reihe zeigt ausnahmsweise bei *Asp. Niger* keine Wirkung.

Mit zunehmender Alkylkettenlänge von **92** bis **97** nimmt die wachstumshemmende Wirkung ab. Das technische Produkt **98** zeigt eine beachtliche wachstumshemmende Wirkung gegenüber den gramnegativen Bakterien. Gegen die anderen Mikroorganismen wurden aber keine signifikanten Wirkungen beobachtet.

3.4.3 Reaktionen von *O,O'*-diacylierten Weinsäureanhydriden mit Polyethylenglykolen

In diesem Abschnitt wurde (analog zu Kap. 3.3.1) nun die Anhydridbausteine der Weinsäure **7-12** mit Polyethylenglykol zu den entsprechenden Derivaten **99-106** umgesetzt (Abb. 71).

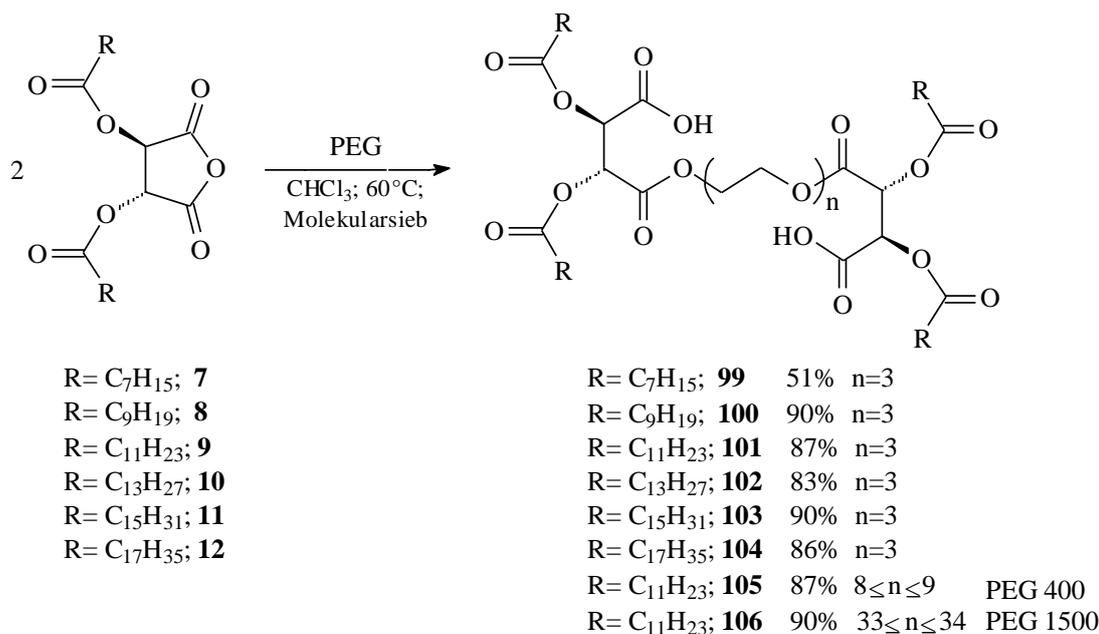


Abb. 71 Reaktion von *O,O'*-diacylierten Weinsäureanhydriden mit Polyethylenglykolen

Die Reaktionen verliefen in völliger Analogie zu den Umsetzungen mit Triethylenglykol (Kap. 3.3.1), d.h. auch hier wurde unter striktem Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet, und genau 1 mol Polyethylenglykol wurde mit 2 mol „Anhydrid“ umgesetzt.

Auch technische Polyethylenglykole (Av. MW 400 und 1500Da) wurden verwendet, um entsprechende Kombinationsprodukte herzustellen.

3.4.3.1 Charakterisierung der Kombinationsprodukte aus Polyethylenglykolen und O,O'-diacylierten Weinsäureanhydride

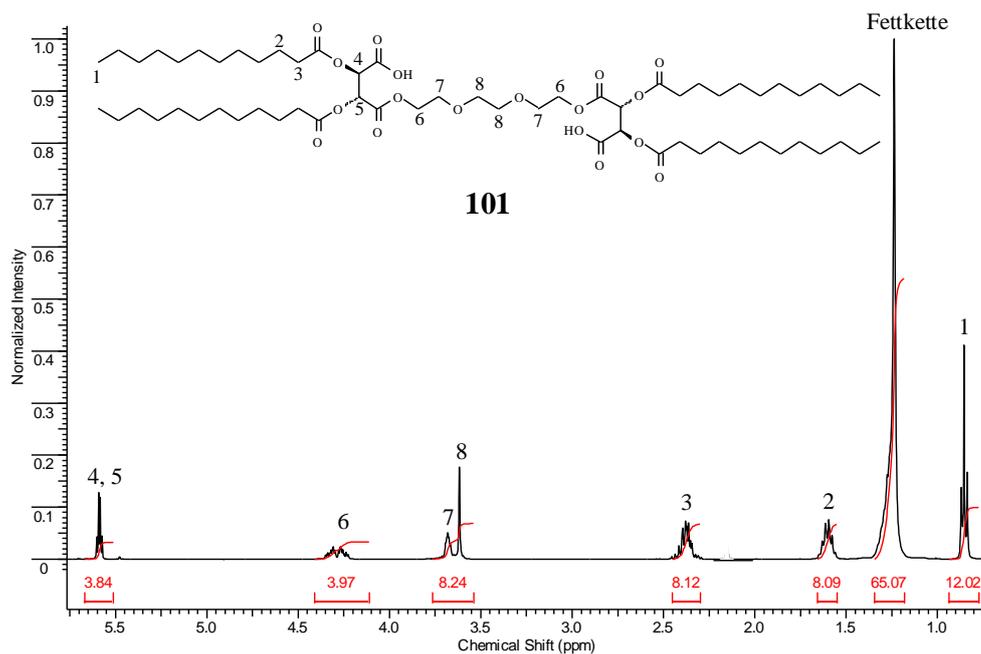


Abb. 72 $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **101**; (400MHz, CHCl_3)

Um die typischen Merkmale dieser Verbindungsklasse NMR-analytisch zu beschreiben, wurde exemplarisch Verbindung **101** gewählt.

Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **101** sieht man neben den charakteristischen Signalen der Fettsäureketten (vgl. Kap. 3.3.1.2) auch die Signale des TEGs bei $\delta = 3.62$ ppm, $\delta = 3.68$ ppm und $\delta = 4.27$ ppm. Ein Multipllett der beiden Protonen an C4 und C5 sieht man bei $\delta = 5.59$ ppm.

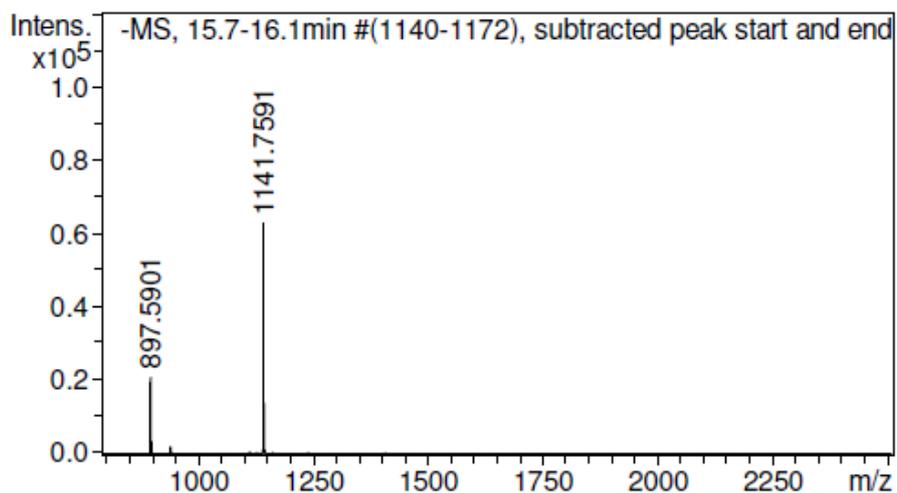


Abb. 73 Hochauflösendes Massenspektrum von **101**

Durchführung

Im hochauflösenden Massenspektrum (ESI⁻) von **101** (Abb. 73) wurde eine Masse von $[M-H]^- = 1141.7591\text{Da}$ gefunden (berechnet 1141.7619Da $[M-H]^-$).

Die gesamten Ergebnisse der ESI-MS-Messungen der Verbindungen **99-104** sind in Tab. 25 zusammengefasst.

Tab. 25 ESI-MS-Ergebnisse der Produkte **99-104**

Verbindung	Ion	Masse (Da)	
		berechnet	gefunden
99	$[M-H]^-$	917.5115	917.5107
100	$[M-H]^-$	1029.6367	1029.6391
101	$[M-H]^-$	1141.7619	1141.7591
102	$[M-H]^-$	1253.8871	1253.8901
103	$[M-H]^-$	1366.0123	1366.0137
104	$[M+H]^+$	1480.1521	1480.2021

3.4.3.2 Tensideigenschaften der Triethanolammoniumsalze von 99-106

Die Tensideigenschaften wurden wie bei den bisherigen Untersuchungen bestimmt, indem entsprechende Oberflächenspannungsmessungen zur Bestimmung der CMC-, der γ_{CMC} und C_{20} -Werte durchgeführt wurden. Zudem wurden Schaumvermögen und Schaumstabilität bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 26 zusammengefasst.

Tab. 26 Ergebnisse der Oberflächenspannungsmessungen an wässrigen Lösungen von **99-106**

	R = C _n H _{2n+1}	CMC (mmol/l)	γ_{CMC} (mN/m)	C ₂₀ (mmol/l)
99	C ₇ H ₁₅	0.002	46	0.001
100	C ₉ H ₁₉	0.040	28	0.053
101	C ₁₁ H ₂₃	2.400	36	0.017
102	C ₁₃ H ₂₇	0.500	35	0.002
103	C ₁₅ H ₃₁	0.120	45	0.01
104	C ₁₇ H ₃₅	0.030	43	0.006
105	C ₁₁ H ₂₃	0.020	45	0.007
106	C ₁₁ H ₂₃	0.028	42	0.002

CMC (SDS) = 8 mmol/l, C₂₀(SDS) = 3 mmol/l, γ_{cmc} (SDS) = 29 mN/m.

X⁺ = NH(CH₂CH₂OH)₃⁺

Die Triethanolammoniumsalze der Weinsäurederivate **99-104** mit vier hydrophoben Fettsäureketten und zwei hydrophilen Kopfgruppen sind keine Gemini-Tenside im klassischen Sinne. Lediglich das Octylderivat zeigt einen sehr niedrigen CMC- und C₂₀-Wert. Bei allen anderen Verbindungen steigen diese bei längeren Kettenlängen bis zu einem Maximum von 2.4 mmol/l bei **101** und werden anschließend wieder kleiner. Die gemessenen Oberflächenspannungen an der CMC sind fast alle über 30mN/m.

Die hergestellten Kombinationsprodukte aus *O,O'*-Dilauroylweinsäureanhydrid und den Polyethylenglykolen (Av. MW 400 und 1500Da) **105** und **106** zeigen niedrigere CMC- und C₂₀-Werte im Vergleich mit **101**.

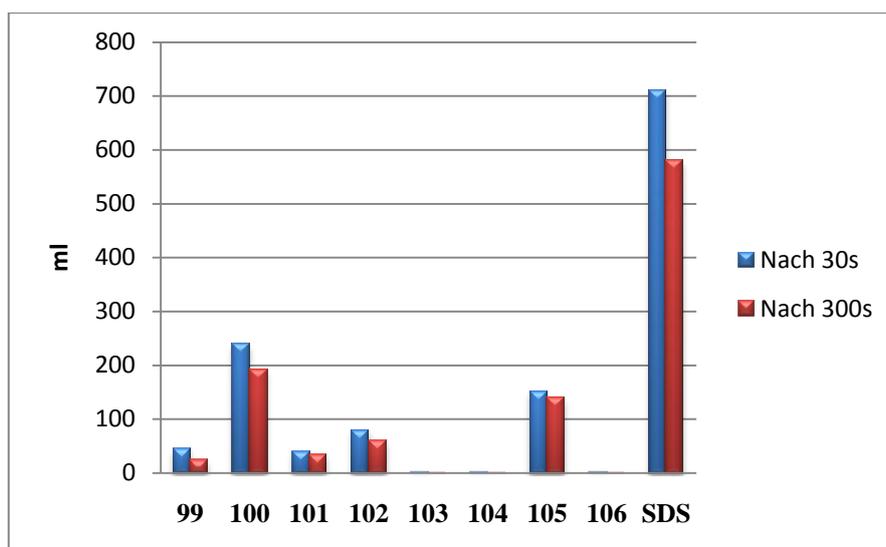


Abb. 74 Schaumvermögen (nach 30s) und Schaumstabilität (nach 300s) der TEA-Salze von **99- 106** im Vergleich mit SDS als Standard (ml)

Alle Verbindungen sind generell keine guten Schäumer. Von **99** bis **100** steigt das Schaumvolumen auf 240ml, um danach wieder abzufallen. Die langkettigen Derivate **103** und **104** schäumen überhaupt nicht. Das Derivat **105** bildet geringe Mengen Schaum und **106** ist kein Schäumer.

3.4.3.3 Mikrobiologische Eigenschaften von 99-106

Antimikrobielle Eigenschaften der Verbindungen **99-106** wurden wiederum nach der Hemmhofmethode untersucht (Siehe Kap. 3.1.3) und sind in der Tab. 27 zusammengefasst.

Tab. 27 Antimikrobielles Verhalten von **99- 106**

Substanz	<i>Ps. Putida mt2</i>	<i>E. coli</i>	<i>Enterobacter aer.</i>	<i>S. aureus</i>	<i>M. luteus</i>	<i>Asp. niger</i>	<i>Ca. albicans</i>
99	++	++	+++	+++	-	-	++
100	+++	+++	++	+++	-	-	(+)
101	++	(+)	+	-	-	-	++
102	(+)	-	(+)	-	(+)	(+)	+
103	-	-	-	-	-	-	++
104	+	-	-	-	-	+++	-
105	-	-	-	-	-	-	-
106	-	-	-	-	-	-	-

- = kein Hemmhof; (+) = zugewachsener Hemmhof; + = Hemmhof mit Kolonien; ++ = Hemmhof mit sehr wenigen Kolonien; +++ = Hemmhof ohne Kolonien

99 und **100** mit den Kettenlängen C-8 und C-10 zeigen deutlich wachstumshemmende Wirkung gegenüber den getesteten Mikroorganismen mit Ausnahme von *M. luteus* (gramnegatives Bakterium) und *Asp. niger* (Pilz). Die langkettigen Derivate **101-104** zeigen wiederum keine bemerkenswerte mikrobielle Wirkung.

Bei den untersuchten Keimen zeigten weder **105** noch **106** bemerkenswerte wachstumshemmende Wirkung.

3.4.4 Zusammenfassung

Aus den vorhandenen Anhydridbausteinen **1-6** und **7-12** wurden erfolgreich eine Reihe neuartiger Tenside hergestellt. Die Umsetzungen mit Alkyldiaminen lieferten die schlecht wasserlöslichen Produkte **77**, **79-83** und **85**. Umsetzungen mit Polyethylenglykolderivate lieferten hingegen gut wasserlösliche Gemini-Tenside. Die hergestellten Reihen lieferten je nach Kettenlänge schäumende wie nicht schäumende Tenside. Die Triethanolammonium-Salze der Kombinationsprodukte aus *O,O'*-diacylierte Weinsäureanhydride und Triethylenglykol **99-104** sind gut wasserlöslich und zeigen bei den kurzkettigen Derivaten **99** und **100** niedrige CMC- und C_{20} -Werte. Interessanterweise zeigen die Kombinationsprodukte aus Polyethylenglykol (Av. MW. 400Da und 1500Da) mit *O,O'*-Dilauroylweinsäureanhydrid **105** und **106** niedrige CMC-Werte CMC (**105**) = 0.02mmol/l, CMC (**106**) = 0.018mmol/l) und unterschiedliches Schaumverhalten.

4. Diskussion

Es wurden zahlreiche neue Verbindungen mit oberflächenaktiven Eigenschaften hergestellt und deren Tenseideigenschaften wie kritische Mizellkonzentration (CMC), Schaumvermögen und Schaumstabilität bestimmt. Zudem wurde auch das Verhalten gegenüber einigen Mikroorganismen untersucht.

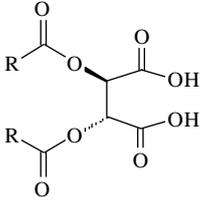
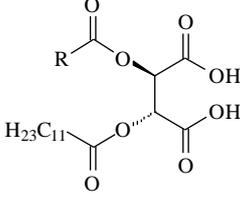
Als Grundbausteine wurden größtenteils nachwachsende Rohstoffe bzw. hieraus hergeleitete Produkte eingesetzt, speziell Äpfel- und Weinsäure sowie Fettsäurechloride.

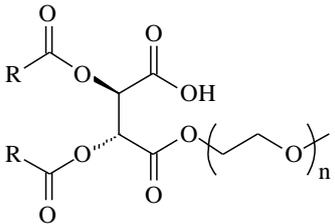
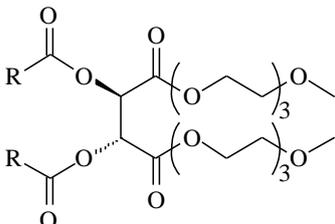
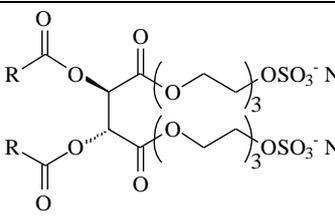
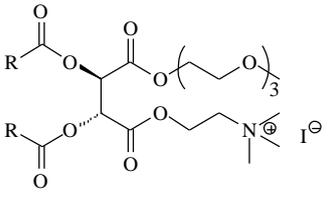
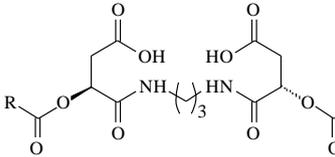
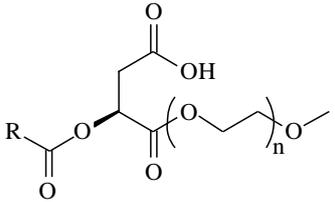
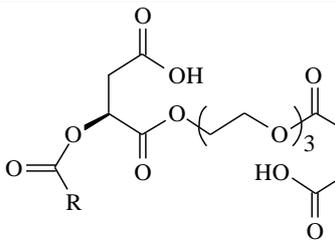
Zunächst wurden die *O*-acylierten Äpfelsäureanhydride (**1-6**) sowie die *O,O'*-diacylierten Weinsäureanhydride (**7-12**) durch Umsetzung von Äpfel- bzw. Weinsäure mit Fettsäurechloriden gewonnen. Diese Verbindungen dienten als zentrale Bausteine und wurden mit Nukleophilen wie ein- und zweiwertigen Alkoholen, Diaminen sowie Wasser umgesetzt. Hierdurch konnten in nur 2 Reaktionsschritten bereits mehrere Gruppen von interessanten Zielmolekülen - nämlich anionische Tenside - hergestellt werden.

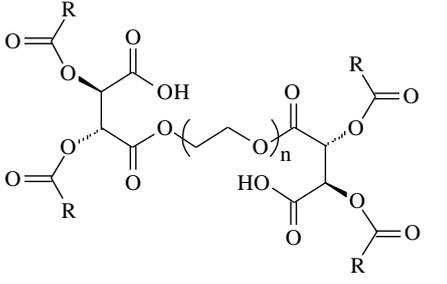
Es wurden aber auch weitere Verfahren entwickelt, um ausgehend von Äpfel- und Weinsäure sowie Fettsäurechloriden nichtsymmetrisch acylierte Weinsäurederivate (6 Reaktionsschritte), nichtionische Tenside (2 Reaktionsschritte), Ethersulfate (6 Reaktionsschritte) und kationische Tenside (5 Reaktionsschritte) herzustellen.

Es wurden jeweils Verbindungen mit unterschiedlichen Fettsäurekettenlängen hergestellt, um die Ergebnisse im Rahmen einer Struktur-Wirkungsbeziehung zu vergleichen und zu interpretieren.

Insgesamt wurden folgende Gruppen von Tensiden hergestellt und untersucht:

Tensidtyp	Struktur	R = ... ; Verbindungsnr.
symmetrisch anionisches Gemini-Tensid		R = C ₇ H ₁₅ ; 14 R = C ₉ H ₁₉ ; 15 R = C ₁₁ H ₂₃ ; 16 R = C ₁₃ H ₂₇ ; 17 R = C ₁₅ H ₃₁ ; 18 R = C ₁₇ H ₃₅ ; 19 R = C ₁₇ H ₃₃ ; 20 (Oleyl)
nicht symmetrisch anionisches Gemini-Tensid		R = C ₅ H ₉ ; 33 R = C ₁₅ H ₃₁ ; 34 R = C ₁₇ H ₃₅ ; 35

Tensidtyp	Struktur	R = ... ; Verbindungsnr.
nicht symmetrisch anionisches Gemini-Tensid		R= C ₇ H ₁₅ ; 36 n = 3 R= C ₉ H ₁₉ ; 37 n = 3 R= C ₁₁ H ₂₃ ; 38 n = 3 R= C ₁₃ H ₂₇ ; 39 n = 3 R= C ₁₅ H ₃₁ ; 40 n = 3 R= C ₁₇ H ₃₅ ; 41 n = 3 R= C ₁₁ H ₂₃ ; 42 7 ≤ n ≤ 8
symmetrisch nichtionisches Gemini-Tensid		R= C ₇ H ₁₅ ; 44 R= C ₉ H ₁₉ ; 45 R= C ₁₁ H ₂₃ ; 46 R= C ₁₃ H ₂₇ ; 47 R= C ₁₅ H ₃₁ ; 48 R= C ₁₇ H ₃₅ ; 49
symmetrisch anionisches Gemini-Tensid		R= C ₉ H ₁₉ ; 61 R= C ₁₁ H ₂₃ ; 62 R= C ₁₃ H ₂₇ ; 63 R= C ₁₅ H ₃₁ ; 64 R= C ₁₇ H ₃₅ ; 65
nicht symmetrisch kationisches Gemini-Tensid		R= C ₉ H ₁₉ ; 71 R= C ₁₁ H ₂₃ ; 72 R= C ₁₃ H ₂₇ ; 73 R= C ₁₅ H ₃₁ ; 74 R= C ₁₇ H ₃₅ ; 75
symmetrisch anionisches Gemini-Tensid		R = C ₁₁ H ₂₃ ; 77 R = C ₁₅ H ₃₁ ; 79 R = C ₁₇ H ₃₅ ; 80
anionisches Tensid		R= C ₇ H ₁₅ ; 86 n = 3 R= C ₉ H ₁₉ ; 87 n = 3 R= C ₁₁ H ₂₃ ; 88 n = 3 R= C ₁₃ H ₂₇ ; 89 n = 3 R= C ₁₅ H ₃₁ ; 90 n = 3 R= C ₁₇ H ₃₅ ; 91 n = 3 R= C ₁₁ H ₂₃ ; 92 7 ≤ n ≤ 8
symmetrisch anionisches Gemini-Tensid		R= C ₇ H ₁₅ ; 93 R= C ₉ H ₁₉ ; 94 R= C ₁₁ H ₂₃ ; 95 R= C ₁₃ H ₂₇ ; 96 R= C ₁₅ H ₃₁ ; 97 R= C ₁₇ H ₃₅ ; 98

<p>symmetrisch anionisches Gemini-Tensid</p>		<p>R= C₇H₁₅; 99 n = 3 R= C₉H₁₉; 100 n = 3 R= C₁₁H₂₃; 101 n = 3 R= C₁₃H₂₇; 102 n = 3 R= C₁₅H₃₁; 103 n = 3 R= C₁₇H₃₅; 104 n = 3 R= C₁₁H₂₃; 105 PEG 400 R= C₁₁H₂₃; 106 PEG 1500</p>
--	---	---

Anionische Tenside mit 1-2 Carbonsäuregruppen wurden in die Triethanolammoniumsalze überführt, da diese besonders gut wasserlöslich waren.

Zur Bestimmung der Tensideigenschaften wurden folgende Parameter ermittelt: CMC, γ_{CMC} , C₂₀, Schaumvermögen und Schaumstabilität und diese mit dem Standard SDS verglichen.

Einige Derivate waren kaum wasserlöslich, so dass eine Bestimmung der Tensideigenschaften nicht, bzw. nur in Einzelfällen möglich war. Dies war insbesondere bei folgenden Verbindungen der Fall: *O,O'*-diacylierte Weinsäuren symmetrisch **14-20** und nicht symmetrisch **33-35**, nichtionische Weinsäureester **44-49** und den Amiden **77-80**.

Gut wasserlösliche Tenside konnten jedoch durch Einfügen von Polyethylenglykoleinheiten - insbesondere Triethylenglykol - erhalten werden, hierzu zählen die Verbindungen **36-42**, **61-65**, **71-75** und **86-106**.

Im Vergleich zu SDS mit einem CMC-Wert von 8.0 mmol/l lagen die gemessenen CMC-Werte der Produkte (sofern bestimmbar) deutlich niedriger (zwischen 5 und 9×10^{-4} mmol/l). Häufig wurde beobachtet, dass der CMC-Wert mit zunehmender Alkylkettenlänge abnimmt, dies war insbesondere bei den Verbindungen **36-42**, **61-65** und **71-75** der Fall. So sank beispielsweise der CMC-Wert bei Verbindung **36** mit R=C₇H₁₅ von 2.1 auf 9×10^{-4} mmol/l für Verbindung **41** mit R=C₁₇H₃₅.

Die Reihe der Verbindungen **86-91** zeichnen sich demgegenüber dadurch aus, dass die CMC-Werte mit durchschnittlich 0.02 mmol/l weitgehend konstant sind.

Eine weitere Besonderheit wurde bei der Reihe der Verbindungen **99-106** beobachtet. Hier wurde der niedrigste CMC-Wert mit 0.0015 mmol/l bei R=C₇H₁₅ erzielt, was der kürzesten Alkylkettenlänge entspricht.

Das Schaumverhalten wurde mittels Schaumschlagmethode (DIN 53902 Teil1) bestimmt, wobei die Ergebnisse dem Standard SDS gegenübergestellt wurden. SDS ist mit einem Schaumvermögen von 710 ml relativ stark schäumend. Bei den hergestellten Verbindungen

wurde festgestellt, dass die Alkylkettenlänge einen signifikanten Einfluss auf das Schaumvermögen hat. In den Reihen der jeweiligen Verbindungen wurde oft eine ähnlich gut schäumende Verbindung wie SDS gefunden, dies waren **37** (R=C₉H₁₉), **61** (R=C₉H₁₉), **71** (R=C₉H₁₉) und **95** (C₁₃H₂₇). Es waren also eher die kurzkettigen Derivate mit R= C₉H₁₉ die gut schäumende Eigenschaften zeigen, während zu längeren Kettenlängen das Schaumvermögen deutlich abnahm. Eine überraschende Auffälligkeit ist, dass in jeder Reihe auch nicht oder minimal schäumende Verbindungen auftraten, Beispielsweise **39** (R=C₁₃H₂₇), **65** (R=C₁₇H₃₅), **72** (R= C₁₁H₂₃), **91** (R=C₁₇H₃₅) und **103** (R=C₁₅H₃₁).

Fast alle Verbindungen zeigen eine ähnliche Schaumstabilität wie SDS mit etwa 80% Schaum nach 5 Minuten.

Für mikrobielle Versuchen wurden folgende Mikroorganismen verwendet und nach der Hemmhofmethode ausgewertet: **Gram negative Bakterien:** *Pseudomonas putida mt2* (PP); *Echerichia coli* (EC); *Enterobacter aerogenosa*. (EA), **Gram positive Bakterien:** *Staphylococcus aureus* (SA); *Mikrococcus luteus* (ML); *Nocardia sp.* (NS), **Pilze:** *Aspergillus niger* (AN), **Hefe:** *Candida albicans* (CA).

Die Verbindungen der Weinsäurederivate **14-20**, **34-35** und **61-65** zeigen praktisch keine antimikrobielle Wirkung. Die Verbindungen der anderen Reihen waren aber überraschend wirksam gegenüber den getesteten Mikroorganismen, insbesondere die Derivate mit kurzer und mittlerer Alkylkettenlänge, wie Beispielsweise **36-38**, **61-62**, **71-72**, **86-88**, **92-95** und **99-100**.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass *O*-acylierte Hydroxycarbonsäureanhydride interessante Ausgangsmaterialien für die Synthese anionischer und kationischer Gemini-Tenside sind. Diese konnten mit definierten und technisch kommerziell erhältlichen Polyethylenglykolderivaten zu einer Reihe von wirkungsvollen Tensiden bzw. Gemini-Tensiden überführt werden. Charakteristisch sind sehr niedrige CMC-Werte mit unterschiedlichem Schaumverhalten, die je nach Bedarf eingesetzt werden können.

5. Experimenteller Teil

5.1 Verwendete Geräte und Reagenzien

Schmelzpunkt:	Büchi 510 (Silikonbad), Aufheizrate 1°C/min unkorrigiert
¹ H-NMR-Spektren:	Bruker WM 400 (400.130MHz) Bruker WM 600 (600.130MHz)
¹³ C-NMR-Spektren:	Bruker WM 400 (100.612MHz) Bruker WM 600(150.902MHz)
Massenspektren:	- Bruker micrOTOF Ionisierungsmethode: Elektrospray-Ionisation (ESI)
Mikrowellensyntheseapparatur:	CEM Discover®, mit 10 ml und 80 ml Einsätzen Maximaler Druck 20bar, Max. Temp. 250°C, Max. Leistung 300W.
Ultraschallbad:	Sonorex, RK 106S; HF-Frequenz 35Hz; Fa. Bandelin
Säulenchromatographie:	- Kieselgel 60 (70- 230mesh, Merck) - Kieselgel 60 (0.015- 0.04mm, Merck; Trockenchromatographie)
Dünnschichtchromatographie:	Kieselgel 60. F254 auf Aluminium. Firma: Merck. Die Detektion erfolgte über das Bedampfen mit Iod, UV-Licht oder den angegebenen Sprühreagenzien
Sprühreagenzien für die DC:	KMnO ₄ -Lösung: (zur Detektion von Fettsäuren): 1 Gew.% Kaliumpermanganat; Entwicklung nach dem

Tauchen mit dem Heizluftföhn.

Vanillin/Schwefelsäure: (zur Detektion von ungesättigten Fettsäuren, Alkoholen): 1 Gew.% Vanillin in konz. Schwefelsäure; Entwicklung nach dem Besprühen mit dem Heizluftfön.

Lyophilisationsanlage: Typ: Sublimator VaCo 5; Fa. Zirbus; Max. Temp: -50°C

Schaumvermögen: Standzylinder hohe Form: 1L, Duranglas Innendurchmesser 60mm, Länge 450mm; Stab der Schlagscheibe aus Metall: Länge 595mm, Durchmesser 5mm; Schlagscheibe aus Kunststoff: Dicke 5mm, Durchmesser 55mm, 40 Löcher von 3.5mm Durchmesser.

Oberflächenspannung und CMC: Firma Imeter GmbH (Augsburg): Imeter 4 (Ringmethode nach De Noüy); Messauflösung 0.01 mN/m; Messbereich 15- 100mN/m
Software: imeter4.1.156, Fa. Imeter

5.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

5.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von *O*-acylierten Äpfelsäure-anhydriden (AAV 1)

Unter Feuchtigkeitsausschluß wurden 0.2 mol Säurechlorid und 0.1 mol wasserfreie *L*(+)-Äpfelsäure bei 70°C für 4 Stunden umgesetzt. Danach wurde die heiße Lösung in *n*-Hexan gegeben. Nach Abkühlen und Kristallisation wurde der Feststoff abgesaugt. Anschließend wurde erneut aus *n*-Hexan umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet.

5.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von *O,O'*- diacylierten Weinsäure-anhydriden (AAV 2)

Unter Feuchtigkeitsausschluß wurden 0.35 mol Säurechlorid und 0.1 mol wasserfreie *L*(+)-Weinsäure bei 90- 110°C für 24 Stunden umgesetzt. Danach wurde die heiße Lösung in *n*-Hexan gegeben. Nach Abkühlen und Kristallisation wurde der Feststoff abgesaugt. Anschließend wurde erneut aus *n*-Hexan umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet.

5.2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von *O,O'*- diacylierten Weinsäuren (AAV 3)

0.01 mol *O,O'*-diacyliertes Weinsäureanhydrid wurden in 30 ml Wasser in Gegenwart von katalytischen Mengen *p*-TsOH bei 45°C für 2 Stunden umgesetzt. Anschließend wurde der ausgefallene weiße Feststoff abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

5.2.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von *O*-acylierten Glykolsäuren (AAV 4)

Unter Argonatmosphäre wurden 0.1 mol Säurechlorid und 0.1 mol wasserfreie Glykolsäure in Pyridin bei Raumtemperatur für 10 Minuten gerührt. Danach wurde Pyridin abdestilliert, und 40ml 1N HCl zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit 3x 50ml Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 100ml Wasser sowie 100ml gesättigter

Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Der so erhaltene Feststoff wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet.

5.2.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von nichtsymmetrischen *O,O'*-diacylierten Weinsäuren (AAV 5)

Unter Feuchtigkeitsausschluß wurden 0.2 mol Säurechlorid und 0.1 mol *L*(+)-Monolauroylweinsäure bei 90°C für 24 Stunden gerührt. Danach wurde der ausgefallene weiße Feststoff über Kieselgel chromatographiert.

5.2.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Kombinationsprodukten aus *O,O'*-diacylierten Weinsäureanhydriden und Triethylenglykolmonomethylether (AAV 6)

Unter Argonatmosphäre wurden hintereinander 3g Molekularsieb (3Å, Pulver), 100ml Chloroform und 0.2mol des *O,O'*-diacylierten Weinsäureanhydrides zugegeben. Die Lösung wurde zunächst für 30 min bei Raumtemperatur gerührt, dann wurde 0,2mol Triethylenglykolmonomethylether zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 12 Stunden bei 65°C gerührt. Anschließend wurde Molekularsieb abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und das so erhaltene Produkt im Hochvakuum getrocknet.

5.2.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von *O,O'*-diacylierten Weinsäurediestern (AAV 7)

Nacheinander wurden unter Argonatmosphäre 3g Molekularsieb (3Å, Pulver), 0.1mol des *O,O'*-diacylierten Weinsäureanhydrides und 100ml Chloroform gegeben. Die Reaktionsmischung wurde zunächst für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurde 0.1mol Triethylenglykolmonobenzylether zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Rückfluss für 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Molekularsieb abfiltriert und die Lösung auf 0°C abgekühlt, katalytische Mengen DMF und 0.11mol Oxalylchlorid zugegeben und weitere 2 Stunden gerührt. Danach wurde bei verringertem Druck Chloroform und das restliche Oxalylchlorid vollständig abdestilliert. 100ml Chloroform, 0.1mol Pyridin und 0.1mol

Triethylglykolmonobenzylether wurden bei 0°C zugegeben und für weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt.

Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das so erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch isoliert.

5.2.8 Allgemeine Arbeitsvorschrift zum Entfernen der Benzyl-Schutzgruppe durch Hydrierung (AAV 8)

0.1mol des Benzylethers wurden in einem Gemisch aus 75ml Ethanol und 75ml Methanol gelöst. 100mg Palladium (auf Aktivkohle 10%) wurden dazu gegeben und unter 1.1 bar Wasserstoff bei Raumtemperatur gerührt. Nach 4 Stunden wurde der Katalysator entfernt, erneut 100mg Palladium (auf Aktivkohle 10%) zugegeben und für weitere 24 Stunden unter 1.1 bar Wasserstoff nachgerührt. Dann wurde der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Produkt wurde im Hochvakuum getrocknet.

5.2.9 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Sulfatierung von Diolen (AAV 9)

0.1mol *O,O'*-diacylierter Weinsäureditriethylglykolester wurden in 40ml Dioxan gelöst, und 0.4mol Pyridin-Schwefeltrioxid Komplex wurden hinzugegeben. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur 3 Stunden gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung mit 1N NaOH_{aq} auf pH 7-8 eingestellt. Die Lösung wurde eingefroren und im Vakuum das Wasser abgezogen. Das so erhaltene weiße Feststoff wurde über Trockenchromatographie isoliert (Gradienten Chromatographie: Ethylacetat + 5%Ethanol).

5.2.10 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 91 bis 95 (AAV 10)

3g **65** wurden in 100ml Chloroform gelöst und auf 0°C abgekühlt, dann wurden katalytische Mengen DMF und 0.11mol Oxalylchlorid hinzugegeben und für 2 Stunden gerührt. Danach wurde bei verringertem Druck das restliche Oxalylchlorid und Chloroform vollständig abdestilliert. 100ml Chloroform, 0.1mol Pyridin und 0.11mol Dimethylaminoethanol wurden bei 0°C zugegeben und für 12 Stunden nachgerührt.

Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das so erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch isoliert.

5.2.11 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aminquaternisierung (AAV 11)

In einem verschlossenen Mikrowellengefäß wurden 3mmol des Amins, 6ml Ethanol und 6.6mmol Methyljodid bei 60°C 60min im Mikrowellenreaktor gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das so erhaltene Produkt im Hochvakuum getrocknet.

5.2.12 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Kombinationsprodukten aus *O*-acylierten Äpfelsäureanhydriden und Alkyldiaminen (AAV 12)

Unter Feuchtigkeitsausschluß wurden 0.2 mol *O*-acyliertes Äpfelsäureanhydrid in 100ml THF (abs.) gelöst und dann 0.1 mol Alkyldiamin unter Argon bei 0°C tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde bei gleicher Temperatur und danach weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das Produkt säulenchromatographisch isoliert.

5.2.13 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Kombinationsprodukten aus *O,O'*-diacylierten Weinsäureanhydriden und Alkyldiaminen (AAV 13)

Unter Feuchtigkeitsausschluß wurden 0.2 mol *O,O'*-diacyliertes Weinsäureanhydrid in 100ml Chloroform gelöst und dann 0.1 mol Alkyldiamin bei 0°C unter Argon tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde bei gleicher Temperatur und danach weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das Produkt säulenchromatographisch isoliert.

5.2.14 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Diimiden (AAV 14)

5 mmol Bis-acyliertes Hydroxycarbonsäurepropylamid wurden in 60ml THF (abs.) gelöst. Es wurde auf -20°C gekühlt und 25 mmol Thionylchlorid gelöst in THF (abs.) wurden unter Argon zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf 20°C erwärmt und dann weitere 48

Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Danach wurden 40ml konzentrierte Ammoniumchloridlösung zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit (3x 50ml) Ethylacetat extrahiert. die vereinigten organischen Phasen mit 100ml Wasser sowie 100ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, und über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt.

5.2.15 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Kombinationsprodukten aus *O*-acylierten Äpfelsäureanhydriden und Triethylenglykol (AAV 15)

Unter Argonatmosphäre wurden hintereinander 3g Molekularsieb (3Å, Pulver), 100ml Chloroform und 0.2mol *O*-acyliertes Äpfelsäureanhydrid zugegeben. Es wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt, dann wurden 0.1mol Triethylenglykol unter Argon zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Rückfluss 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Molekularsieb abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und das so erhaltene Produkt im Hochvakuum getrocknet.

5.2.16 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Kombinationsprodukten aus *O*-acylierten Äpfelsäureanhydriden und Triethylenglykolmonomethylether (AAV 16)

Unter Argonatmosphäre wurden hintereinander 3g Molekularsieb (3Å, Pulver), 100ml Chloroform und 0.2mol *O*-acyliertes Äpfelsäureanhydrid zugegeben. Die Lösung wurde zunächst für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, dann wurden 0.2mol Triethylenglykolmonomethylether zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Rückfluss 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde Molekularsieb abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und das so erhaltene Produkt im Hochvakuum getrocknet.

5.2.17 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Kombinationsprodukten aus *O,O'*-diacylierten Weinsäureanhydriden und Triethylenglykol (AAV 17)

Unter Argonatmosphäre wurden hintereinander 3g Molekularsieb (3Å, Pulver), 100ml Chloroform und 0.2mol *O,O'*-diacyliertes Weinsäureanhydrid gegeben. Die Lösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt, dann wurden 0.1mol Triethylenglykol zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Rückfluss für 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde Molekularsieb abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und das so erhaltene Produkt im Hochvakuum getrocknet.

5.3 Synthesen

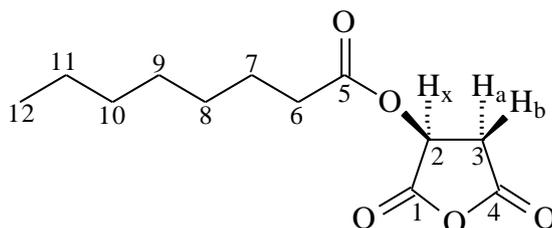
5.3.1 Synthese von *O*-acylierten Äpfelsäureanhydriden und *O,O'*-diacylierten Weinsäureanhydriden

5.3.1.1 Synthese von (*S*)-2,5-Dioxotetrahydrofuran-3-yl-octanoat (**1**).

Nach AAV 1 wurden 14ml (82mmol) Octanoylchlorid und 5.5g (41mmol) wasserfreie *L*(+)-Äpfelsäure bei 70°C für 4 Stunden umgesetzt. Das so erhaltene Öl wurde in *n*-Hexan gelöst, und auf ca. -10°C abgekühlt. Es fiel ein Feststoff aus, der bei dieser Temperatur abfiltriert und mit kaltem *n*-Hexan nachgewaschen wurde.

Ausbeute: 4.2g Farbloser Feststoff (42 % d. Th., ca. 90 % Reinheit)

Schmelzpunkt: 25- 28 °C



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.86 ppm, t, 3H an **C12**; δ = 1.26 ppm, m (8H), an **C8-C11**; δ = 1.62 ppm, m (2H), an **C7**; δ = 2.40 ppm, t (2H), an **C6**; δ = 2.96 ppm, dd (H_a), an **C3**; δ = 3.36 ppm, dd (H_b), an **C3**; δ = 5.51 ppm, dd (H_x), an **C2**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (MHz, CDCl₃):

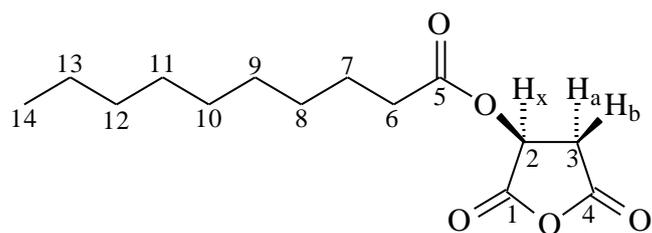
δ = 13.89 ppm **C12**; δ = 22.44 ppm **C11**; δ = 24.48 ppm **C7**; δ = 28.68 ppm **C10**; δ = 28.76 ppm **C9**; δ = 31.46 ppm **C8**; δ = 33.33 ppm **C6**; δ = 35.03 ppm **C3**; δ = 67.48 ppm **C2**; δ = 166.66 ppm **C5**; δ = 168.02 ppm **C1**; δ = 172.61 ppm **C4**.

5.3.1.2 Synthese von (S)-2,5-Dioxotetrahydrofuran-3-yl-decanoat (2).

22ml (0.1mol) Decanoylchlorid und 7.0g (52mmol) wasserfreie L(+)-Äpfelsäure wurden gemäß AAV 1 bei 70°C für 4 Stunden umgesetzt und entsprechend aufgearbeitet.

Ausbeute: 9.9g farbloser Feststoff (70 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 37- 38°C



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.85 ppm, t (3H), an **C14**; δ = 1.25 ppm, m (12H), an **C8-C13**; δ = 1.62 ppm, m (2H), an **C7**; δ = 2.39 ppm, t (2H), an **C6**; δ = 2.96 ppm, dd (H_a), an **C3**; δ = 3.36 ppm, dd (H_b), an **C3**; δ = 5.51 ppm, dd (H_x), an **C2**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CDCl₃):

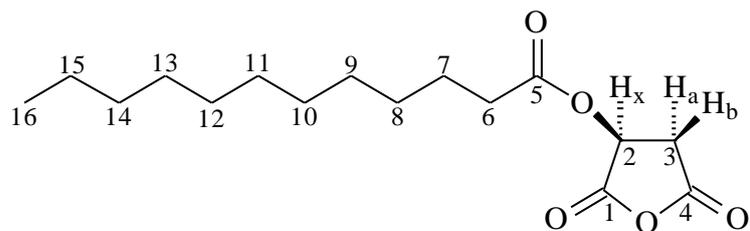
δ = 13.94 ppm **C14**; δ = 22.52 ppm **C13**; δ = 24.47 ppm **C7**; δ = 28.81- 29.09 ppm **C10-12**; δ = 29.22 ppm **C9**; δ = 31.72 ppm **C8**; δ = 33.32 ppm **C6**; δ = 35.00 ppm **C3**; δ = 67.49 ppm **C2**; δ = 166.73 ppm **C5**; δ = 168.06 ppm **C1**; δ = 172.63 ppm **C4**.

5.3.1.3 Synthese von (S)-2,5-Dioxotetrahydrofuran-3-yl-dodecanoat (3).

23ml (98mmol) Lauroylchlorid und 6.6g (49mmol) wasserfreie L(+)-Äpfelsäure wurden gemäß AAV 1 bei 70°C für 4 Stunden umgesetzt und entsprechend aufgearbeitet.

Ausbeute: 12.2g farbloser Feststoff (84 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 43- 44°C



$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.88$ ppm, t (3H), an **C16**; $\delta = 1.26$ ppm, m (16H), an **C8-C15**; $\delta = 1.65$ ppm, m (2H), an **C7**;
 $\delta = 2.42$ ppm, t (2H), an **C6**; $\delta = 2.99$ ppm, dd (H_a), an **C3**; $\delta = 3.36$ ppm, dd (H_b), an **C3**; $\delta = 5.51$ ppm, dd (H_x), an **C2**.

$^{13}\text{C-NMR}$; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (100,625 MHz, CDCl_3):

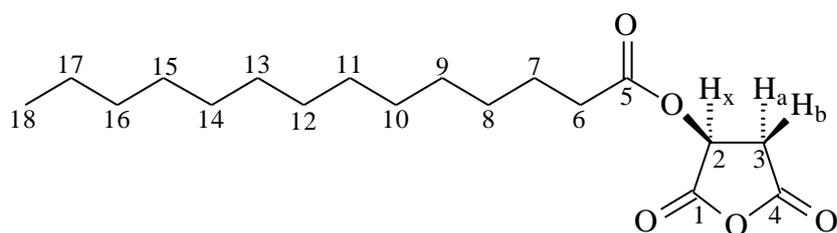
$\delta = 14.05$ ppm **C16**; $\delta = 22.64$ ppm **C15**; $\delta = 24.57$ ppm **C7**; $\delta = 28.90$ - 31.86 ppm **C14-C8**; $\delta = 33.32$ ppm **C6**; $\delta = 35.16$ ppm **C3**; $\delta = 67.40$ ppm **C2**; $\delta = 166.31$ ppm **C5**; $\delta = 167.74$ ppm **C1**;
 $\delta = 172.55$ ppm **C4**.

5.3.1.4 Synthese von (*S*)-2,5-Dioxotetrahydrofuran-3-yl-tetradecanoat (4).

20ml (74mmol) Myristoylchlorid und 5.0g (37mmol) wasserfreie *L*(+)-Äpfelsäure wurden gemäß AAV 1 bei 70°C für 4 Stunden umgesetzt und entsprechend aufgearbeitet.

Ausbeute: 9.5g farbloser Feststoff (78 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 63 - 64°C



$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.86$ ppm, t (3H) an **C18**; $\delta = 1.24$ ppm, m (20H), an **C8-C17**; $\delta = 1.63$ ppm, m (2H), an **C7**;
 $\delta = 2.40$ ppm, t (2H), an **C6**; $\delta = 2.97$ ppm, dd (H_a), an **C3**; $\delta = 3.35$ ppm, dd (H_b), an **C3**; $\delta = 5.51$ ppm, dd (H_x), an **C2**.

^{13}C -NMR; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (100,625 MHz, CDCl_3):

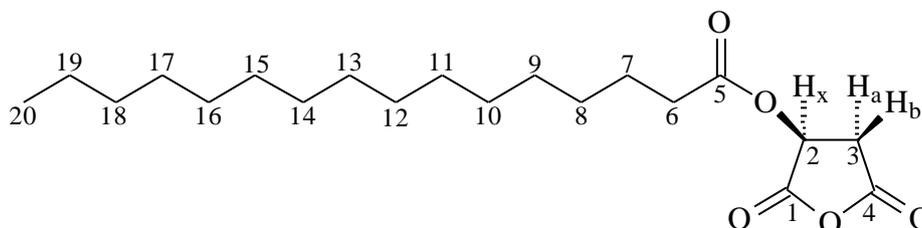
$\delta = 14.00$ ppm **C18**; $\delta = 22.59$ ppm **C17**; $\delta = 24.51$ ppm **C7**; $\delta = 28.86$ - 31.84 ppm **C16-C8**; $\delta = 33.36$ ppm **C6**; $\delta = 35.05$ ppm **C3**; $\delta = 67.48$ ppm **C2**; $\delta = 166.61$ ppm **C5**; $\delta = 167.98$ ppm **C1**; $\delta = 172.59$ ppm **C4**.

5.3.1.5 Synthese von (*S*)-2,5-Dioxotetrahydrofuran-3-yl-palmitat (5).

18 ml (59mmol) Palmitoylchlorid und 4.0g (30mmol) wasserfreie *L*(+)-Äpfelsäure wurden gemäß AAV 1 bei 70°C für 4 Stunden umgesetzt und entsprechend aufgearbeitet.

Ausbeute: 8.1g farbloser Feststoff (76 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 65 - 66°C



^1H -NMR (400,13 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.88$ ppm, t (3H), an **C20**; $\delta = 1.26$ ppm, m (24H), an **C8-C19**; $\delta = 1.65$ ppm, m (2H), an **C7**; $\delta = 2.42$ ppm, t (2H), an **C6**; $\delta = 2.99$ ppm, dd (H_a), an **C3**; $\delta = 3.36$ ppm, dd (H_b), an **C3**; $\delta = 5.52$ ppm, dd (H_x), an **C2**.

^{13}C -NMR; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (100,625 MHz, CDCl_3):

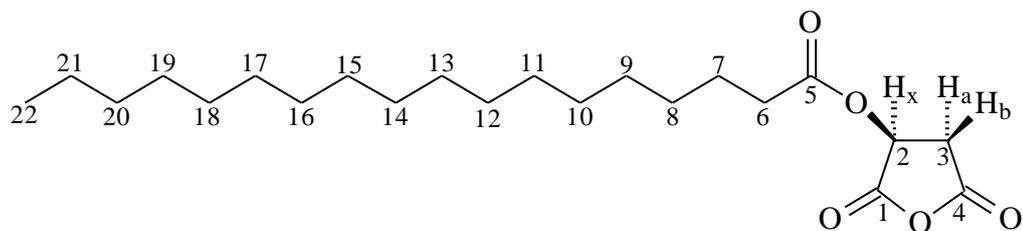
$\delta = 14.06$ ppm **C20**; $\delta = 22.66$ ppm **C19**; $\delta = 24.57$ ppm **C7**; $\delta = 28.91$ - 31.90 ppm **C18-C8**; $\delta = 33.43$ ppm **C6**; $\delta = 35.17$ ppm **C3**; $\delta = 67.40$ ppm **C2**; $\delta = 166.28$ ppm **C5**; $\delta = 167.73$ ppm **C1**; $\delta = 172.55$ ppm **C4**.

5.3.1.6 Synthese von (*S*)-2,5-Dioxotetrahydrofuran-3-yl-stearat (6).

20ml (59mmol) Stearoylchlorid und 4.0g (30mmol) wasserfreie *L*(+)-Äpfelsäure wurden gemäß AAV 1 bei 70°C für 4 Stunden umgesetzt und entsprechend aufgearbeitet.

Ausbeute: 9.4g farbloser Feststoff (82 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 88 - 90°C



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

$\delta = 0.87$ ppm, t (3H), an **C22**; $\delta = 1.25$ ppm, m (28H), an **C8-C21**; $\delta = 1.64$ ppm, m (2H), an **C7**; $\delta = 2.42$ ppm, t (2H), an **C6**; $\delta = 2.99$ ppm, dd (H_a), an **C3**; $\delta = 3.36$ ppm, dd (H_b), an **C3**; $\delta = 5.51$ ppm, dd (H_x), an **C2**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CDCl₃):

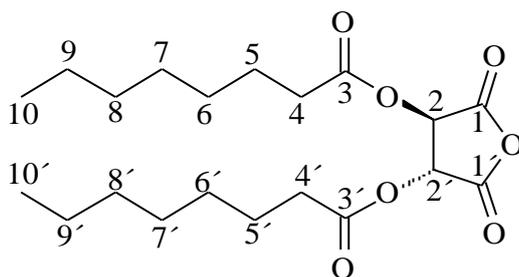
$\delta = 14.04$ ppm **C22**; $\delta = 22.64$ ppm **C21**; $\delta = 24.56$ ppm **C7**; $\delta = 28.89$ - 31.89 ppm **C20-C8**; $\delta = 33.41$ ppm **C4**; $\delta = 35.17$ ppm **C3**; $\delta = 67.43$ ppm **C2**; $\delta = 166.39$ ppm **C5**; $\delta = 167.81$ ppm **C1**; $\delta = 172.56$ ppm **C4**.

5.3.1.7 Synthese von (3R,4R)-2,5-Dioxotetrahydrofuran-3,4-diyl-di-octanoat (7).

19.9ml (117mmol) Octanoylchlorid und 5.0g (33mmol) wasserfreie *L*(+)-Weinsäure wurden gemäß AAV 2 bei 90°C für 24 Stunden umgesetzt und entsprechend aufgearbeitet.

Ausbeute: 7.9g farbloser Feststoff (62 % d. Th., ca. 90 % Reinheit)

Schmelzpunkt: 35- 36°C



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

$\delta = 0.88$ ppm, t (6H), an **C10+C10'**; $\delta = 1.28$ ppm, m (16H), an **C6-C9** und **C6'-C9'**; $\delta = 1.66$ ppm, m (4H), an **C5+C5'**; $\delta = 2.45$ ppm, t (4H), an **C4+C4'**; $\delta = 5.65$ ppm, s (2H), an **C2+C2'**.

^{13}C -NMR; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (MHz, CDCl_3):

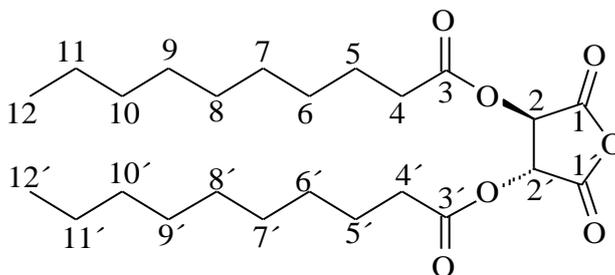
$\delta = 13.96$ ppm $\text{C10}+\text{C10}'$; $\delta = 22.51$ $\text{C9}+\text{C9}'$; $\delta = 24.50$ ppm $\text{C5}+\text{C5}'$; $\delta = 28.75$ ppm $\text{C8}+\text{C8}'$;
 $\delta = 28.77$ ppm $\text{C7}+\text{C7}'$; $\delta = 31.52$ ppm $\text{C6}+\text{C6}'$; $\delta = 33.28$ ppm $\text{C4}+\text{C4}'$; $\delta = 72.04$ ppm
 $\text{C2}+\text{C2}'$; $\delta = 163.48$ ppm $\text{C3}+\text{C3}'$; $\delta = 172.59$ ppm $\text{C1}+\text{C1}'$.

5.3.1.8 Synthese von (3*R*,4*R*)-2,5-Dioxotetrahydrofuran-3,4-diyl-didecanoat (8).

22.3ml (0.11mol) Caprinoylchlorid und 4.6g (31mmol) wasserfreie *L*(+)-Weinsäure wurden gemäß AAV 2 bei 90°C für 24 Stunden umgesetzt und entsprechend aufgearbeitet.

Ausbeute: 10.1g farbloser Feststoff (86 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 56- 57°C



^1H -NMR (400,13 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.87$ ppm, t (6H), an $\text{C12}+\text{C12}'$; $\delta = 1.26$ ppm, m (20H), an $\text{C6}-\text{C11}$ und $\text{C6}'-\text{C11}'$; $\delta = 1.65$ ppm, m (4H), an $\text{C5}+\text{C5}'$; $\delta = 2.44$ ppm, t (4H), an $\text{C4}+\text{C4}'$; $\delta = 5.64$ ppm, s (2H), an $\text{C2}+\text{C2}'$.

^{13}C -NMR; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (100,625 MHz, CDCl_3):

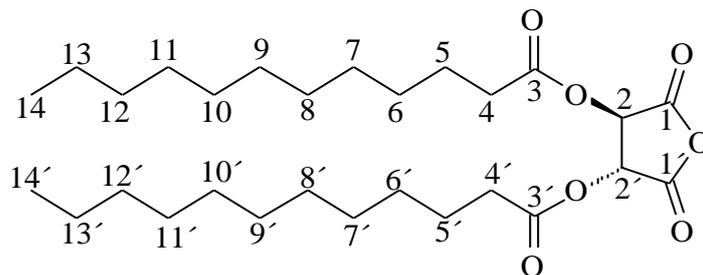
$\delta = 14.00$ ppm $\text{C12}+\text{C12}'$; $\delta = 22.60$ $\text{C11}+\text{C11}'$; $\delta = 24.49$ ppm $\text{C5}+\text{C5}'$; $\delta = 28.83- 31.79$ ppm
 $\text{C6}-\text{C10}$ und $\text{C6}'-\text{C10}$; $\delta = 33.28$ ppm $\text{C4}+\text{C4}'$; $\delta = 72.04$ ppm $\text{C2}+\text{C2}'$; $\delta = 163.49$ ppm
 $\text{C4}+\text{C4}'$; $\delta = 172.57$ ppm $\text{C2}+\text{C2}'$.

5.3.1.9 Synthese von (3*R*,4*R*)-2,5-Dioxotetrahydrofuran-3,4-diyl-didodecanoat (9).

29.4ml (0.12mol) Lauroylchlorid und 5.3g (35mmol) wasserfreie *L*(+)-Weinsäure wurden gemäß AAV 2 bei 90°C für 24 Stunden umgesetzt und entsprechend aufgearbeitet.

Ausbeute: 14.4g farbloser Feststoff (82 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 65- 66°C



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

$\delta = 0.88$ ppm, t (6H), an **C14+C14'**; $\delta = 1.26$ ppm, m (32H), an **C6-C13** und **C6'-C13'**; $\delta = 1.66$ ppm, m (4H), an **C5-C5'**; $\delta = 2.46$ ppm, t (4H), an **C4-C4'**; $\delta = 5.65$ ppm, s (2H), an **C2-C2'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CDCl₃):

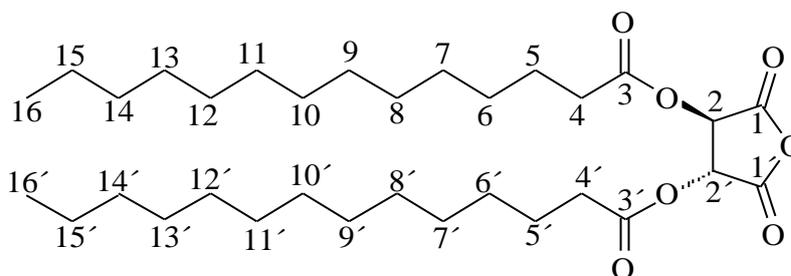
$\delta = 14.06$ ppm **C14+C14'**; $\delta = 22.65$ **C13+C13'**; $\delta = 24.52$ ppm **C5+C5'**; $\delta = 28.86- 31.88$ ppm **C6+C12** und **C6'+C12'**; $\delta = 33.32$ ppm **C4+C4'**; $\delta = 72.07$ ppm **C2+C2'**; $\delta = 163.45$ ppm **C4+C4'**; $\delta = 172.59$ ppm **C2+C2'**.

5.3.1.10 Synthese von (3R,4R)-2,5-Dioxotetrahydrofuran-3,4-diyl-ditetradecanoat (10).

25.85ml (95.6mmol) Myristoylchlorid und 4.1g (27.3mmol) wasserfreie L(+)-Weinsäure wurden gemäß AAV 2 bei 90°C für 24 Stunden umgesetzt und entsprechend aufgearbeitet.

Ausbeute: 12.8g farbloser Feststoff (85 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 74- 76°C



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.88 ppm, t (6H), an C16+C16'; δ = 1.26 ppm, m (40H), an C6+C15 und C6'+C15'; δ = 1.67 ppm, m (4H), an C5+C5'; δ = 2.46 ppm, t (4H), an C4+C4'; δ = 5.65 ppm, s (2H), an C2+C2'.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CDCl₃):

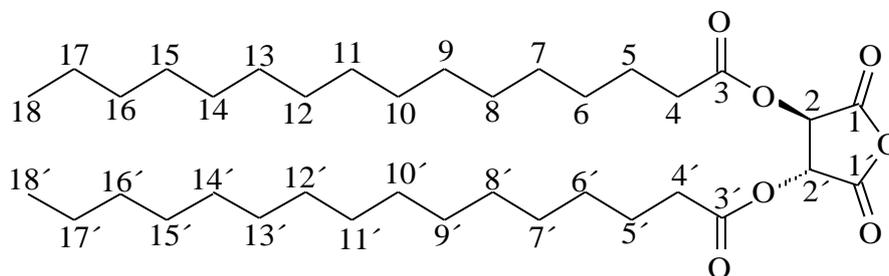
δ = 14.07 ppm C16+C16'; δ = 22.67 ppm C15+C15'; δ = 24.54 ppm C5+C5'; δ = 28.86- 31.90 ppm C6-C14 und C6'-C14'; δ = 33.33 ppm C4+C4'; δ = 72.08 ppm C2+C2'; δ = 163.44 ppm C4+C4'; δ = 172.57 ppm C2+C2'.

5.3.1.11 Synthese von (3R,4R)-2,5-Dioxotetrahydrofuran-3,4-diyl-dipalmitat (11).

28.5ml (93.3mmol) Palmitoylchlorid und 4.0g (27mmol) wasserfreie L(+)-Weinsäure wurden gemäß AAV 2 bei 90°C für 24 Stunden umgesetzt und entsprechend aufgearbeitet.

Ausbeute: 14.4g farbloser Feststoff (89 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 83- 84°C



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.88 ppm, t (6H), an C18+C18'; δ = 1.26 ppm, m (48H), an C6-C17 und C6'-C17'; δ = 1.67 ppm, m (4H), an C5+C5'; δ = 2.46 ppm, t (4H), an C4+C4'; δ = 5.65 ppm, s (2H), an C2+C2'.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CDCl₃):

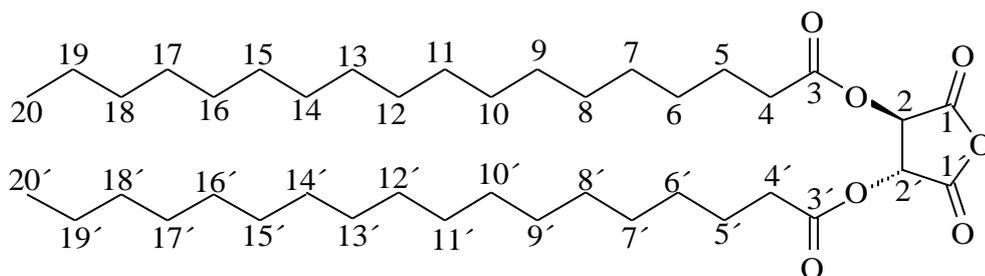
δ = 14.07 ppm C18+C18'; δ = 22.67ppm C17+C17'; δ = 24.54 ppm C5+C5'; δ = 28.87- 31.91 ppm C6-C16 und C6'-C16'; δ = 33.33 ppm C4+C4'; δ = 72.08 ppm C2+C2'; δ = 163.44 ppm C4+C4'; δ = 172.56 ppm C2+C2'.

5.3.1.12 Synthese von (3*R*,4*R*)-2,5-Dioxotetrahydrofuran-3,4-diyl-distearat (12).

32ml (93mmol) Stearoylchlorid und 4.0g (27mmol) wasserfreie *L*(+)-Weinsäure wurden gemäß AAV 2 bei 90°C für 24 Stunden umgesetzt und entsprechend aufgearbeitet.

Ausbeute: 14.0g farbloser Feststoff (79 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 93- 95°C



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.90 ppm, t (6H), an **C20+C20'**; δ = 1.28 ppm, m (56H), an **C6-C19** und **C6'-C19'**; δ = 1.69 ppm, m (4H), an **C5+C5'**; δ = 2.48 ppm, t (4H), an **C4+C4'**; δ = 5.67 ppm, s (2H), an **C2+C2'**.

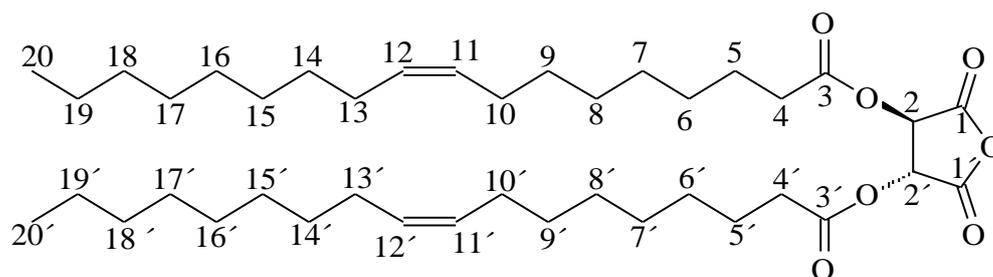
¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CDCl₃):

δ = 14.10 ppm **C20+C20'**; δ = 22.69 ppm **C19+C19'**; δ = 24.53 ppm **C5+C5'**; δ = 28.87- 31.92 ppm **C6-C18** und **C6'-C18'**; δ = 33.33 ppm **C4+C4'**; δ = 72.07 ppm **C2+C2'**; δ = 163.46 ppm **C4+C4'**; δ = 172.61 ppm **C2+C2'**.

5.3.1.13 Synthese von (Z)-((3*R*,4*R*)-2,5-Dioxotetrahydrofuran-3,4-diyl)-dioleat (13).

33ml (0.1mol) Oleylchlorid und 4.3g (29mmol) wasserfreie *L*(+)-Weinsäure wurden gemäß AAV 2 bei 90°C für 24 Stunden umgesetzt. Das so erhaltene braunes Öl wurde in *n*-Hexan gelöst und auf ca. -10°C abgekühlt. Es entsteht ein Niederschlag, der bei dieser Temperatur abfiltriert und mit kaltem *n*-Hexan nachgewaschen wurde.

Ausbeute: 14.4g braunes Wachs (76 % d. Th.)



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

$\delta = 0.88$ ppm, (6H), an **C20+C20'**; $\delta = 1.26$ ppm, m (48H), (an **C6-C9**, **C14-C19**, **C6'-C9'** und **C14'-C19'**); $\delta = 1.67$ ppm, m (4H), an **C5-C5'**; $\delta = 2.01$ ppm, m (8H), an **C10+C13** und **C10'+C13'**; $\delta = 2.46$ ppm, t (4H), an **C4+C4'**; $\delta = 5.34$ ppm, m (4H), an **C11+C12** und **C11'+C12'**; $\delta = 5.76$ ppm, s (2H), an **C2+C2**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CDCl₃):

$\delta = 14.05$ ppm **C20+C20'**; $\delta = 22.65$ ppm **C19+C19'**; $\delta = 24.50$ ppm **C5+C5'**; $\delta = 27.13- 31.88$ ppm (**C6-C10**, **C13-C19**, **C6'-C10'** und **C13'-C19'**); $\delta = 33.30$ ppm **C4+C4'**; $\delta = 72.07$ ppm **C2+C2'**; $\delta = 129.63, 130.04$ ppm **C11+C11'** und **C12+C12'**; $\delta = 163.43$ ppm **C3+C3'**; $\delta = 172.54$ ppm **C1+C1'**.

5.3.2 Synthesen von *O,O'*-acylierten Weinsäuren und *O*-acylierten Glykolsäuren.

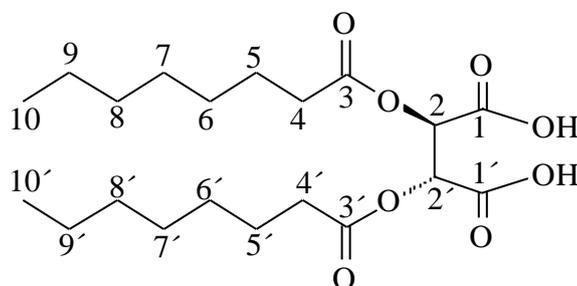
5.3.2.1 Synthese von (2*R*,3*R*)-2,3-Bis(octanoyloxy)bernsteinsäure (14).

Nach AAV 3 wurden 2.5g (6.5mmol) **7** in 30 ml Wasser in Gegenwart von katalytischen Mengen *p*-TsOH bei 45°C für 2 Stunden umgesetzt.

Ausbeute: 2.5g farbloser Feststoff (94 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 55 - 56°C

DC: Laufmittel: Ethylacetat/*n*-Hexan/Essigsäure (10/10/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.37.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.87 ppm, t (6H), an **C10+C10'**; δ = 1.26 ppm, m (16H), an **C6-C9** und **C6'-C9'**; δ = 1.63 ppm, m (4H), an **C5+C5'**; δ = 2.41 ppm, t (4H), an **C4+C4'**; δ = 5.76 ppm, s (2H), an **C2+C2'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (MHz, CDCl₃):

δ = 13.95 ppm **C10+C10'**; δ = 22.50 ppm **C9+C9'**; δ = 24.60 ppm **C5+C5'**; δ = 28.76- 31.56 ppm **C6-C9** und **C6'-C9'**; δ = 33.54 ppm **C4+C4'**; δ = 70.03 ppm **C2+C2'**; δ = 171.60 ppm **C1+C1'**; δ = 172.51 ppm **C3+C3'**.

ESI- Massenspektrum:

berechnet: 401.2181Da [M-H]⁻, gefunden: 401.2186Da [M-H]⁻.

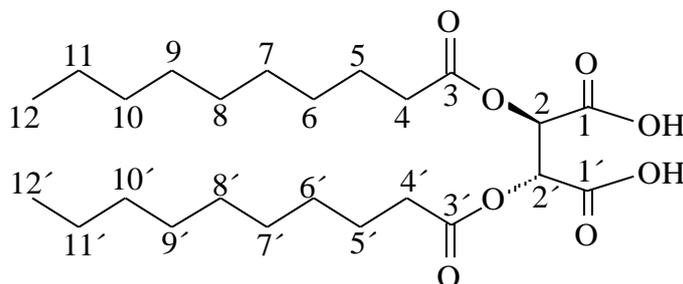
5.3.2.2 Synthese von (2*R*,3*R*)-2,3-Bis(decanyloxy)bernsteinsäure (15).

Nach AAV 3 wurden 3.3g (7.5mmol) **8** in 30 ml Wasser in Gegenwart von katalytischen Mengen *p*-TsOH bei 45°C für 2 Stunden umgesetzt.

Ausbeute: 3.3g farbloser Feststoff (97 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 59 - 60°C

DC: Laufmittel: Ethylacetat/*n*-Hexan/Essigsäure (10/10/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.39.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.87 ppm, t (6H), an **C12+C12'**; δ = 1.26 ppm, m (16H), an **C6-C11** und **C6'-C11'**; δ = 1.63 ppm, m (4H), an **C5+C5'**; δ = 2.41 ppm, t (4H), an **C4+C4'**; δ = 5.76 ppm, s (2H), an **C2+C2'**; δ = 11.33 ppm, m (2H), an **C1+C1'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CDCl₃):

δ = 14.03 ppm **C12+C12'**; δ = 22.63 ppm **C11+C11'**; δ = 24.63 ppm **C5+C5'**; δ = 28.92- 31.84 ppm **C6-C9** und **C6'-C9'**; δ = 33.55 ppm **C4+C4'**; δ = 69.98 ppm **C2+C'**; δ = 163.4 ppm **C1+C1'**; δ = 172.6 ppm **C3+C3'**.

ESI- Massenspektrum:

berechnet: 457.2807Da [M-H]⁻, gefunden: 457.2805Da [M-H]⁻.

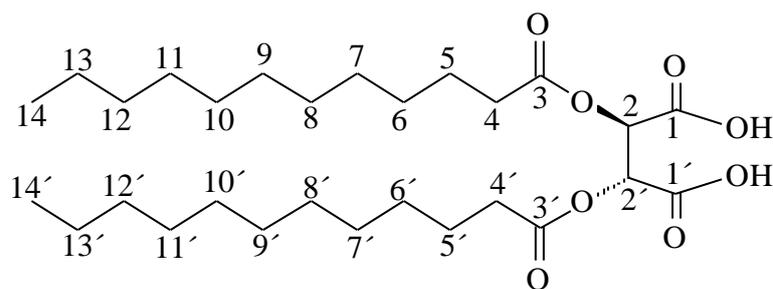
5.3.2.3 Synthese von (2*R*,3*R*)-2,3-Bis(dodecanoyloxy)bernsteinsäure (16).

Nach AAV 3 wurden 5.0g (10.1mmol) **9** in 30 ml Wasser in Gegenwart von katalytischen Mengen *p*-TsOH bei 45°C für 2 Stunden umgesetzt.

Ausbeute: : 4.9g farbloser Feststoff (95% d. Th.)

Schmelzpunkt: 74 - 75°C

DC: Laufmittel: Ethylacetat/*n*-Hexan/Essigsäure (10/25/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.35.



$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.89$ ppm, (6H), an **C14+C14'**; $\delta = 1.27$ ppm, m (32H), an **C6-C13** und **C6'-C13'**; $\delta = 1.65$ ppm, m (4H), an **C5+C5'**; $\delta = 2.43$ ppm t (4H), an **C4+C4'**; $\delta = 5.77$ ppm, s (2H), an **C2+C2'**; $\delta = 9.76$ ppm, m (2H), an **C1+C1'**.

$^{13}\text{C-NMR}$; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (100,625 MHz, CDCl_3):

$\delta = 14.06$ ppm **C14+C14'**; $\delta = 22.67$ ppm **C13+C13'**; $\delta = 24.65$ ppm **C5+C5'**; $\delta = 28.95$ - 31.91 ppm **C6-12** und **C6'-C12'**; $\delta = 33.56$ ppm **C4+C4'**; $\delta = 69.99$ ppm **C2+C2'**; $\delta = 163.4$ ppm **C1+C1'**; $\delta = 172.6$ ppm **C3+C3'**.

ESI- Massenspektrum:

berechnet: 513.3433Da $[\text{M-H}]^-$, gefunden: 513.3456Da $[\text{M-H}]^-$.

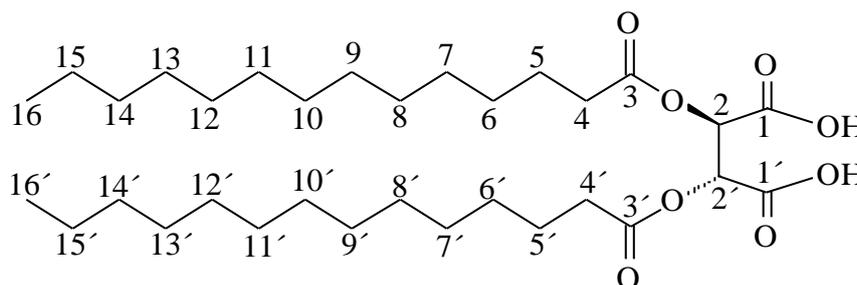
5.3.2.4 Synthese von (2R,3R)-2,3-Bis(tetradecanoyloxy)bernsteinsäure (17).

Nach AAV 3 wurden 2.7g (4.9mmol) **10** in 30 ml Wasser in Gegenwart von katalytischen Mengen *p*-TsOH bei 45°C für 2 Stunden umgesetzt.

Ausbeute: 2.7g farbloser Feststoff (96% d. Th.)

Schmelzpunkt: 85 - 86°C

DC: Laufmittel: Ethylacetat/*n*-Hexan/Essigsäure (10/20/1); Detektion: KMnO_4 -Lsg; R_f : 0.21.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.88 ppm, t (6H), an **C16+C16'**; δ = 1.26 ppm, m (40H), an **C6-C15** und **C6'-C15'**; δ = 1.64 ppm, m (4H), an **C5+C5'**; δ = 2.42 ppm, t (4H), an **C4+C4'**; δ = 5.76 ppm, s (2H), an **C2+C2'**; δ = 11.33 ppm, m (2H), an **C1+C1'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CDCl₃):

δ = 14.03 ppm **C16+C16'**; δ = 22.63 ppm **C15+C15'**; δ = 24.63 ppm **C5+C5'**; δ = 29.37- 31.84 ppm (**C6-C14** und **C6'-C14'**); δ = 33.55 ppm **C4+C4'**; δ = 69.98 ppm **C3+C3'**; δ = 171.82 ppm **C2+C2'**; δ = 172.43 ppm **C4+C4'**.

ESI- Massenspektrum:

berechnet: 569.4058Da [M-H]⁻, gefunden: 569.4066Da [M-H]⁻.

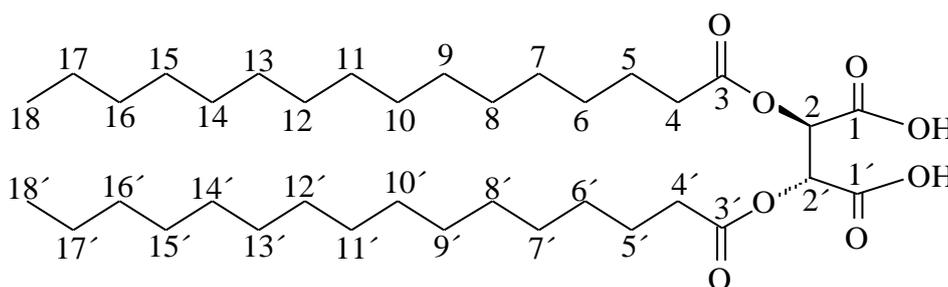
5.3.2.5 Synthese von (2*R*,3*R*)-2,3-Bis(palmitoyloxy)bernsteinsäure (18).

Nach AAV 3 wurden 4.6g (7.6mmol) **11** in 30 ml Wasser in Gegenwart von katalytischen Mengen *p*-TsOH bei 45°C für 2 Stunden umgesetzt.

Ausbeute: 4.5g farbloser Feststoff (94% d. Th.)

Schmelzpunkt: 90- 91 °C

DC: Laufmittel: Ethylacetat/*n*-Hexan/Essigsäure (10/20/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.25.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.88 ppm, t (6H), an **C18+C18'**; δ = 1.26 ppm, m (48H), an **C6-C17** und **C6'-C17'**; δ = 1.64 ppm, m (4H), an **C5+C5'**; δ = 2.42 ppm, t (4H), an **C4+C4'**; δ = 5.76 ppm, s (2H), an **C2+C2'**; δ = 11.33 ppm, m (2H), an **C1+C1'**.

^{13}C -NMR; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (100,625 MHz, CDCl_3):

$\delta = 14.84$ ppm **C18+C18'**; $\delta = 23.81$ ppm **C17+C17'**; $\delta = 26.04$ ppm **C5+C5'**; $\delta = 30.90$ - 33.12 ppm (**C6-C16** und **C6'-C16'**); $\delta = 34.70$ ppm **C4+C4'**; $\delta = 71.85$ ppm **C2+C2'**; $\delta = 167.94$ ppm **C1+C1'**; $\delta = 173.14$ ppm **C4+C4'**.

ESI- Massenspektrum:

berechnet: 625.4685Da $[\text{M}-\text{H}]^-$, gefunden: 625.4679Da $[\text{M}-\text{H}]^-$.

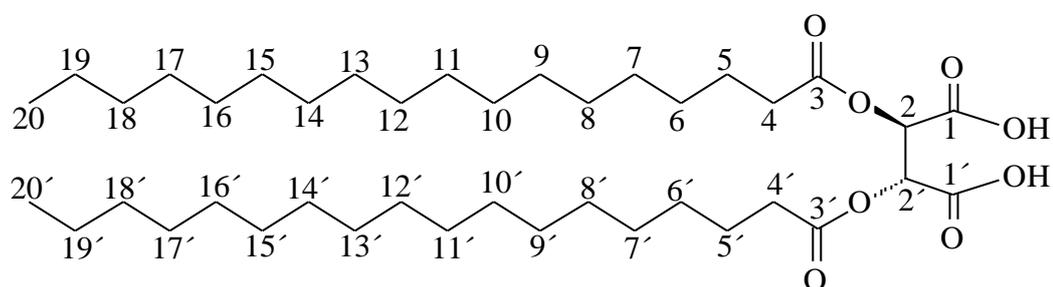
5.3.2.6 Synthese von (2R,3R)-2,3-Bis(stearoyloxy)bernsteinsäure (19).

Nach AAV 3 wurden 5g (7.5mmol) **12** in 30 ml Wasser in Gegenwart von katalytischen Mengen *p*-TsOH bei 45°C für 2 Stunden umgesetzt.

Ausbeute: 4.9g farbloser Feststoff (95% d. Th.)

Schmelzpunkt: 96- 97°C

DC: Laufmittel: Ethylacetat/*n*-Hexan/Essigsäure (10/20/1); Detektion: KMnO_4 -Lsg; R_f : 0.27.



^1H -NMR (400,13 MHz, $\text{CO}(\text{CD}_3)_2$):

$\delta = 0.88$ ppm, t (6H), an **C20+C20'**; $\delta = 1.29$ ppm, m (56H), an **C6-C19** und **C6'-C19'**; $\delta = 1.61$ ppm, m (4H), an **C5+C5'**; $\delta = 2.38$ ppm, t (4H), an **C4+C4'**; $\delta = 5.72$ ppm, s (2H), an **C2+C2'**; $\delta = 10.87$ ppm, m (2H), an **C1+C1'**.

^{13}C -NMR; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (100,625 MHz, $\text{CO}(\text{CD}_3)_2$):

$\delta = 15.02$ ppm **C20+C20'**; $\delta = 24.03$ ppm **C19+C19'**; $\delta = 26.32$ ppm **C5+C5'**; $\delta = 31.14$ - 33.37 ppm **C6-C18** und **C6'-C18'**; $\delta = 35.02$ ppm **C4+C4'**; $\delta = 72.18$ ppm **C2+C2'**; $\delta = 168.22$ ppm **C1+C1'**; $\delta = 173.40$ ppm **C3+C3'**.

ESI- Massenspektrum:

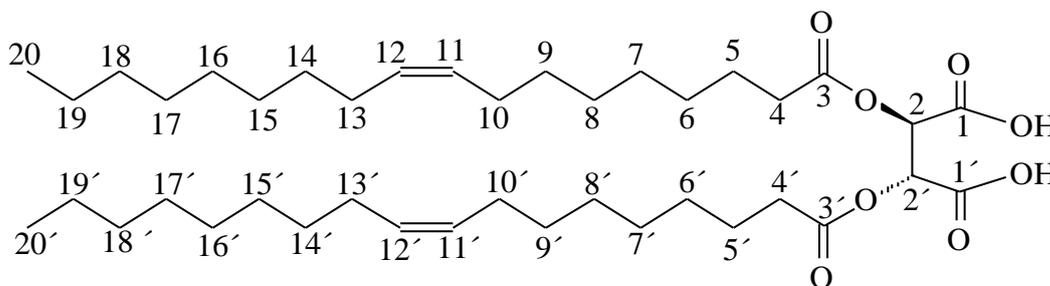
berechnet: 681.5311Da $[\text{M}-\text{H}]^-$, gefunden: 681.5330Da $[\text{M}-\text{H}]^-$.

5.3.2.7 Synthese von (2*R*,3*R*)-2,3-Bis(oleoyloxy)bernsteinsäure (20).

Nach AAV 3 2.1g (3.2mmol) **13** wurden in 30 ml Aceton und 173µl Wasser in Gegenwart von katalytischen Mengen *p*-TsOH bei 45°C für 2 Stunden umgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert, und das so erhaltene Produkt unter Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.0g Dickflüssiges Braun Öl (93% d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/*n*-Hexan/Essigsäure (10/20/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.31.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.87 ppm, (6H), an **C20+C20'**; δ = 1.26 ppm, m (48H), (an **C6-C9, C14-C19, C6'-C9'** und **C14'-C19'**); δ = 1.63 ppm, m (4H), an **C5+C5'**; δ = 2.01 ppm, m (8H), (an **C10+C13** und **C10'+C13'**); δ = 2.42 ppm, m (4H), an **C4+C4'**; δ = 5.33 ppm, m (4H), (an **C11+C12** und **C11'+C12'**); δ = 5.76 ppm, s (2H), an **C2+C2'**; δ = 11.75 ppm, m (2H), an **C1+C1'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CDCl₃):

δ = 14.00 ppm **C20+C20'**; δ = 22.61 ppm **C19+C19'**; δ = 24.64 ppm **C5+C5'**; δ = 27.13- 31.85 ppm (**C6+C10, C13+C18, C6'+C10'** und **C13'+C18'**); δ = 33.57 ppm **C4+C4'**; δ = 70.14 ppm **C2+C2'**; δ = 129.66 ppm **C13+C13'**; δ = 129.94 ppm **C12+C12'**; δ = 171.72 ppm **C3+C3'**; δ = 172.43 ppm **C1+C1'**.

ESI- Massenspektrum:

berechnet: 677.4997Da [M-H]⁻, gefunden: 677.4998Da [M-H]⁻.

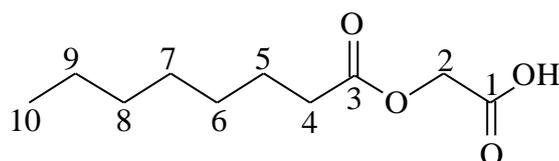
5.3.2.8 Synthese von 2-(Octanoyloxy)essigsäure (21).

Nach AAV 4 wurden 5.0g (66mmol) wasserfreie Glykolsäure, 60ml Pyridin und 11ml (66mmol) Octanylchlorid umgesetzt.

Ausbeute: 11.3g farbloser Feststoff (85% d. Th.)

Schmelzpunkt: 50 - 52 °C

DC: Laufmittel: Ethylacetat/*n*-Hexan/Essigsäure (20/10/0.1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.32.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.87 ppm, t (3H), an **C10**; δ = 1.27 ppm, m (8H), an **C6-C9**; δ = 1.63 ppm, m (2H), an **C5**; δ = 2.40 ppm, t (2H), an **C4**; δ = 4.65 ppm, s (2H), an **C2**; δ = 11.43 ppm, m (1H), an **C1**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (MHz, CDCl₃):

δ = 13.97 ppm **C10**; δ = 22.53 **C9**; δ = 24.73 ppm **C5**; δ = 28.82- 31.58 ppm **C6-C8**; δ = 33.70 ppm **C4**; δ = 59.90 ppm **C2**; δ = 173.16 ppm **C1**; δ = 173.80 ppm **C3**.

ESI- Massenspektrum:

berechnet: 201.1132Da [M-H]⁻, gefunden: 201.1139Da [M-H]⁻.

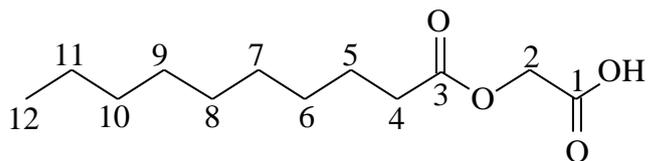
5.3.2.9 Synthese von 2-(Decanoyloxy)essigsäure (22).

Nach AAV 4 wurden 5.0g (66mmol) wasserfreie Glykolsäure, 60ml Pyridin und 14ml (66mmol) Caproylchlorid umgesetzt.

Ausbeute: 13.2g farbloser Feststoff (87% d. Th.)

Schmelzpunkt: 63 - 65 °C

DC: Laufmittel: Ethylacetat/*n*-Hexan/Essigsäure (20/10/0.1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.33.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

$\delta = 0.88$ ppm, t (3H), an **C1**; $\delta = 1.27$ ppm, m (12H), an **C6-C11**; $\delta = 1.66$ ppm, m (2H), an **C5**;
 $\delta = 2.41$ ppm, t (2H), an **C4**; $\delta = 4.66$ ppm, s (2H), an **C2**; $\delta = 9.09$ ppm, m (1H), an **C1**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CDCl₃):

$\delta = 14.06$ ppm **C12**; $\delta = 22.63$ ppm **C11**; $\delta = 24.75$ ppm **C5**; $\delta = 29.21$ - 31.83 ppm **C6-C10**; $\delta = 33.72$ ppm **C4**; $\delta = 59.96$ ppm **C2**; $\delta = 173.11$ ppm **C1**; $\delta = 173.40$ ppm **C3**.

ESI- Massenspektrum:

berechnet: 229.1445Da [M-H]⁻, gefunden: 229.1448Da [M-H]⁻.

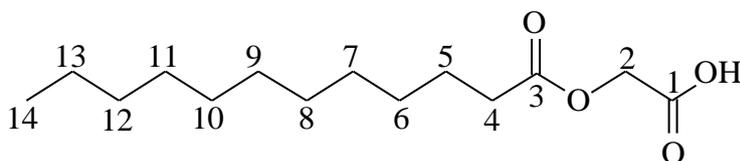
5.3.2.10 Synthese von 2-(Dodecanoyloxy)essigsäure (23).

Nach AAV 4 wurden 3.0g (39mmol) wasserfreie Glykolsäure, 60ml Pyridin und 9ml (39mmol) Lauroylchlorid umgesetzt.

Ausbeute: 8.3g farbloser Feststoff (81% d. Th.)

Schmelzpunkt: 72 - 74 °C

DC: Laufmittel: Ethylacetat/*n*-Hexan/Essigsäure (20/10/0.1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.35.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

$\delta = 0.88$ ppm, (3H), an **C14**; $\delta = 1.26$ ppm, m (16H), an **C6-C13**; $\delta = 1.66$ ppm, m (2H), an **C5**;
 $\delta = 2.41$ ppm, t (2H), an **C4**; $\delta = 4.65$ ppm, s (2H), an **C2**; $\delta = 10.15$ ppm, m (1H), der **C1**.

^{13}C -NMR; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (100,625 MHz, CDCl_3):

$\delta = 14.05$ ppm **C14**; $\delta = 22.65$ ppm **C13**; $\delta = 24.75$ ppm **C5**; $\delta = 29.56$ - 31.89 ppm **C6-C12**; $\delta = 33.73$ ppm **C5**; $\delta = 60.01$ ppm **C2**; $\delta = 173.14$ ppm **C1**; $\delta = 173.60$ ppm **C3**.

ESI- Massenspektrum:

berechnet: 257.1758Da $[\text{M}-\text{H}]^-$, gefunden: 257.1755Da $[\text{M}-\text{H}]^-$.

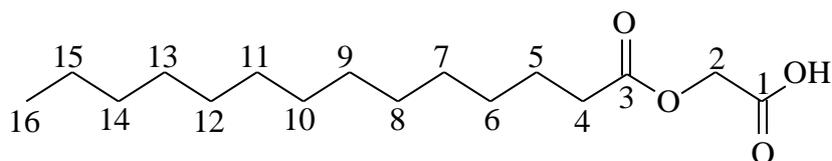
5.3.2.11 Synthese von 2-(Tetradecanoyloxy)essigsäure (24).

Nach AAV 4 wurden 3.0g (39mmol) wasserfreie Glykolsäure, Pyridin und 11ml (39mmol) Myristoylchlorid umgesetzt.

Ausbeute: 10.3g farbloser Feststoff (91% d. Th.)

Schmelzpunkt: 79- 81 °C

DC: Laufmittel: Ethylacetat/*n*-Hexan/Essigsäure (20/10/0.1); Detektion: KMnO_4 -Lsg; R_f : 0.35.



^1H -NMR (400,13 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.87$ ppm, t (3H), an **C16**; $\delta = 1.25$ ppm, m (20H), an **C6-C15**; $\delta = 1.65$ ppm, m (2H), an **C5**; $\delta = 2.39$ ppm, t (2H), an **C4**; $\delta = 4.65$ ppm, s (2H), an **C2**; $\delta = 11.33$ ppm, m (1H), **C1**.

^{13}C -NMR; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (100,625 MHz, CDCl_3):

$\delta = 14.05$ ppm **C16**; $\delta = 22.65$ ppm **C15**; $\delta = 24.75$ ppm **C5**; $\delta = 29.61$ - 31.90 ppm **C6-C15**; $\delta = 33.71$ ppm **C5**; $\delta = 59.99$ ppm **C2**; $\delta = 173.15$ ppm **C1**; $\delta = 173.82$ ppm **C3**.

ESI- Massenspektrum:

berechnet: 285.2071Da $[\text{M}-\text{H}]^-$, gefunden: 285.2074Da $[\text{M}-\text{H}]^-$.

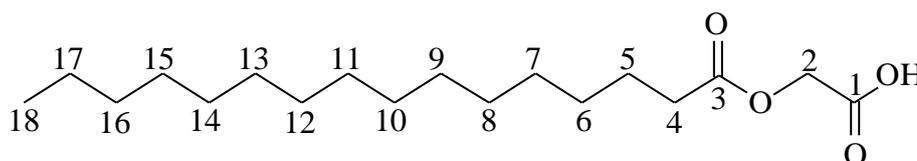
5.3.2.12 Synthese von 2-(Palmitoyloxy)essigsäure (25).

Nach AAV 4 wurden 3.0g (39mmol) wasserfreie Glykolsäure, 60ml Pyridin und 12ml (39mmol) Palmitoylchlorid umgesetzt.

Ausbeute: 10.5g farbloser Feststoff (85% d. Th.)

Schmelzpunkt: 84- 86 °C

DC: Laufmittel: Ethylacetat/*n*-Hexan/Essigsäure (20/10/0.1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.37.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.86 ppm, t (3H), an **C18**; δ = 1.24 ppm, m (24H), an **C6-C17**; δ = 1.64 ppm, m (2H), an **C5**;
δ = 2.39 ppm, t (2H), an **C4**; δ = 4.63 ppm, s (2H), an **C2**; δ = 9.02 ppm, m (1H), an **C1**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CDCl₃):

δ = 14.06 ppm **C18**; δ = 22.66 ppm **C17**; δ = 24.76 ppm **C5**; δ = 29.68- 31.91 ppm **C6-C16**; δ = 33.73 ppm **C4**; δ = 59.98 ppm **C2**; δ = 173.11 ppm **C1**; δ = 173.31 ppm **C3**.

ESI- Massenspektrum:

berechnet: 313.2384Da [M-H]⁻, gefunden: 313.2387Da [M-H]⁻.

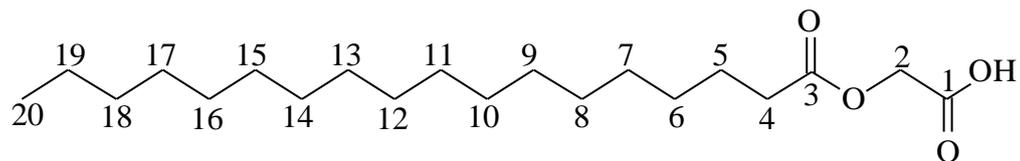
5.3.2.13 Synthese von 2-(Stearoyloxy)essigsäure (26).

Nach AAV 4 wurden 3.0g (39mmol) wasserfreie Glykolsäure, 60ml Pyridin und 13ml (39mmol) Stearoylchlorid umgesetzt.

Ausbeute: 12.2g farbloser Feststoff (90% d. Th.)

Schmelzpunkt: 89- 91 °C

DC: Laufmittel: Ethylacetat/*n*-Hexan/Essigsäure (20/10/0.1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.38.



$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, $\text{CO}(\text{CD}_3)_2$):

$\delta = 0.88$ ppm, t (3H), an **C21**; $\delta = 1.26$ ppm, m (28H), an **C6** bis **C19**; $\delta = 1.66$ ppm, m (2H), an **C5**; $\delta = 2.41$ ppm, t (2H), an **C4**; $\delta = 4.66$ ppm, s (2H), an **C2**.

$^{13}\text{C-NMR}$; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (100,625 MHz, $\text{CO}(\text{CD}_3)_2$):

$\delta = 14.08$ ppm **C20**; $\delta = 22.67$ ppm **C19**; $\delta = 24.76$ ppm **C5**; $\delta = 29.69$ - 31.92 ppm **C6-C18**; $\delta = 33.73$ ppm **C4**; $\delta = 59.93$ ppm **C2**; $\delta = 172.85$ ppm **C1**; $\delta = 173.07$ ppm **C3**.

ESI- Massenspektrum:

berechnet: 341.2697Da $[\text{M-H}]^-$, gefunden: 341.2688Da $[\text{M-H}]^-$.

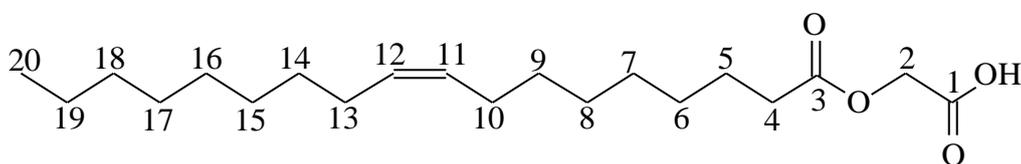
5.3.2.14 Synthese von (Z)-2-(Oleoyloxy)essigsäure (27).

Nach AAV 4 wurden 3.0g (39mmol) wasserfreie Glykolsäure, 60ml Pyridin und (39mmol, 13ml) Öleoylchlorid umgesetzt.

Ausbeute: 10.5g farbloser Feststoff (78% d. Th.)

Schmelzpunkt: 40 - 42 °C

DC: Laufmittel: Ethylacetat/*n*-Hexan/Essigsäure (2/1/0,01); Detektion: KMnO_4 -Lsg; R_f : 0.39.



$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.88$ ppm, t (3H), an **C20**; $\delta = 1.27$ ppm, m (20H), an **C6-C9** und **C14-C19**; $\delta = 1.66$ ppm, m (2H), an **C5**; $\delta = 2.00$ ppm, m (4H), an **C10+C13**; $\delta = 2.41$ ppm, t (2H) an **C4**; $\delta = 4.65$ ppm, s (2H), an **C2**; $\delta = 5.34$ ppm, m (2H), an **C11+C12**; $\delta = 11.21$ ppm, m (1H), an **C1**.

^{13}C -NMR; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (100,625 MHz, CDCl_3):

$\delta = 14.04$ ppm **C20**; $\delta = 22.65$ ppm **C19**; $\delta = 24.72$ ppm **C5**; $\delta = 27.20$ - 31.92 ppm **C6-C10** und **C13-C18**; $\delta = 33.70$ ppm **C4**; $\delta = 59.97$ ppm **C2**; $\delta = 129.71, 129.97$ ppm **C11+C12**; $\delta = 173.09$ ppm **C1**; $\delta = 173.79$ ppm **C3**.

ESI- Massenspektrum:

berechnet: 339.2541Da $[\text{M-H}]^-$, gefunden: 339.2526Da $[\text{M-H}]^-$.

5.3.3 Synthese von nichtsymmetrischen *O,O'*-diacylierten Weinsäuren

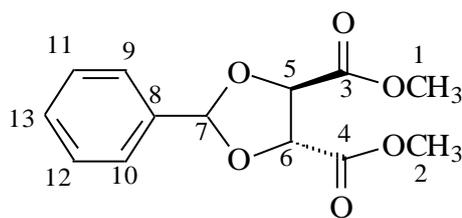
5.3.3.1 Synthese von (4*R*,5*R*)-Dimethyl 2-phenyl-1,3-dioxolane-4,5-dicarboxylat (**28**).

6g (33.7mmol) (*L*)-Weinsäuredimethylester wurden in 50ml in DME gelöst, dazu wurde 5.58ml (37.0mmol) Benzaldehyddimethylacetal und katalytische Mengen Zinn(II)-chlorid (Wasserfrei) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam bis zur Rückflusstemperatur erwärmt, und für 45 Minuten gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert, und der so erhaltene Feststoff aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 7.8g farbloser Feststoff (87% d. Th.)

Schmelzpunkt: 74- 75 °C

DC: Laufmittel: Cyclohexan/Ethylacetat (3/1); Detektion: KMnO_4 -Lsg; R_f : 0.30.



^1H -NMR (400,13 MHz, CDCl_3):

$\delta = 3.81$ ppm, s (3H), an **C1**; $\delta = 3.85$ ppm, s (3H), an **C2**; $\delta = 4.86$ ppm, d (1H), ($^3J_{\text{HH}} = 4.07\text{Hz}$) an **C5**; $\delta = 4.97$ ppm, d (1H), ($^3J_{\text{HH}} = 4.07\text{Hz}$), an **C6**; $\delta = 6.14$ ppm, s (1H), an **C7**; $\delta = 7.38$ - 7.40 ppm, m (3H), an **C11+C12+C13**; $\delta = 7.57$ ppm, m (2H) an **C9+C10**.

^{13}C -NMR; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (100,625 MHz, CDCl_3):

$\delta = 52.71$ ppm **C1+C2**; $\delta = 77.16$ ppm **C5**; $\delta = 77.38$ ppm **C6**; $\delta = 106.67$ ppm **C7**; $\delta = 127.10$ ppm **C9+C10**; $\delta = 128.30$ ppm **C11+C12**; $\delta = 129.9$ ppm **C13**; $\delta = 135.29$ ppm **C8**; $\delta = 169.31$ ppm **C3**, $\delta = 169.97$ ppm **C4**.

ESI⁺- Massenspektrum:

berechnet: 267.0863Da $[\text{M}+\text{H}]^+$, gefunden: 267.0861Da $[\text{M}+\text{H}]^+$.

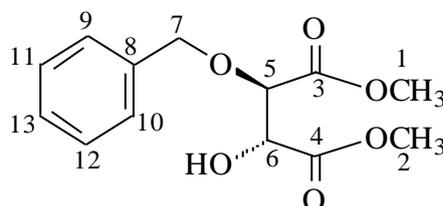
5.3.3.2 Synthese von (2*R*,3*R*)-Dimethyl-2-(benzyloxy)-3-hydroxybernsteinsäureester (**29**).

Unter Inertgasatmosphäre wurden 3.0g (11mmol) **28** und 0.7g (11mmol) NaCNBH_3 in 30ml Acetonitril gelöst und auf 0°C gekühlt. Daraufhin wurden 1.2ml (11mmol) TiCl_4 so langsam zutropft, dass die Temperatur 0°C nicht übersteigt. Die Suspension wurde 3h bei Raumtemperatur nachgerührt und dann das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde in Dichlormethan gelöst und unter Eiskühlung 150ml Wasser zugegeben. Die wässrige Phase wurde noch zweimal mit 150ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 100ml 2N NaOH, 100ml Wasser sowie 100ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das so erhaltene Feststoff wurde über Kiesegel chromatographiert (Ethylacetat/Cyclohexan 1:1).

Ausbeute: 1.9g farbloser Feststoff (64% d. Th.)

Schmelzpunkt: 66- 67°C

DC:Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan (1/1); Detektion: KMnO_4 -Lsg; R_f : 0.30.



^1H -NMR (400,13 MHz, CDCl_3):

$\delta = 3,16$ ppm, d (1H), ($^3J_{\text{HH}} = 8.64\text{Hz}$) an **OH**; $\delta = 3.63$ ppm, s (3H), an **C1**; $\delta = 3.80$ ppm, s (3H), an **C2**; $\delta = 4.31$ ppm, d (1H), ($^3J_{\text{HH}} = 2.03\text{Hz}$) an **C5**; $\delta = 4.41$ ppm, d (1H), ($^3J_{\text{HH}} = 12.20\text{Hz}$) an **C7**; $\delta = 4.56$ ppm, dd (1H), ($^3J_{\text{HH}} = 2.03\text{Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 8.64\text{Hz}$) an **C6**; $\delta = 4.85$ ppm, d (1H), ($^3J_{\text{HH}} = 11.70\text{Hz}$) an **C7**; $\delta = 7.23$ - 7.33 ppm, m (5H), an **C9-C13**.

^{13}C -NMR; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (100,625 MHz, CDCl_3):

$\delta = 52.27, 52.49$ ppm **C1+C2**; $\delta =$ ppm; $\delta = 72.23$ ppm **C6**; $\delta = 72.87$ ppm **C7**; $\delta = 77.97$ ppm **C5**; $\delta = 128.04$ ppm **C13**; $\delta = 128.18$ ppm **C11+C12**; $\delta = 128.30$ ppm **C9+C10**; $\delta = 136.61$ ppm **C8**; $\delta = 169.66$ ppm **C4**; $\delta = 171.34$ ppm **C3**.

ESI⁺- Massenspektrum:

berechnet: 286.1273Da $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$, gefunden: 286.1262Da $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$.

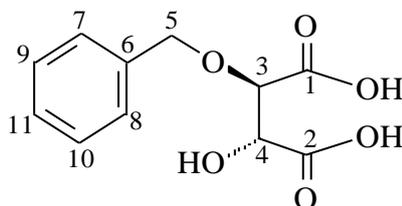
5.3.3.3 Synthese von (2*R*,3*R*)-2-(Benzyloxy)-3-hydroxybernsteinsäure (30).

1.1g (4.1mmol) **29** wurden in eine Lösung aus 40ml Methanol und 20ml 3N KOH gelöst und für 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Methanol abdestilliert und die wässrige Lösung mittels 3N HCl auf pH 3 eingestellt. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt.

Ausbeute: 0.9g farbloser Feststoff (93% d. Th.)

Schmelzpunkt: 140- 141 °C

DC: Laufmittel: *n*-Butanol/Wasser/Essigsäure (5/1/1); Detektion: KMnO_4 -Lsg; R_f : 0.38.



^1H -NMR (400,13 MHz, $\text{CO}(\text{CD}_3)_2$):

$\delta = 4.49$ ppm, d (1H), ($^3J_{(\text{HH})} = 2.54\text{Hz}$) an **C3**; $\delta = 4.52$ ppm, d (1H), ($^3J_{(\text{HH})} = 11.69\text{Hz}$) an **C5**; $\delta = 4.65$ ppm, d (1H), ($^3J_{(\text{HH})} = 2.54\text{Hz}$) an **C4**; $\delta = 4.86$ ppm, d (1H), ($^3J_{(\text{HH})} = 11.19\text{Hz}$) an **C5**; $\delta = 7.23$ - 7.36 ppm, m (5H), an **C7-C11**.

^{13}C -NMR; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (100,625 MHz, $\text{CO}(\text{CD}_3)_2$):

$\delta = 73.54$ ppm **C4**; $\delta = 74.36$ ppm **C5**; $\delta = 80.82$ ppm **C3**; $\delta = 129.08$ ppm **C11**; $\delta = 129.33$ ppm **C9+C10**; $\delta = 139.64$ ppm **C7+C8**; $\delta = 139.55$ ppm **C6**; $\delta = 171.60$ ppm **C2**; $\delta = 173.50$ ppm **C1**.

ESI⁺- Massenspektrum:

berechnet: 258.0972Da [M+NH₄]⁺, gefunden: 258.0973Da [M+NH₄]⁺.

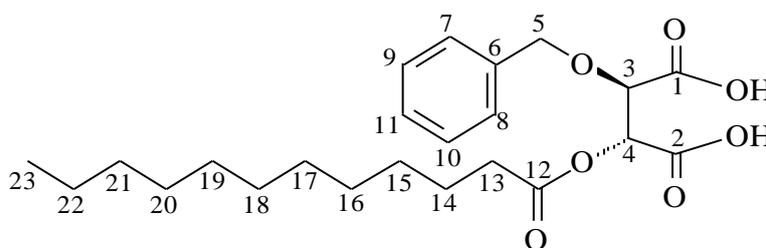
5.3.3.4 Synthese von (2*R*,3*R*)-2-(Benzyloxy)-3-(dodecanoyloxy)bernsteinsäure (31).

Unter Feuchtigkeitsausschluß wurden 0.5g (2.1mmol) **30** und 1.1ml (4.6mmol) Lauroylchlorid bei 90°C für 24 Stunden umgesetzt. Das Rohprodukt wurde über Kiesegel chromatographiert (Ethylacetat/Cyclohexan 2:1).

Ausbeute: 0.7g farbloser Feststoff (77% d. Th.)

Schmelzpunkt: 58- 59°C

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol/Essigsäure (80/20/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.26.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.91 ppm, t (3H), an **C23**; δ = 1,26 ppm, m (16H), an **C15-C22**; δ = 1,67 ppm, m (2H), an **C14**; δ = 2,45 ppm, m (2H), an **C13**; δ = 4,62 ppm, d (1H), ³J_(HH) = 11.87Hz) an **C5**; δ = 4,65 ppm, d (1H), (³J_(HH) = 2.52Hz) an **C3**; δ = 4,97 ppm, d (1H), (³J_(HH) = 11.88Hz) an **C5**; δ = 5.66 ppm, d (1H), (³J_(HH) = 2.53Hz) an **C4**; δ = 7.34 ppm, m (5H), an **C7-C11**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CDCl₃):

δ = 14.07 ppm **C23**; δ = 22.63 ppm **C22**; δ = 24.63 ppm **C14**; δ = 28.92- 31.86 ppm **C15-C21**; δ = 33.57 ppm **C13**; δ = 71.89 ppm **C4**; δ = 73.84 ppm **C5**; δ = 75.51 ppm **C3**; δ = 128.50 ppm **C7-C11**; δ = 135.66 ppm **C6**; δ = 172.52 ppm **C1**; δ = 172.75 ppm **C2**; δ = 173.57 ppm **C12**.

ESI⁻- Massenspektrum:

berechnet: 421.2231Da [M-H]⁻, gefunden: 421.2188Da [M-H]⁻.

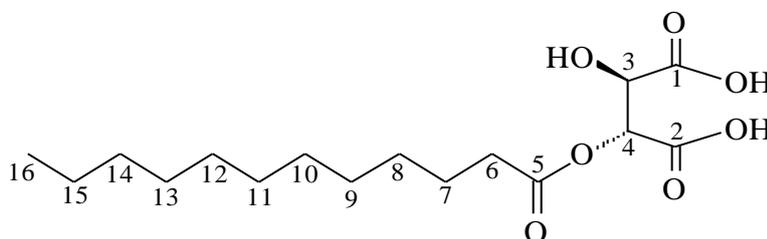
5.3.3.5 Synthese von (2*R*,3*R*)-2-(Dodecanoyloxy)-3-hydroxybernsteinsäure (32).

0.6g (1.4mmol) **31** wurden in 15ml Ethanol gelöst, dazu wurden 50mg Palladium auf Aktivkohle (10%) gegeben und unter 1.1 bar Wasserstoffs bei Raumtemperatur gerührt. Nach 24 Stunden wurde (DC Kontrolle) der Katalysator abfiltriert, und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Produkt wurde in Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.45g farbloser Feststoff (96% d. Th.)

Schmelzpunkt: 84- 85 °C

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol/Ameisensäure (60/10/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.34.



¹H-NMR (400,13 MHz, CD₃OD):

δ = 0.88 ppm, t (3H), an **C16**; δ = 1.28 ppm, m (16H), an **C8-C15**; δ = 1.62 ppm, m (2H), an **C7**; δ = 2.38 ppm, t (2H), an **C6**; δ = 4.70 ppm, d (1H), (³J_(HH) = 2.03Hz) an **C4**; δ = 5.44 ppm, d (1H), (³J_(HH) = 2.04Hz) an **C3**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CD₃OD):

δ = 14.40 ppm **C16**; δ = 23.68 ppm **C15**; δ = 25.87 ppm **C7**; δ = 30.06- 33.03 ppm **C8-C14**; δ = 34.66 ppm **C6**; δ = 71.57 ppm **C4**; δ = 74.63 ppm **C3**; δ = 30.42 ppm **C11**; δ = 170.43 ppm **C2**; δ = 173.65 ppm **C1**; δ = 174.40 ppm **C5**.

ESI- Massenspektrum:

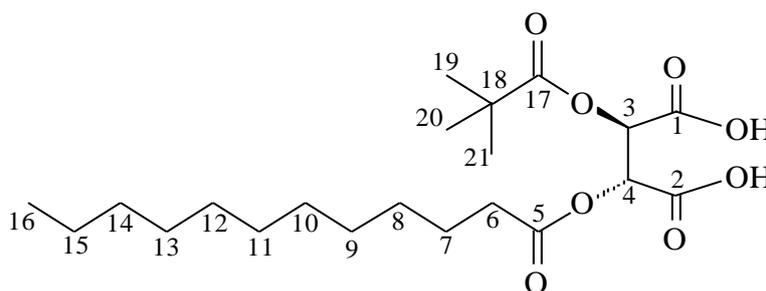
berechnet: 331.1762Da [M-H]⁻, gefunden: 331.1775Da [M-H]⁻.

5.3.3.6 Synthese von (2*R*,3*R*)-2-(Dodecanoyloxy)-3-(pivaloyloxy)bernsteinsäure (33).

Unter Feuchtigkeitsausschluß wurden 0.5g (1.5mmol) **32** und 185µl (3.3mmol) Pivaloylchlorid bei 90°C für 24 Stunden umgesetzt. Das so erhaltene Öl wurde über Kieselgel chromatographiert (Ethylacetat/n-Hexan/Essigsäure 2:1:0.01).

Ausbeute: 0.46g farblos hochviskoses Öl (74% d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol/Essigsäure (70/30/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.34.



¹H-NMR (400,13 MHz, CD₃OD):

δ = 0.88 ppm, t (3H), an **C16**; δ = 1.24 ppm, s (9H), an **C19+C20+C21**; δ = 1.28 ppm, m (16H), an **C8-C15**; δ = 1.64 ppm, m (2H), an **C7**; δ = 2.44 ppm, t (2H), an **C6**; δ = 5.74 ppm, m (2H), an **C3-C4**; δ = 10.41 ppm, m (2H), an **C1+C2**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CD₃OD):

δ = 14.07 ppm **C16**; δ = 22.65 ppm **C15**; δ = 24.62 ppm **C7**; δ = 26.74 ppm an **C19+C20+C21**; δ = 28.91- 31.88 ppm **C8-C14**; δ = 33.58 ppm **C6**; δ = 38.77 ppm **C18**; δ = 69.87, 70.19 ppm **C3+C4**; δ = 171.50 ppm **C2**; δ = 171.58 ppm **C1**; δ = 172.52 ppm **C5**; δ = 176.93 ppm **C17**.

ESI - Massenspektrum:

berechnet: 415.2337Da [M-H]⁻, gefunden: 415.2338Da [M-H]⁻.

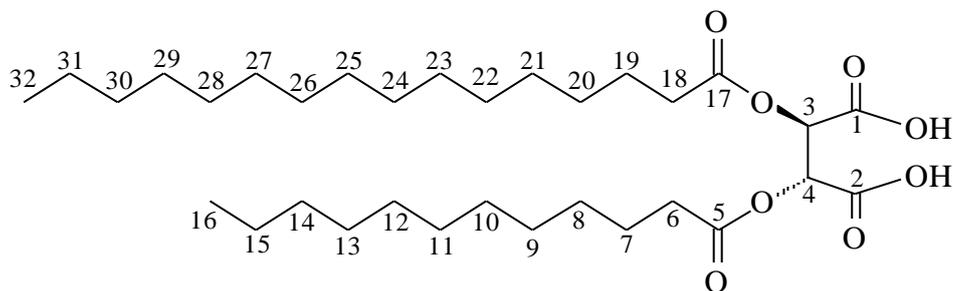
5.3.3.7 Synthese von (2*R*,3*R*)-2-(Dodecanoyloxy)-3-(palmitoyloxy)bernsteinsäure (34).

Nach AAV 5 wurden 0.5g (1.5mmol) **32** und 1.0ml (3.3mmol) umgesetzt. Der erhaltene Feststoff wurde über Kieselgel chromatographiert (Ethylacetat/n-Hexan/Essigsäure 2:1:0.01).

Ausbeute: 0.65g farbloser Feststoff (78% d. Th.)

Schmelzpunkt: 71- 73°C

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol/Essigsäure (40/10/1); Detektion: KMnO_4 -Lsg; R_f : 0.36.



$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.90$ ppm, (6H), an **C16+C32**; $\delta = 1.28$ ppm, m (40H), an (**C8-C15** und **C20-C31**); $\delta = 1.66$ ppm, m (4H), an **C7+C19**; $\delta = 2.45$ ppm, m (4H), an **C6+C18**; $\delta = 5.78$ ppm, s (2H), an **C3+C4**; $\delta = 10.13$ ppm, (2H), an **C1+C2**.

$^{13}\text{C-NMR}$; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (100,625 MHz, CDCl_3):

$\delta = 14,08$ ppm **C16+C32**; $\delta = 22,67$ ppm **C31+C15**; $\delta = 24,64$ ppm **C7+C19**; $\delta = 28.96- 31.91$ ppm an **C8-C14** und **C20-C30**; $\delta = 33.56$ ppm **C6+C18**; $\delta = 70.00$ ppm **C3+C4**; $\delta = 171.51$ ppm **C1+C2**; $\delta = 172.46$ ppm **C5+C17**.

ESI- Massenspektrum:

berechnet: 569.4059Da $[\text{M-H}]^-$, gefunden: 569.4049Da $[\text{M-H}]^-$.

5.3.3.8 Synthese von (2R,3R)-2-(Dodecanoyloxy)-3-(stearoyloxy)bernsteinsäure (35).

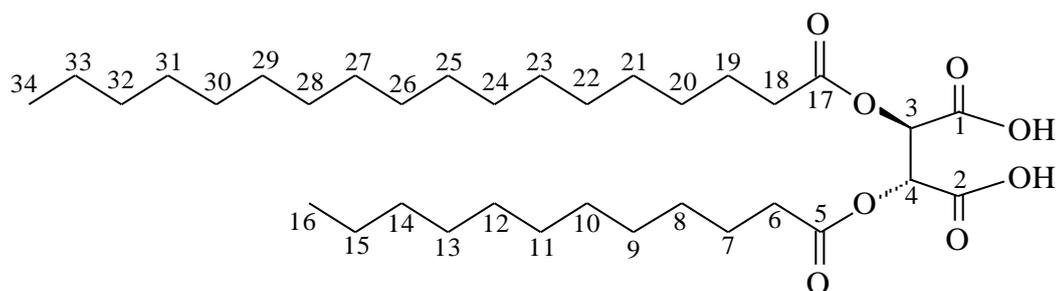
Nach AAV 5 wurden 0.5g (1.5mmol) **32** und 1.1ml (3.3mmol) Stearoylchlorid umgesetzt.

Der erhaltene Feststoff wurde über Kieselgel chromatographiert (Ethylacetat/ Cyclohexan/Ameisensäure 2:1:0.01).

Ausbeute: 0.74g farbloser Feststoff (85% d. Th.)

Schmelzpunkt: 77- 78°C

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan/Ameisensäure (30/20/2.5); Detektion: KMnO_4 -Lsg; R_f : 0.34.



$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.91$ ppm, t (6H), an **C16+C34**; $\delta = 1.28$ ppm, m (44H), an **C8-C15** und **C20-C33**; $\delta = 1.67$ ppm, m (4H), an **C7+C19**; $\delta = 2.45$ ppm, m (4H), an **C6+C18**; $\delta = 5.79$ ppm, s (2H), an **C3+C4**; $\delta = 10.32$ ppm, (2H), an **C1+C2**.

$^{13}\text{C-NMR}$; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (100,625 MHz, CDCl_3):

$\delta = 14,08$ ppm **C16+C34**; $\delta = 22,64$ ppm **C15+C33**; $\delta = 24,64$ ppm **C7+C19**; $\delta = 28.95- 31.92$ ppm an **C8-C14** und **C20-C32**; $\delta = 33.57$ ppm **C6+C18**; $\delta = 69.99$ ppm **C3+C4**; $\delta = 171.53$ ppm **C1+C2**; $\delta = 172.43$ ppm **C5+C17**.

ESI- Massenspektrum:

berechnet: 597.4372Da $[\text{M-H}]^-$, gefunden: 597.4349Da $[\text{M-H}]^-$.

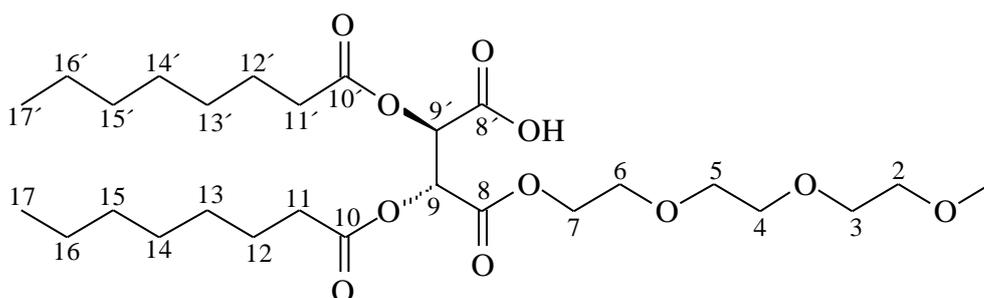
5.3.4 Synthese von Kombinationsprodukten aus *O,O'*-diacylierten Weinsäureanhydriden mit Triethylglykolmonomethylether

5.3.4.1 Synthese von (13*S*,14*R*)-13,14-Bis(octanoyloxy)-12-oxo-2,5,8,11-tetraoxapentadecan-15-säure (36).

Nach AAV 6 wurden 2.8g (7.28mmol) **7** in Gegenwart von 3g Molekularsieb (3Å, Pulver) in 100ml Chloroform (abs.) gelöst und mit 1.17ml (7.28mmol) Triethylglykolmonomethylether umgesetzt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde über Kieselgel chromatographiert (Ethylacetat/Ethanol/ Essigsäure 20:20:1).

Ausbeute: 2.4g farbloses Öl (59% d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol/Essigsäure (20/20/1); Detektion: KMnO_4 -Lsg; R_f : 0.30.



$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.83$ ppm, t (6H), an **C17+C17'**; $\delta = 1.23$ ppm, m (16H), an **C13-C16** und **C13'-C16'**; $\delta = 1.60$ ppm, m (4H), an **C12+C12'**; $\delta = 2.37$ ppm, m (4H), an **C11+C11'**; $\delta = 3.33$ ppm, s (3H), an **C1**; $\delta = 3.53$ ppm, t (2H), an **C2**; $\delta = 3.58$ - 3.65 ppm, m (8H), an **C3-C6**; $\delta = 4.16$ - 4.37 ppm, m (2H), an **C7**; $\delta = 5.52$ ppm, s (2H), an **C9+C9'**; $\delta = 10.08$ ppm, m (1H), an **C8'**.

$^{13}\text{C-NMR}$; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (MHz, CDCl_3):

$\delta = 13.88$ ppm **C17+C17'**; $\delta = 22.43$ ppm **C16+C16'**; $\delta = 24.59$ ppm **C12+C12'**; $\delta = 28.73$ - 31.48 ppm **C13-C15** und **C13'-C15'**; $\delta = 33.55$ ppm **C11+11'**; $\delta = 58.72$ ppm **C1**; $\delta = 64.89$ ppm **C7**; $\delta = 68.38, 70.04, 70.30, 70.56, 71.56$ ppm **C2-C6**; $\delta = 70.94$ ppm **C9+C9'**; $\delta = 165.89$ ppm **C8'**; $\delta = 168.10$ ppm **C8**; $\delta = 172.30, 172.43$ ppm **C10+C10'**.

ESI- Massenspektrum:

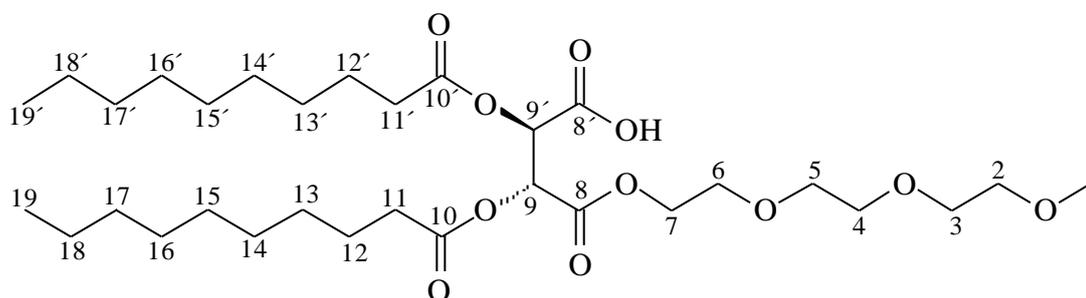
berechnet: 547.3124Da $[\text{M-H}]^-$, gefunden: 547.3131Da $[\text{M-H}]^-$.

5.3.4.2 Synthese von (13*S*,14*R*)-13,14-Bis(decanyloxy)-12-oxo-2,5,8,11-tetraoxapentadecan-15-säure (37).

Nach AAV 6 wurden 4.15g (9.42mmol) **8** in Gegenwart 3g Molekularsieb (3Å, Pulver) in 100ml Chloroform (abs.) gelöst und mit 1.51ml (9.42mmol) Triethylglykolmonomethylether umgesetzt.

Ausbeute: 4.8g farbloses Öl (84% d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol/Essigsäure (20/20/0.5); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.30.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.84 ppm, t (6H), an **C19+C19'**; δ = 1.22 ppm, m (24H), an **C13-C18** und **C13'-C18'**; δ = 1.58 ppm, m (4H), an **C12+C12'**; δ = 2.35 ppm, m (4H), an **C11+C11'**; δ = 3.33 ppm, s (3H), an **C1**; δ = 3.52 ppm, t (2H), an **C2**; δ = 3.58- 3.65 ppm, m (8H), an **C3-C6**; δ = 4.17- 4.36 ppm, m (2H), an **C7**; δ = 5.50 ppm, s (2H), an **C9+C9'**; δ = 10.07 ppm, m (1H), an **C8'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CDCl₃):

δ = 13.94 ppm **C19+C19'**; δ = 22.53 ppm **C18+C18'**; δ = 24.60, 24.64 ppm **C12+C12'**; δ = 28.89- 31.74 ppm **C13-C17** und **C13'+C17'**; δ = 33.56, 33.63 ppm **C11+C11'**; δ = 58.75 ppm **C1**; δ = 64.71 ppm **C7**; δ = 68.48, 70.01, 70.24, 70.44, 71.54 ppm **C2-C6**; δ = 70.96, 71.18 ppm **C9+C9'**; δ = 166.12 ppm **C8'**; δ = 168.54 ppm **C8**; δ = 172.34, 172.51 ppm **C10+C10'**.

ESI- Massenspektrum:

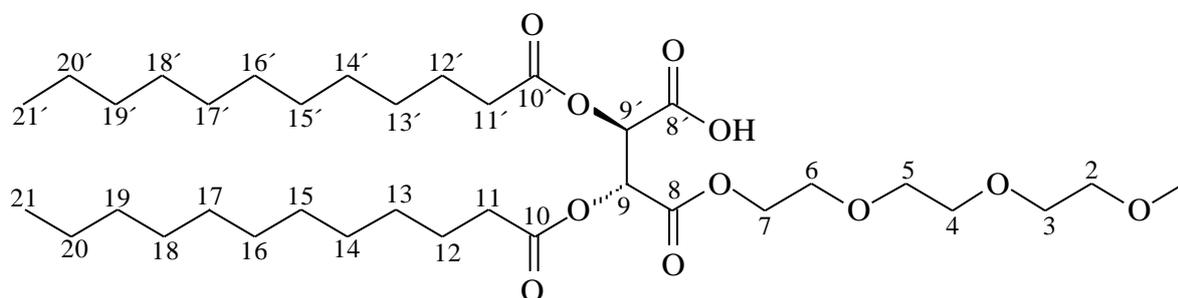
berechnet: 603.3750Da [M-H]⁻, gefunden: 603.3770Da [M-H]⁻.

5.3.4.3 Synthese von (13*S*,14*R*)-13,14-Bis(dodecanoyloxy)-12-oxo-2,5,8,11-tetraoxapentadecan-15-säure (38).

Nach AAV 6 wurden 4g (8.05mmol) **9** in Gegenwart von 3g Molekularsieb (3Å, Pulver) in 100ml Chloroform (abs.) gelöst und mit 1.29ml (8.05mmol) Triethylglykolmonomethylether umgesetzt.

Ausbeute: 4.5g farbloses Öl (85% d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol/Essigsäure (20/20/0.5); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.33.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.83 ppm, t (6H), an **C21+C21'**; δ = 1.22 ppm, m (32H), an **C13-C20** und **C13'-C20'**; δ = 1.58 ppm, m (4H), an **C12+C12'**; δ = 2.35 ppm, m (4H), an **C11+C11'**; δ = 3.32 ppm, s (3H), an **C1**; δ = 3.52 ppm, t (2H), an **C2**; δ = 3.58- 3.64 ppm, m (8H), an **C3-C6**; δ = 4.17- 4.34 ppm, m (2H), an **C7**; δ = 5.51 ppm, s (2H), an **C9+C9'**; δ = 8.35 ppm, m (1H), an **C8'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CDCl₃):

δ = 13.93 ppm **C21+C21'**; δ = 22.53 ppm **C20+C20'**; δ = 24.63, 24.63 ppm **C12+C12'**; δ = 28.89- 31.78 ppm **C13-C19** und **C13'+C19'**; δ = 33.55, 33.62 ppm **C11+C11'**; δ = 58.72 ppm **C1**; δ = 64.71 ppm **C7**; δ = 68.49, 70.07, 70.24, 70.43, 71.56 ppm **C2-C6**; δ = 70.90, 71.12 ppm **C9+C9'**; δ = 166.11 ppm **C8'**; δ = 168.45 ppm **C8**; δ = 172.36, 172.50 ppm **C10+C10'**.

ESI- Massenspektrum:

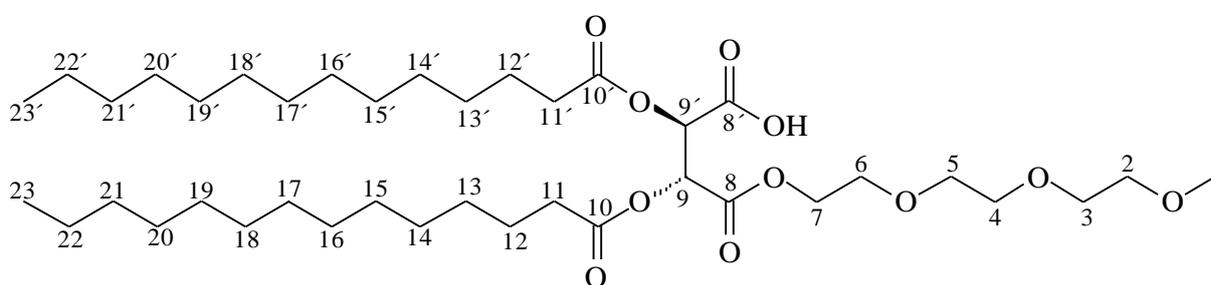
berechnet: 659.4377Da [M-H]⁻, gefunden: 659.4376Da [M-H]⁻.

5.3.4.4 Synthese von (13*S*,14*R*)-12-Oxo-13,14-bis(tetradecanoyloxy)-2,5,8,11-tetraoxapentadecan-15-säure (39).

Nach AAV 6 wurden 2.1g (3.8mmol) **10** in Gegenwart von 3g Molekularsieb (3Å, Pulver) in 100ml Chloroform (abs.) gelöst und mit 608µl (3.8mmol) Triethylglykolmonomethylether umgesetzt.

Ausbeute: 2.3g farbloses Öl (83% d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol/Essigsäure (30/10/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.30.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.85 ppm, t (6H), an **C23+C23'**; δ = 1.23 ppm, m (40H), an **C13-C22** und **C13'-C22'**; δ = 1.60 ppm, m (4H), an **C12+C12'**; δ = 2.37 ppm, m (4H), an **C11+C11'**; δ = 3.34 ppm, s (3H) an **C1**; δ = 3.54 ppm, t (2H), an **C2**; δ = 3.58- 3.64 ppm, m (8H), an **C3-C6**; δ = 4.17- 4.38 ppm, m (2H), an **C7**; δ = 5.49 ppm, s (2H), an **C9+C9'**; δ = 9.72 ppm, m (1H), an **C8'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CDCl₃):

δ = 13.99 ppm **C23+C23'**; δ = 22.59 ppm **C22+C22'**; δ = 24.66, 24.68 ppm **C12+C12'**; δ = 28.94- 31.64 ppm **C13-C21** und **C13'-C21'**; δ = 33.62, 33.68 ppm **C11+C11'**; δ = 58.80 ppm **C1**; δ = 64.81 ppm **C7**; δ = 68.48, 70.02, 70.33, 70.55, 71.58 ppm an **C2-C6**; δ = 70.98, 71.22 ppm **C9+C9'**; δ = 166.11 ppm **C8'**; δ = 168.49 ppm **C8**; δ = 172.38, 172.54 ppm **C10+C10'**.

ESI- Massenspektrum:

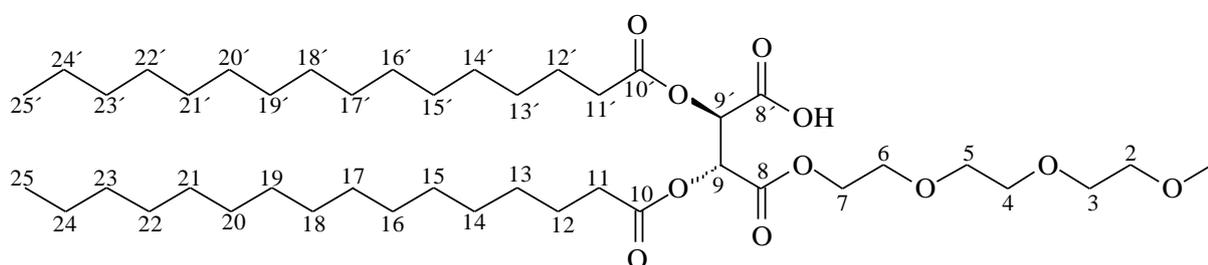
berechnet: 715.5002Da [M-H]⁻, gefunden: 715.5004Da [M-H]⁻.

5.3.4.5 Synthese von (13*S*,14*R*)-12-Oxo-13,14-bis(palmitoyloxy)-2,5,8,11-tetraoxapentadecan-15-säure (40).

Nach AAV 6 wurden 3.15g (5.2mmol) **11** in Gegenwart von 3g Molekularsieb (3Å, Pulver) in 100ml Chloroform (abs.) gelöst und mit 828µl (5.2mmol) Triethylglykolmonomethylether umgesetzt.

Ausbeute: 3.8g hellgelbes Öl (96% d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol/Essigsäure (30/10/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.32.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.86 ppm, t (6H), an **C25+C25'**; δ = 1.23 ppm, m (48H), an **C13-C24** und **C13'-C24'**; δ = 1.60 ppm, m (4H), an **C12+C12'**; δ = 2.37 ppm, m (4H), an **C11+C11'**; δ = 3.34 ppm, s (3H) an **C1**; δ = 3.54 ppm, t (2H) an **C2**; δ = 3.59- 3.66 ppm, m (8H) an **C3-C6**; δ = 4.18- 4.38 ppm, m (2H) an **C7**; δ = 5.48 ppm, s (2H) an **C9+C9'**; δ = 10.63 ppm, m (1H) an **C8'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CDCl₃):

δ = 14.00 ppm **C25+C25'**; δ = 22.60 ppm **C24+C24'**; δ = 24.69, 24.66 ppm **C12+C12'**; δ = 28.96- 31.85 ppm **C13-C23** und **C13'-C23**; δ = 33.61, 33.69 ppm **C11+11'**; δ = 58.81 ppm **C1**; δ = 64.76 ppm **C7**; δ = 68.50, 69.99, 70.31, 70.53, 71.56 ppm an die **C2-C6**; δ = 71.10, 71.31 ppm **C9+C9'**; δ = 166.16 ppm **C8'**; δ = 168.53 ppm **C8**; δ = 172.37, 172.56 ppm **C10+C10'**.

ESI- Massenspektrum:

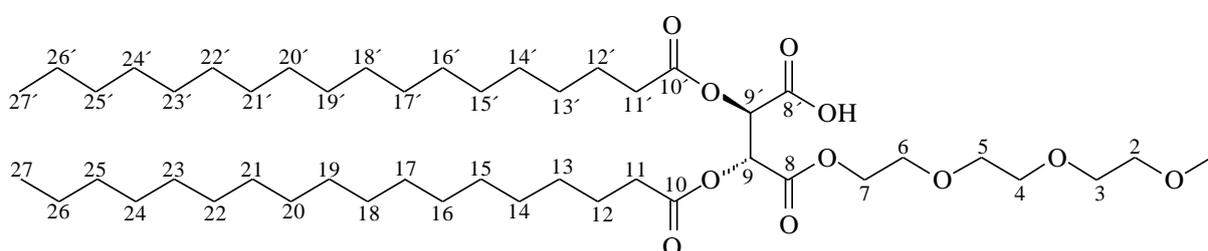
berechnet: 771.5628Da [M-H]⁻, gefunden: 771.5682Da [M-H]⁻.

5.3.4.6 Synthese von (13*S*,14*R*)-12-Oxo-13,14-bis(stearoyloxy)-2,5,8,11-tetraoxapentadecan-15-säure (41).

Nach AAV 6 wurden 3.2g (4.8mmol) **12** in Gegenwart von 3g Molekularsieb (3Å, Pulver) in 100ml Chloroform (abs.) gelöst und mit 770µl (4.8mmol) Triethylglykolmonomethylether umgesetzt.

Ausbeute: 3.7g hochviskoses Öl (92% d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol/Essigsäure (30/10/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.33.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.87 ppm, t (6H), an **C27+C27'**; δ = 1.24 ppm, m (56H), an **C13-C26** und **C13'-C26'**; δ = 1.60 ppm, m (4H), an **C12+C12'**; δ = 2.38 ppm, m (4H), an **C11+C11'**; δ = 3.35 ppm, s (3H), an **C1**; δ = 3.55 ppm, t (2H), an **C2**; δ = 3.59- 3.67 ppm, m (8H), an **C3-C6**; δ = 4.18- 4.40 ppm, m (2H), an **C7**; δ = 5.47 ppm, s (2H), an **C9+C9'**; δ = 9.94 ppm, m (1H) an **C8'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CDCl₃):

δ = 14.03 ppm **C27+C27'**; δ = 22.62 ppm **C26+C26'**; δ = 24.68, 24.72 ppm **C12+C12'**; δ = 29.00- 31.88 ppm **C13-C25** und **C13'-C25'**; δ = 33.66, 33.74 ppm **C11+C11'**; δ = 58.85 ppm **C1**; δ = 64.74 ppm **C7**; δ = 68.56, 70.00, 70.32, 70.52, 71.58 ppm an **C2-C6**; δ = 71.31, 71.43 ppm **C9+C9'**; δ = 166.29 ppm **C8'**; δ = 168.73 ppm **C2**; δ = 172.44, 172.62 ppm **C10+C10'**.

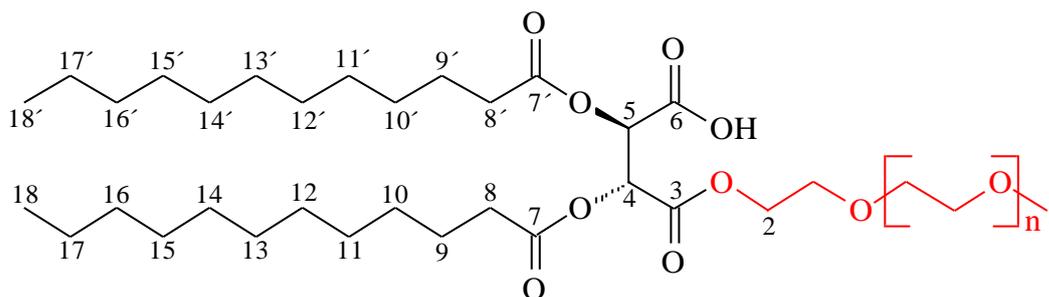
ESI⁺- Massenspektrum:

berechnet: 846.6665Da [M+NH₄]⁺, gefunden: 846.6753Da [M+NH₄]⁺.

5.3.4.7 Synthese von (42).

Nach AAV 6 wurden 3g (6mmol) **9** in Gegenwart von 3g Molekularsieb (2Å, Pulver) in 100ml Chloroform (abs.) gelöst und mit 2.1ml Polyethylenglykolmonomethylether (Av.MW. 350Da) umgesetzt.

Ausbeute: 4.2g hellgelbes Öl (85% d. Th.)



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.84 ppm, t (6H), an **C18+C18'**; δ = 1.22 ppm, m (32H), an **C10-C17** und **C10'-C17'**; δ = 1.59 ppm, m (4H), an **C9+C9'**; δ = 2.37 ppm, m (4H), an **C8+C8'**; δ = 3.34 ppm, s (3H), an **C1**; δ = 3.52; 3.61 ppm, m (27H), an die PEG-Kette; δ = 4.18- 4.36 ppm, m (2H), an **C2**; δ = 5.50 ppm, s (2H), an **C4+C5**; δ = 9.13 ppm, m (1H) an **C6**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CDCl₃):

δ = 13.97 ppm **C18+C18'**; δ = 22.55 ppm **C17+C17'**; δ = 24.63 ppm **C9+C9'**; δ = 28.90- 31.79 ppm an **C10-C16** und **C10'-C16'**; δ = 33.60, 33.62 ppm **C8+C8'**; δ = 58.79 ppm **C1**; δ = 64.93, 68.36, 70.11, 70.29, 70.47, 71.59, 70.65 und 71.81 ppm an die PEG-Kette; δ = 71.10 ppm **C4+C5**; δ = 165.99 ppm **C5**; δ = 167.11 ppm **C4**; δ = 172.26, 172.45 ppm **C7+C7'**.

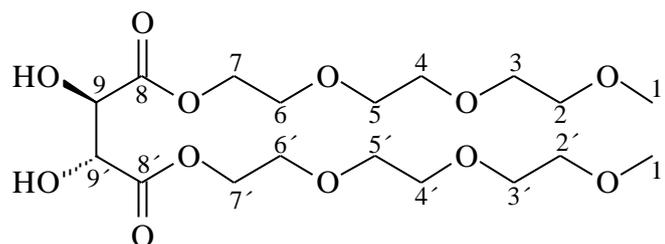
5.3.5 Synthese von nicht ionischen Tensiden auf Basis von Weinsäure

5.3.5.1 Synthese von (2*R*,3*S*)-bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl) 2,3-dihydroxybernsteinsäureester (43).

20g (0.13mol) Weinsäure und, 42.65ml (0.26mol) Triethylenglykolmonomethylether, 150ml Cyclohexan in Gegenwart von katalytischen Mengen *p*-TsOH wurden bei 110°C am Wasserabscheider gerührt. Nach 24h wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wurde mit NaHCO₃-Lösung alkalisch gestellt. Die wässrige Phase wurde 3 Mal mit 100ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen mit wurden mit 100ml Wasser sowie 100ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, und über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert.

Ausbeute: 26.0g farbloses Öl (44 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol/Ameisensäure (30/10/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.29.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 3.28 ppm, s (6H), an **C1+C1'**; δ = 3.45 ppm, m (4H), an **C2+C2'**; δ = 3.56, 3.65 ppm, m (16H), an **C3-C6** und **C3'-C6'**; δ = 4.29 ppm, m (4H), an **C7+C7'**; δ = 4.53 ppm, s (2H), an **C9+C9'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (MHz, CDCl₃):

δ = 58.68 ppm **C1+C1'**; δ = 64.58 ppm **C7+C7'**; δ = 68.52, 70.21, 70.30 ppm **C3-C6** und **C3'-C6'**; δ = 71.64 ppm **C2+C2'**; δ = 72.12 ppm **C9+C9'**; δ = 171.18 ppm **C8+C8'**.

ESI⁺- Massenspektrum:

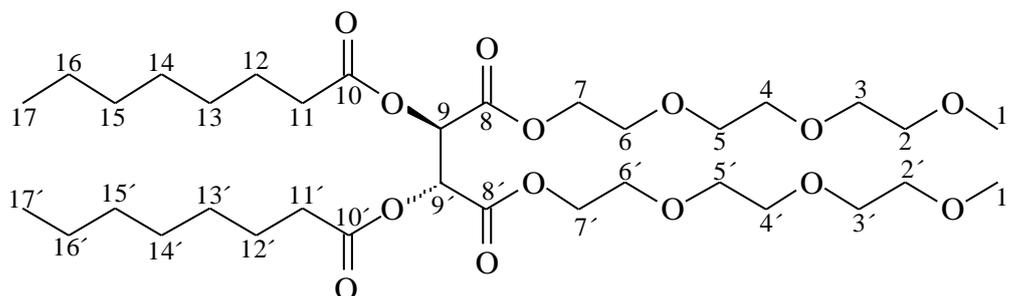
berechnet: 465.1942Da [M+Na]⁺, gefunden: 465.1983Da [M+Na]⁺.

5.3.5.2 Synthese von (2*R*,3*S*)-Bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis(octanoyloxy)bernsteinsäureester (44).

1.5g (3.39mmol) **74** und 1.27ml (7.46mmol) Octylchlorid wurden bei 90°C für 24 Stunden umgesetzt. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel chromatographiert (Ethylacetat/Cyclohexan 2:1).

Ausbeute: 1.1g farbloses Öl (48 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan (30/10); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.27



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.83 ppm, t (6H), an **C17+C17'**; δ = 1.25 ppm, m (16H), an **C13-C16** und **C13'-C16'**; δ = 1.59 ppm, m (4H), an **C12+C12'**; δ = 2.37 ppm, m (4H), an **C11+C11'**; δ = 3.33 ppm, s (6H), an **C1+C1'**; δ = 3.52 ppm, m (4H), an **C2+C2'**; δ = 3.59 ppm, m (16H), an **C3-C6** und **C3'-C6'**; δ = 4.25 ppm, m (4H), an **C7+C7'**; δ = 5.68 ppm, s (2H), an **C9+C9'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (MHz, CDCl₃):

δ = 13.89 ppm **C17+C17'**; δ = 22.44 **C16+C16'**; δ = 24.62 ppm **C12+C12'**; δ = 28.74- 31.50 ppm **C13-C15** und **C13'-C15'**; δ = 33.53 ppm **C11+C11'**; δ = 58.89 ppm **C1+C1'**; δ = 64.90 ppm **C7+C7'**; δ = 68.55, 70.50 ppm **C3-C6** und **C3'-C6'**; δ = 70.42 ppm **C9+C9'**; δ = 71.84 ppm **C2+C2'**; δ = 165.75 ppm **C8+C8'**; δ = 172.19 ppm **C10+C10'**.

ESI⁺ - Massenspektrum:

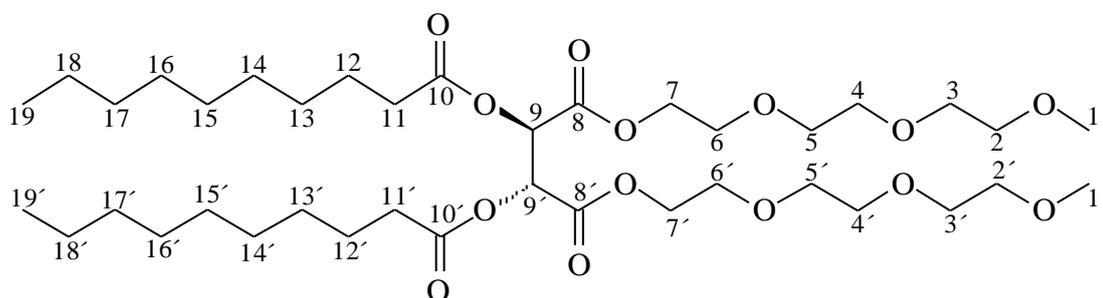
berechnet: 717.4032Da [M+Na]⁺, gefunden: 717.4022Da [M+Na]⁺.

5.3.5.3 Synthese von (2*R*,3*S*)-Bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis(decanoyloxy)bernsteinsäureester (45).

1.5g (3.39mmol) **74** und 1.55ml (7.46mmol) Caprinoylchlorid wurden bei 90°C für 24 Stunden umgesetzt. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel chromatographiert (Ethylacetat/Cyclohexan 2:1).

Ausbeute: 1.4g farbloses Öl (53 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan (30/10); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.32.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

$\delta = 0.85$ ppm, t (6H), an **C19+C19'**; $\delta = 1.23$ ppm, m (24H), an **C13-C18** und **C13'-C18'**; $\delta = 1.60$ ppm, m (4H), an **C12+C12'**; $\delta = 2.36$ ppm, m (4H), an **C11+C11'**; $\delta = 3.35$ ppm, s (6H), an **C1+C1'**; $\delta = 3.51$ ppm, m (4H), an **C2+C2'**; $\delta = 3.60, 3.62$ ppm, m (16H), an **C3-C6** und **C3'-C6'**; $\delta = 4.27$ ppm, m (4H), an **C7+C7'**; $\delta = 5.70$ ppm, s (2H), an **C9+C9'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (MHz, CDCl₃):

$\delta = 13.97$ ppm **C19+C19'**; $\delta = 22.55$ **C18+C18'**; $\delta = 24.67$ ppm **C12+C12'**; $\delta = 28.91- 31.76$ ppm **C13-C17** und **C13'-C17'**; $\delta = 33.57$ ppm **C11+C11'**; $\delta = 58.89$ ppm **C1+C1'**; $\delta = 64.92$ ppm **C7+C7'**; $\delta = 68.57, 70.52$ ppm **C3-C6** und **C3'-C6'**; $\delta = 70.46$ ppm **C9+C9'**; $\delta = 71.86$ ppm **C2+C2'**; $\delta = 165.79$ ppm **C8+C8'**; $\delta = 172.23$ ppm **C10+C10'**.

ESI⁺- Massenspektrum:

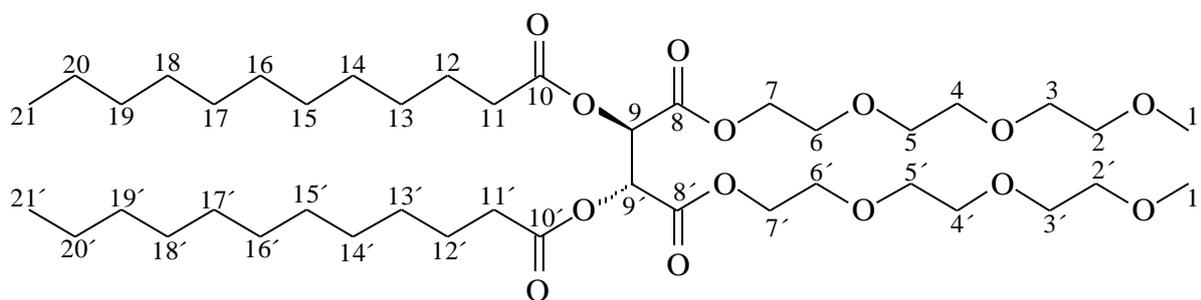
berechnet: 773.4658Da [M+Na]⁺, gefunden: 773.4684Da [M+Na]⁺.

5.3.5.4 Synthese von (2*R*,3*S*)-Bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis(dodecanoyloxy)bernsteinsäureester (46).

1.5g (3.39mmol) **74** und 1.77ml (7.46mmol) Lauroylchlorid wurden bei 90°C für 24 Stunden umgesetzt. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel chromatographiert (Ethylacetat/Cyclohexan 2:1).

Ausbeute: 1.7g farbloses Öl (61 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan (20/10); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.30.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.84 ppm, t (6H), an **C21+C21'**; δ = 1.22 ppm, m (32H), an **C13-C20** und **C13'-C20'**; δ = 1.59 ppm, m (4H), an **C12+C12'**; δ = 2.35 ppm, m (4H), an **C11+C11'**; δ = 3.34 ppm, s (6H), an **C1+C1'**; δ = 3.51 ppm, m (4H), an **C2+C2'**; δ = 3.59, 3.63 ppm, m (16H), an **C3-C6** und **C3'-C6'**; δ = 4.26 ppm, m (4H), an **C7+C7'**; δ = 5.69 ppm, s (2H), an **C9+C9'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (MHz, CDCl₃):

δ = 13.96 ppm (**C21** und **C21'**); δ = 22.55 (**C20** und **C20'**); δ = 24.65 ppm (**C12** und **C12'**); δ = 28.90- 31.79 ppm **C13-C19** und **C13'-C19'**; δ = 33.55 ppm **C11+C11'**; δ = 58.87 ppm **C1+C1'**; δ = 64.90 ppm **C7+C7'**; δ = 68.55, 70.50 ppm **C3-C6** und **C3'-C6'**; δ = 70.43 ppm **C9+C9'**; δ = 71.84 ppm **C2+C2'**; δ = 165.77 ppm **C8+C8'**; δ = 172.21 ppm **C10+C10'**.

ESI⁺- Massenspektrum:

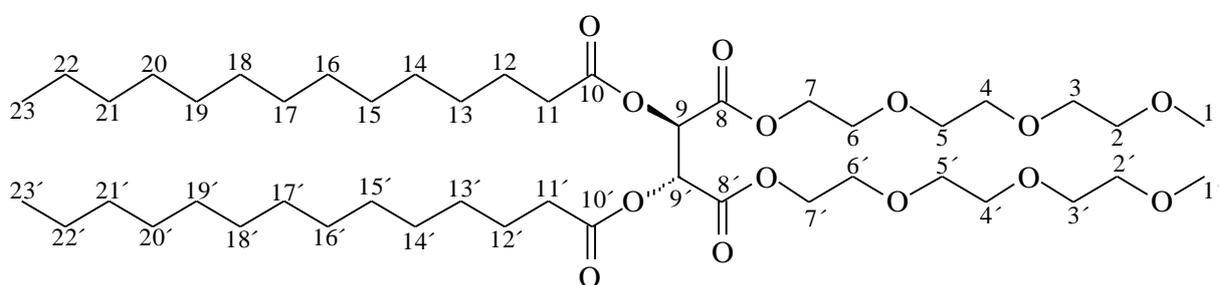
berechnet: 829.5284Da [M+Na]⁺, gefunden: 829.5287Da [M+Na]⁺.

5.3.5.5 Synthese von (2*R*,3*S*)-Bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis(tetradecanoyloxy)bernsteinsäureester (47).

1.5g (3.39mmol) **74** und 2.02ml (7.46mmol) Myristoylchlorid wurden bei 90°C für 24 Stunden umgesetzt. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel chromatographiert (Ethylacetat/Cyclohexan 2:1).

Ausbeute: 1.5g farbloses Öl (51 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan (20/10); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.33.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.85 ppm, t (6H), an **C23+C23'**; δ = 1.23 ppm, m (40H), an **C13-C22** und **C13'-C22'**; δ = 1.60 ppm, m (4H), an **C12+C12'**; δ = 2.38 ppm, m (4H), an **C11+C11'**; δ = 3.35 ppm, s (6H), an **C1+C1'**; δ = 3.52 ppm, m (4H), an **C2+C2'**; δ = 3.60 ppm, m (16H), an **C3-C6, C3'-C6'**; δ = 4.27 ppm, m (4H), an **C7+C7'**; δ = 5.70 ppm, s (2H), an **C9+C9'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (MHz, CDCl₃):

δ = 14.02 ppm **C23+C23'**; δ = 22.61 **C22+C22'**; δ = 24.71 ppm **C12+C12'**; δ = 28.96- 31.85 ppm **C13-C21** und **C13'-C21'**; δ = 33.61 ppm **C11+C11'**; δ = 58.93 ppm **C1+C1'**; δ = 64.95 ppm **C7+C7'**; δ = 68.61, 70.55 ppm **C3-C6** und **C3'-C6'**; δ = 70.48 ppm **C9+C9'**; δ = 71.89 ppm **C2+C2'**; δ = 165.84 ppm **C8+C8'**; δ = 172.29 ppm **C10+C10'**.

ESI⁺- Massenspektrum:

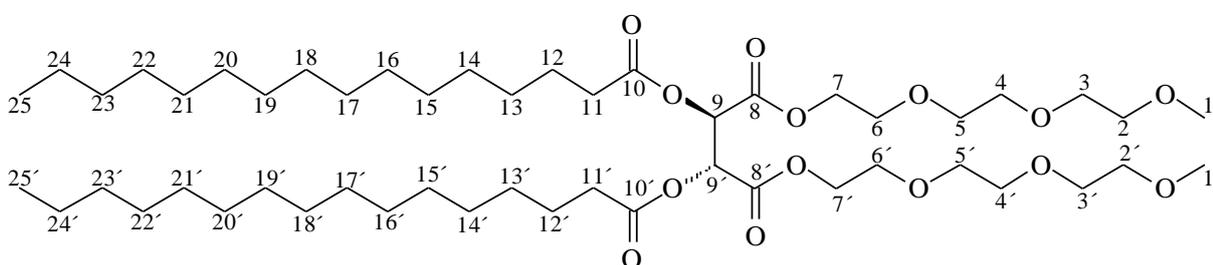
berechnet: 885.5910Da [M+Na]⁺, gefunden: 885.5895Da [M+Na]⁺.

5.3.5.6 Synthese von (2*R*,3*S*)-Bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis(palmitoyloxy)bernsteinsäureester (48).

1.5g (3.39mmol) **74** und 2.28ml (7.46mmol) Palmitoylchlorid wurden bei 90°C für 24 Stunden umgesetzt. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel chromatographiert (Ethylacetat/Cyclohexan 2:1).

Ausbeute: 1.7g farbloses Öl (56 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan (20/10); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.37.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.86 ppm, t (6H), an **C25+C25'**; δ = 1.24 ppm, m (48H), an **C13-C24** und **C13'-C24'**; δ = 1.61 ppm, m (4H), an **C12+C12'**; δ = 2.39 ppm, m (4H), an **C11+C11'**; δ = 3.36 ppm, s (6H), an **C1+C1'**; δ = 3.52 ppm, m (4H), an **C2+C2'**; δ = 3.61, 3.65 ppm, m (16H), an **C3-C6** und **C3'-C6'**; δ = 4.27 ppm, m (4H), an **C7+C7'**; δ = 5.71 ppm, s (2H), an **C9+C9'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (MHz, CDCl₃):

δ = 14.02 ppm **C25+C25'**; δ = 22.61 **C24+C24'**; δ = 24.70 ppm **C12+C12'**; δ = 28.96- 31.86 ppm **C13-C23** und **C13'-C23'**; δ = 33.60 ppm **C11+C11'**; δ = 58.92 ppm **C1+C1'**; δ = 64.95 ppm **C7+C7'**; δ = 68.60, 70.55 ppm **C3-C6** und **C3'-C6'**; δ = 70.48 ppm **C9+C9'**; δ = 71.89 ppm **C2+C2'**; δ = 165.83 ppm **C8+C8'**; δ = 172.27 ppm **C10+C10'**.

ESI⁺- Massenspektrum:

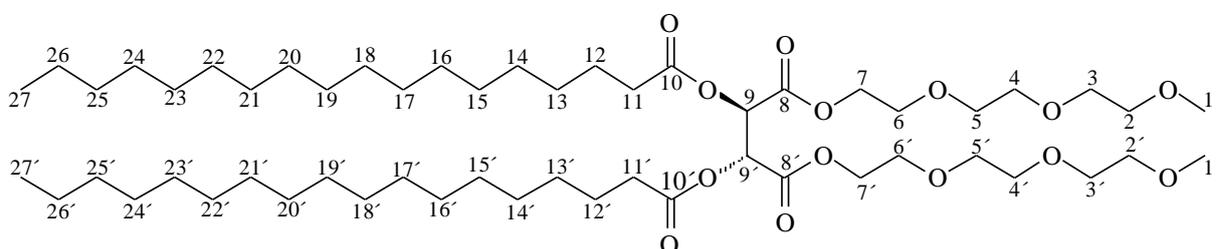
berechnet: 941.6536Da [M+Na]⁺, gefunden: 941.6543Da [M+Na]⁺.

5.3.5.7 Synthese von (2*R*,3*S*)-Bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis(stearoyloxy)bernsteinsäureester (49).

1.5g (3.39mmol) **74** und 2.52ml (7.46mmol) Stearoylchlorid wurden bei 90°C für 24 Stunden umgesetzt. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel chromatographiert (Ethylacetat/Cyclohexan 2:1).

Ausbeute: 2.1g Mittelviskoses Öl (64 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan (30/20); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.29.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.84 ppm, t (6H), an **C27+C27'**; δ = 1.22 ppm, m (56H), an **C13-C26** und **C13'-C26'**; δ = 1.59 ppm, m (4H), an **C12+C12'**; δ = 2.38 ppm, m (4H), an **C11+C11'**; δ = 3.34 ppm, s (6H), an **C1+C1'**; δ = 3.52 ppm, m (4H), an **C2+C2'**; δ = 3.59, 3.63 ppm, m (16H), an **C3-C6** und **C3'-C6'**; δ = 4.26 ppm, m (4H), an **C7+C7'**; δ = 5.69 ppm, s (2H), an **C9+C9'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (MHz, CDCl₃):

δ = 13.97 ppm **C27+C27'**; δ = 22.56 **C26+C26'**; δ = 24.66 ppm **C12+C12'**; δ = 28.91-31.81 ppm **C13-C25** und **C13'-C25'**; δ = 33.56 ppm **C11+C11'**; δ = 58.87 ppm **C1+C1'**; δ = 64.90 ppm **C7+C7'**; δ = 68.56, 70.51 ppm **C3-C6** und **C3'-C6'**; δ = 70.44 ppm **C9+C9'**; δ = 71.85 ppm **C2+C2'**; δ = 165.76 ppm **C8+C8'**; δ = 172.20 ppm **C10+C10'**.

ESI⁺- Massenspektrum:

berechnet: 997.7162Da [M+Na]⁺, gefunden: 997.7168Da [M+Na]⁺.

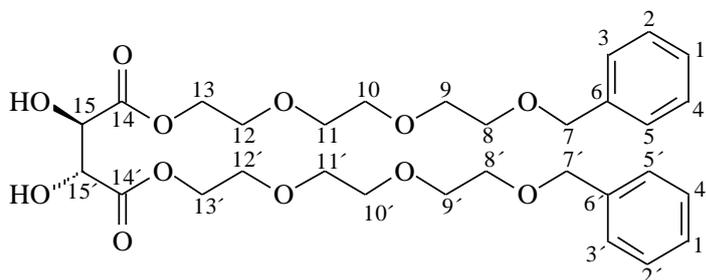
5.3.6 Synthese von anionischen Tensiden auf Basis von Weinsäure -Natrium Sulfate

5.3.6.1 Synthese von (13*R*,14*S*)-1,26-Diphenyl-2,5,8,11,16,19,22,25-octaoxahehexacosane-13,14-diol (50).

14g (93.3mmol) Weinsäure, 41.13ml (187mmol) Triethylenglykolmonobenzylether, 150ml Cyclohexan in Gegenwart von katalytischen Mengen *p*-TsOH wurde am Wasserabscheider bei 110°C gerührt. Nach 24h wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wurde mit NaHCO₃-Lösung alkalisch gestellt. Die wässrige Phase wurde 3 Mal mit 100ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100ml Wasser sowie 100ml gesättigter Natriumlösung gewaschen, und über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert.

Ausbeute: 40.1g farbloses Öl (72 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan/Essigsäure (/); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 3.66 ppm, m (20H), an **C8-C12** und **C8'-C12'**; δ = 4.38 ppm, m (4H), an **C13-C13'**; δ = 4.57 ppm, s (4H), an **C7-C7'**; δ = 4.64 ppm, s (2H), an **C15-C15'**; δ = 7.29, 7.35 ppm, m (10H), an **C1-C5** und **C1'-C5'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (MHz, CDCl₃):

δ = 64.89 ppm **C13+C13'**; δ = 68.78- 70.62 ppm **C8-C12** und **C8'-C12'**; δ = 72.33 ppm **C15+C15'**; δ = 73.19 ppm **C7+C7'**; δ = 127.61 ppm **C1+C1'**; δ = 127.75, 128.36 ppm **C2-C5** und **C2'-C5'**, δ = 138.23 ppm **C6+C6'**; δ = 171.46 ppm **C14+C14'**.

ESI- Massenspektrum:

berechnet: 593.2604Da [M-H]⁻, gefunden: 593.2624Da [M-H]⁻.

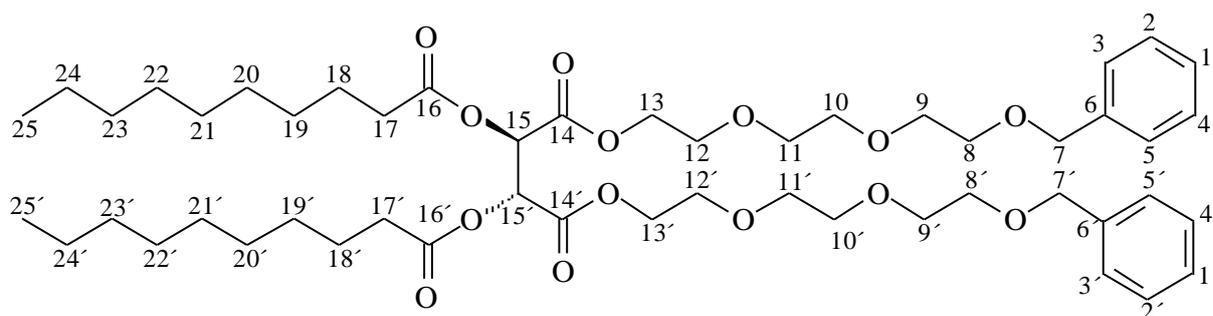
5.3.6.2 Synthese von (2*R*,3*S*)-Bis(2-(2-(2-(benzyloxy)ethoxy)ethoxy)ethyl) 2,3-bis(decanoyloxy)bernsteinsäureester (51).

Nach AAV 7 wurden 3g Molekularsieb (3Å, Pulver), 100ml Chloroform, 5g (11.3mmol) **8** und 2.5ml (11.3mmol) Triethylglykolmonobenzylether umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde in Rückfluss für 12 Stunden gerührt. Danach wurden katalytischen Mengen DMF und 1.07ml (12.5mmol) Oxalylchlorid gegeben und für weitere 2 Stunden nachgerührt. Anschließend wurden 1.0ml (12.5mmol) Pyridin und 2.5ml (11.3mmol) Triethylglykolmonobenzylether zugegeben und für 12h nachgerührt.

Das so erhaltene Öl wurde säulenchromatographisch isoliert (Ethylacetat/Cyclohexan 2:1).

Ausbeute: 7.5g farbloses Öl (73 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan (2/3); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.29.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

$\delta = 0.89$ ppm, t (6H), an **C25+C25'**; $\delta = 1.27$ ppm, m (24H), an **C19-C24** und **C19'-C24'**; $\delta = 1.63$ ppm, m (4H), an **C18+C18'**; $\delta = 2.41$ ppm, m (4H), an **C17+C17'**; $\delta = 3.64$ ppm, m (20H), an **C8+C12** und **C8'+C12'**; $\delta = 4.30$ ppm, m (4H), an **C13+C13'**; $\delta = 4.58$ ppm, s (4H), an **C7+C7'**; $\delta = 5.76$ ppm, s (2H), an **C15+C15'**; $\delta = 7.28, 7.35$ ppm, m (10H) an **C1-C5** und **C1'-C5'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (MHz, CDCl₃):

$\delta = 13.97$ ppm **C25+C25'**; $\delta = 22.52$ ppm **C24+C24'**; $\delta = 24.60$ ppm **C18+C18'**; $\delta = 28.84-31.71$ ppm **C19-C23** und **C19'-C23'**; $\delta = 33.49$ ppm **C17+C17'**; $\delta = 64.87$ ppm **C13+C13'**; $\delta = 68.51, 69.27, 70.44, 70.49$ und 70.54 ppm **C8-C12** und **C8'-C12'**; $\delta = 70.37$ ppm **C15+C15'**; $\delta = 73.06$ ppm **C7+C7'**; $\delta = 127.44$ ppm **C1+C1'**; $\delta = 127.56, 128.20$ ppm **C2-C5** und **C2'-C5'**; $\delta = 138.11$ ppm **C6+C6'**; $\delta = 165.72$ ppm **C16+C16'**; $\delta = 172.21$ ppm **C14+C14'**.

ESI- Massenspektrum:

berechnet: 957.5945Da [M-H]⁻, gefunden: 957.5935Da [M-H]⁻.

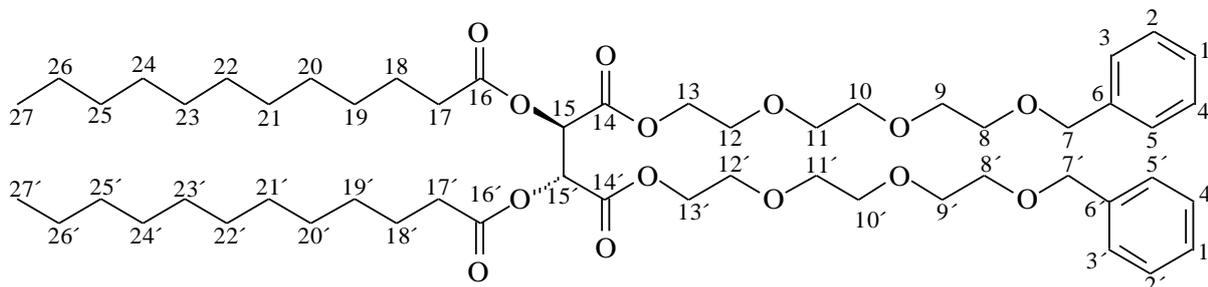
5.3.6.3 Synthese von (2R,3S)-Bis(2-(2-(2-(benzyloxy)ethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis(dodecanoyloxy)bernsteinsäureester (52).

Nach AAV 7 wurden 3g Molekularsieb (3Å, Pulver), 100ml Chloroform, 5g (10mmol) **9** und 2.22ml (10mmol) Triethylglykolmonobenzylether umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde in Rückfluss für 12h gerührt. Danach wurden katalytischen Mengen DMF und 950µl (11mmol) Oxalylchlorid zugegeben und für weitere 2h nachgerührt. Anschließend wurden 894µl (11mmol) Pyridin und 2.22ml (10mmol) Triethylglykolmonobenzylether zugegeben und für 12h nachgerührt.

Das so erhaltene Öl wurde säulenchromatographisch isoliert (Ethylacetat/Cyclohexan 2:1).

Ausbeute: 7.6g farbloses Öl (79 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan (2/3); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.33.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.90 ppm, t (6H), an **C27+C27'**; δ = 1.28 ppm, m (32H), an **C19-C26** und **C19'-C26'**; δ = 1.64 ppm, m (4H), an **C18+C18'**; δ = 2.41 ppm, m (4H), an **C17+C17'**; δ = 3.65 ppm, m (20H), an **C8-C12** und **C8'-C12'**; δ = 4.30 ppm, m (4H), an **C13+C13'**; δ = 4.58 ppm, s (4H), an **C7+C7'**; δ = 5.76 ppm, s (2H), an **C15+C15'**; δ = 7.28, 7.35 ppm, m (10H), an **C1-C5** und **C1'-C5'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (MHz, CDCl₃):

δ = 14.00 ppm **C27+C27'**; δ = 22.58 ppm **C26+C26'**; δ = 24.66 ppm **C18+C18'**; δ = 28.91-31.81 ppm **C19-C25** und **C19'-C25'**; δ = 33.55 ppm **C17+C17'**; δ = 64.91 ppm **C13+C13'**; δ = 68.58, 69.36, 70.51, 70.56 und 70.61 ppm **C8-C12** und **C8'-C12'**; δ = 70.44 ppm **C15+C15'**; δ

= 73.13 ppm **C7+C7'**; δ = 127.47 ppm **C1+C1'**; δ = 127.60, 128.24 ppm **C2-C5** und **C2'-C5'**,
 δ = 138.21 ppm **C6+C6'**; δ = 165.78 ppm **C16+C16'**; δ = 172.24 ppm **C14+C14'**.

ESI⁺- Massenspektrum:

berechnet: 981.5910Da [M+Na]⁺, gefunden: 981.5959Da [M+Na]⁺.

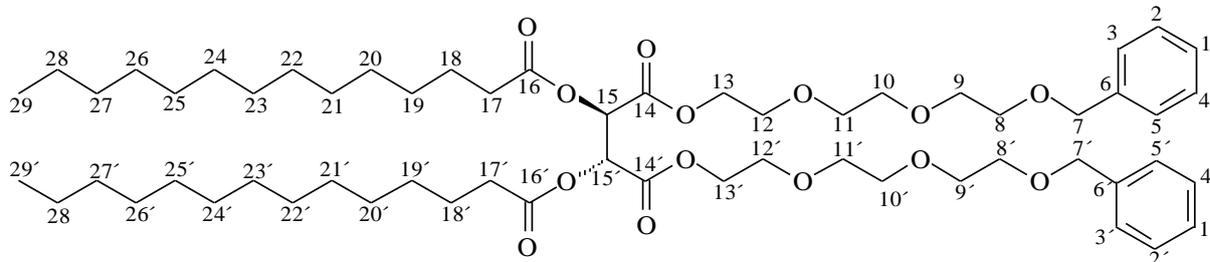
5.3.6.4 Synthese von (2R,3S)-Bis(2-(2-(2-(benzyloxy)ethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis(tetradecanoyloxy)bernsteinsäureester (53).

Nach AAV 7 wurden 3g Molekularsieb (3Å, Pulver), 100ml Chloroform, 5g (9.05mmol) **10** und 1.99ml (9.05mmol) Triethylenglykolmonobenzylether umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde in Rückfluss für 12 Stunden gerührt. Danach wurden katalytischen Mengen DMF und 853µl (9.95mmol) Oxalylchlorid zugegeben und für weitere 2h nachgerührt. Anschließend wurden 803µl (9.95mmol) Pyridin und 1.99ml (9.05mmol) Triethylenglykolmonobenzylether zugegeben und für 12h nachgerührt.

Das so erhaltene Öl wurde säulenchromatographisch isoliert (Ethylacetat/Cyclohexan 2:1).

Ausbeute: 7.7g farbloses Öl (84 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan (2/3); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.36.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.90 ppm, t (6H), an **C29+C29'**; δ = 1.27 ppm, m (40H), an **C19-C28** und **C19'-C28'**; δ = 1.64 ppm, m (4H), an **C18+C18'**; δ = 2.41 ppm, m (4H), an **C17+C17'**; δ = 3.64 ppm, m (20H), an **C8-C12** und **C8'-C12'**; δ = 4.30 ppm, m (4H), an **C13+C13'**; δ = 4.58 ppm, s (4H), an **C7+C7'**; δ = 5.75 ppm, s (2H), an **C15+C15'**; δ = 7.28, 7.35 ppm, m (10H), an **C1-C5** und **C1'-C5'**.

^{13}C -NMR; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (MHz, CDCl_3):

$\delta = 14.01$ ppm **C29+C29'**; $\delta = 22.59$ ppm **C28+C28'**; $\delta = 24.67$ ppm **C18+C18'**; $\delta = 28.92$ -
 31.82 ppm **C19-C27** und **C19'-C27'**; $\delta = 33.56$ ppm **C17+C17'**; $\delta = 64.92$ ppm **C13+C13'**; $\delta =$
 $68.59, 69.36, 70.51, 70.56$ und 70.61 ppm **C8-C12** und **C8'-C12'**; $\delta = 70.44$ ppm **C15+C15'**; δ
 $= 73.14$ ppm **C7+C7'**; $\delta = 127.48$ ppm **C1+C1'**; $\delta = 127.61, 128.25$ ppm **C2-C5** und **C2'-C5'**,
 $\delta = 138.21$ ppm **C6+C6'**; $\delta = 165.79$ ppm **C16+C16'**; $\delta = 172.24$ ppm **C14+C14'**.

ESI⁺- Massenspektrum:

berechnet: 1032.6987Da $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$, gefunden: 1032.7013Da $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$.

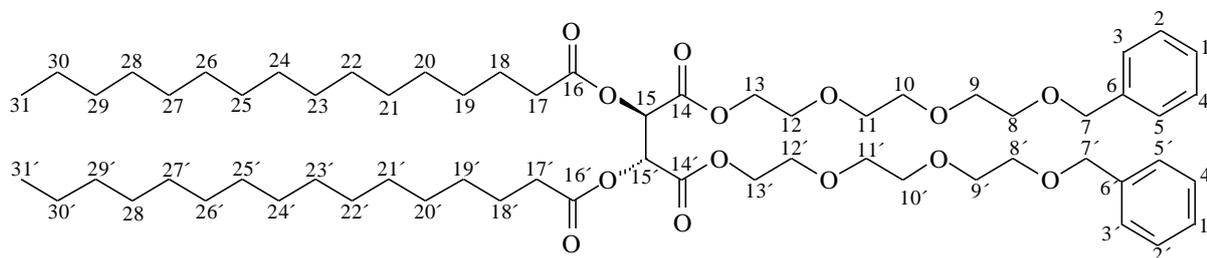
5.3.6.5 Synthese von (2R,3S)-Bis(2-(2-(2-(benzyloxy)ethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis-(palmitoyloxy)bernsteinsäureester (54).

Nach AAV 7 wurden 3g Molekularsieb (3Å, Pulver), 100ml Chloroform, 5g (8.21mmol) **11** und 1.81ml (8.21mmol) Triethylglykolmonobenzylether umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde in Rückfluss für 12h gerührt. Danach wurden katalytischen Mengen DMF und 775 μl (9.03mmol) Oxalylchlorid zugegeben und für weitere 2h nachgerührt. Anschließend wurden 729 μl (9.03mmol) Pyridin und 1.81ml (8.21mmol) Triethylglykolmonobenzylether zugegeben und für 12h nachgerührt.

Das so erhaltene Öl wurde säulenchromatographisch isoliert (Ethylacetat/Cyclohexan 2:1).

Ausbeute: 7.2g farbloses Öl (82 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan (20/35); Detektion: KMnO_4 -Lsg; R_f : 0.34.



^1H -NMR (400,13 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.90$ ppm, t (6H), an **C31+C31'**; $\delta = 1.27$ ppm, m (48H), an **C19-C30** und **C19'-C30'**; $\delta =$
 1.64 ppm, m (4H), an **C18+C18'**; $\delta = 2.41$ ppm, m (4H), an **C17+C17'**; $\delta = 3.65$ ppm, m (20H),
 an **C8-C12** und **C8'-C12'**; $\delta = 4.31$ ppm, m (4H), an **C13+C13'**; $\delta = 4.58$ ppm, s (4H), an

C7+C7'; $\delta = 5.76$ ppm, s (2H), an **C15+C15'**; $\delta = 7.28, 7.36$ ppm, m (10H), an **C1-C5** und **C1'-C5'**.

^{13}C -NMR; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (MHz, CDCl_3):

$\delta = 14.03$ ppm **C31+C31'**; $\delta = 22.60$ ppm **C30+C30'**; $\delta = 24.68$ ppm **C18+C18'**; $\delta = 28.94-31.84$ ppm **C19-C29** und **C19'-C29'**; $\delta = 33.58$ ppm **C17+C17'**; $\delta = 64.93$ ppm **C13+C13'**; $\delta = 68.60, 69.38, 70.53, 70.57$ und 70.63 ppm **C8-C12** und **C8'-C12'**; $\delta = 70.46$ ppm **C15+C15'**; $\delta = 73.16$ ppm **C7+C7'**; $\delta = 127.49$ ppm **C1+C1'**; $\delta = 127.62, 128.26$ ppm **C2-C5** und **C2'-C5'**, $\delta = 138.22$ ppm **C6+C6'**; $\delta = 165.80$ ppm **C16+C16'**; $\delta = 172.26$ ppm **C14+C14'**.

ESI⁺ - Massenspektrum:

berechnet: 1093.7162Da $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gefunden: 1093.7187Da $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

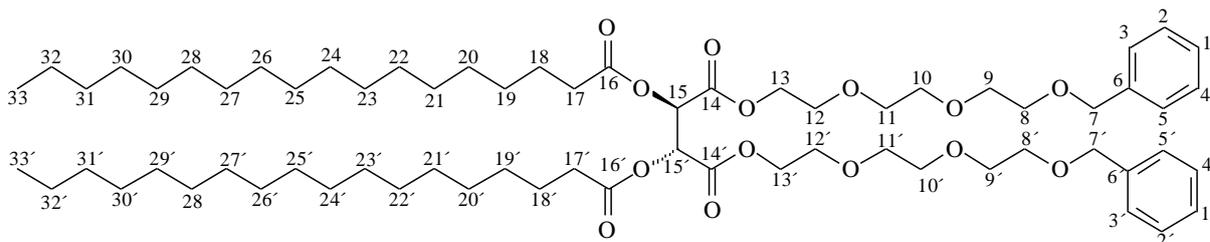
5.3.6.6 Synthese von (2*R*,3*S*)-Bis(2-(2-(2-(benzyloxy)ethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis(stearoyloxy)bernsteinsäureester (55).

Nach AAV 7 wurden 3g Molekularsieb (3Å, Pulver), 100ml Chloroform, 5g (7.52mmol) **12** und 1.66ml (7.52mmol) Triethylglykolmonobenzylether umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde in Rückfluss für 12 Stunden gerührt. Danach wurden katalytischen Mengen DMF und 709µl (8.27mmol) Oxalylchlorid zugegeben und für weitere 2 Stunden gerührt. Anschließend wurden 668µl (8.27mmol) Pyridin und 1.66ml (7.52mmol) Triethylglykolmonobenzylether zugegeben und für 12h nachgerührt.

Das so erhaltene Öl wurde säulenchromatographisch isoliert (Ethylacetat/Cyclohexan 2:1).

Ausbeute: 5.4g (64 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan (1/2); Detektion: KMnO_4 -Lsg; R_f : 0.29.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.90 ppm, t (6H), an **C33+C33'**; δ = 1.27 ppm, m (48H), an **C19-C32** und **C19'-C32'**; δ = 1.64 ppm, m (4H), an **C18+C18'**; δ = 2.41 ppm, m (4H), an **C17+C17'**; δ = 3.65 ppm, m (20H), an **C8-C12** und **C8'-C12'**; δ = 4.30 ppm, m (4H), an **C13+C13'**; δ = 4.58 ppm, s (4H), an **C7+C7'**; δ = 5.76 ppm, s (2H), an **C15+C15'**; δ = 7.28, 7.35 ppm, m (10H) an **C1-C5** und **C1'-C5'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (MHz, CDCl₃):

δ = 13.99 ppm **C33+C33'**; δ = 22.55 ppm **C32+C32'**; δ = 24.61 ppm **C18+C18'**; δ = 28.85-31.78 ppm **C19-C31** und **C19'-C31'**; δ = 33.49 ppm **C17+C17'**; δ = 64.85 ppm **C13+C13'**; δ = 68.51, 69.27, 70.43, 70.49 und 70.53 ppm **C8-C12** und **C8'-C12'**; δ = 70.37 ppm **C15+C15'**; δ = 73.06 ppm **C7+C7'**; δ = 127.41 ppm **C1+C1'**; δ = 127.54, 128.18 ppm **C2-C5** und **C2'-C5'**; δ = 138.11 ppm **C6+C6'**; δ = 165.70 ppm **C16+C16'**; δ = 172.18 ppm **C14+C14'**.

ESI⁺- Massenspektrum:

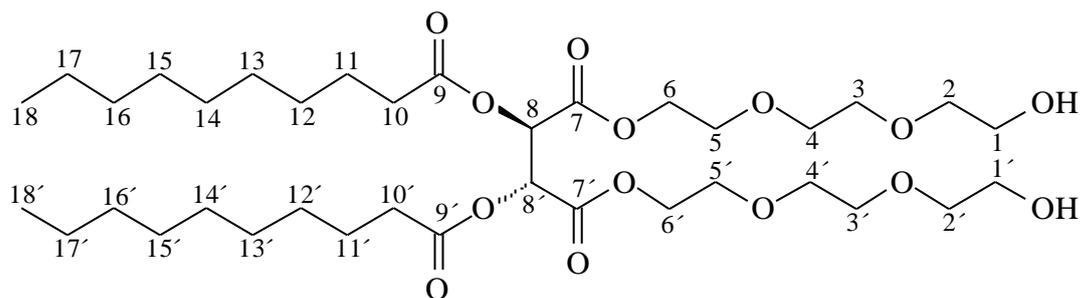
berechnet: 1144.8234Da [M+NH₄]⁺, gefunden: 1144.8244Da [M+NH₄]⁺.

5.3.6.7 Synthese von (2*R*,3*S*)-Bis(2-(2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis(decanoyloxy)bernsteinsäureester (**56**).

Nach AAV 8 wurden 3.0g **82**, 15ml Ethanol/Methanol (1:1) und 100mg Palladium auf Aktivkohle 10% umgesetzt. Nach 4 Stunden wurde der Katalysator entfernt, erneut 100mg Palladium auf Aktivkohle 10% zugegeben.

Ausbeute: 2.2g farbloses Öl (89 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol (15/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.32.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.86 ppm, t (6H), an **C18+C18'**; δ = 1.24 ppm, m (24H), an **C12+C17** und **C12'-C17'**; δ = 1.61 ppm, m (4H), an (**C11** und **C11'**); δ = 2.39 ppm, m (4H), an (**C10** und **C10'**); δ = 2.85 ppm, m (2H), an **OH**; δ = 3.62 ppm, m (20H), an **C1-C5** und **C1'-C5'**; δ = 4.30 ppm, m (4H) an **C6+C6'**; δ = 5.74 ppm, s (2H), an **C8+C8'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (MHz, CDCl₃):

δ = 13.98 ppm **C18+C18'**; δ = 22.53 ppm **C17+C17'**; δ = 24.63 ppm **C11+C11'**; δ = 28.86-31.73 ppm **C12-C16** und **C12'-C16'**; δ = 33.54 ppm **C10+C10'**; δ = 64.81 ppm **C6+C6'**; δ = 61.53, 68.50, 70.11, 70.50 und 72.53 ppm **C1-C5** und **C1'-C5'**; δ = 70.42 ppm **C8+C8'**; δ = 165.75 ppm **C9+C9'**; δ = 172.45 ppm **C7+C7'**.

ESI- Massenspektrum:

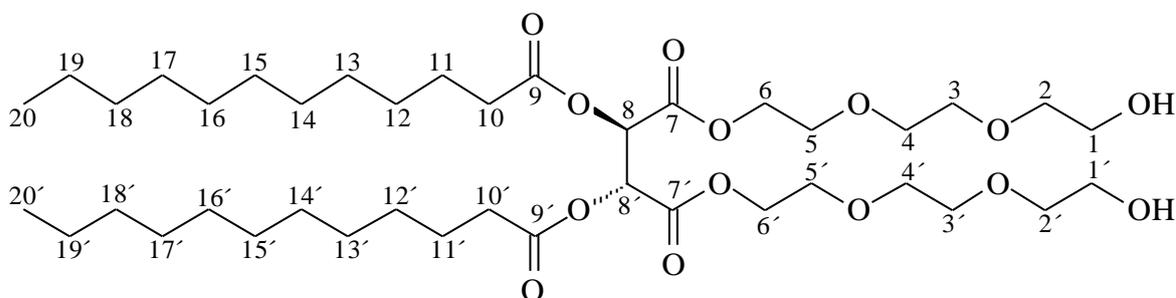
berechnet: 721.4380Da [M-H]⁻, gefunden: 721.4380Da [M-H]⁻.

5.3.6.8 Synthese von (2*R*,3*S*)-Bis(2-(2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis(dodecanoyloxy)bernsteinsäureester (57).

Nach AAV 8 wurden 3.0g **83**, 15ml Ethanol/Methanol (1:1) und 100mg Palladium auf Aktivkohle 10% umgesetzt. Nach 4 Stunden wurde der Katalysator entfernt, erneut 100mg Palladium auf Aktivkohle 10% zugegeben.

Ausbeute: 2.3g farbloses Öl (93 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol (20/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.36.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.87 ppm, t (6H), an **C20+C20'**; δ = 1.25 ppm, m (32H), an **C12-C19** und **C12'-C19'**; δ = 1.63 ppm, m (4H), an **C11+C11'**; δ = 2.40 ppm, m (4H), an **C10+C10'**; δ = 3.07 ppm, m (2H), an **OH**; δ = 3.65 ppm, m (20H), an **C1-C5** und **C1'-C5'**; δ = 4.31 ppm, m (4H), an **C6+C6'**; δ = 5.76 ppm, s (2H), an **C8+C8'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (MHz, CDCl₃):

δ = 14.00 ppm **C20+C20'**; δ = 22.58 ppm **C19+C19'**; δ = 24.68 ppm **C11+C11'**; δ = 28.92-31.73 ppm **C12-C18** und **C12'-C18'**; δ = 33.61 ppm **C10+C10'**; δ = 64.81 ppm **C6+C6'**; δ = 61.54, 68.64, 70.17, 70.48 und 72.43 ppm **C1-C5** und **C1'-C5'**; δ = 70.51 ppm **C8+C8'**; δ = 165.81 ppm **C9+C9'**; δ = 172.48 ppm **C7+C7'**.

ESI- Massenspektrum:

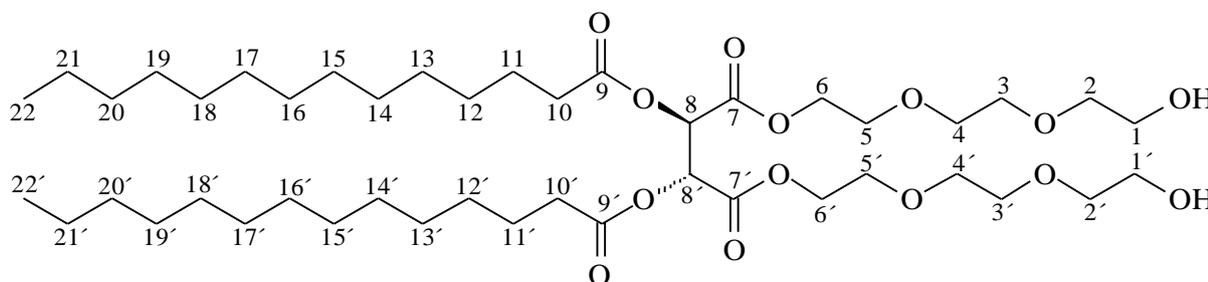
berechnet: 777.5006Da [M-H]⁻, gefunden: 777.5005Da [M-H]⁻.

5.3.6.9 Synthese von (2*R*,3*S*)-Bis(2-(2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis(tetradecanoyloxy)bernsteinsäureester (58).

Nach AAV 8 wurden 3.0g **84**, 15ml Ethanol/Methanol (1:1) und 100mg Palladium auf Aktivkohle 10% umgesetzt. Nach 4 Stunden wurde der Katalysator entfernt, erneut 100mg Palladium auf Aktivkohle 10% zugegeben.

Ausbeute: 2.1g farbloses Öl (84 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol (20/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.34.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.86 ppm, t (6H), an **C22+C22'**; δ = 1.23 ppm, m (40H), an **C12-C21** und **C12'-C21'**; δ = 1.61 ppm, m (4H), an **C11+C11'**; δ = 2.39 ppm, m (4H), an **C10+C10'**; δ = 2.88 ppm, m (2H),

an **OH**; $\delta = 3.62$ ppm, m (20H), an **C1-C5** und **C1'-C5'**; $\delta = 4.29$ ppm, m (4H), an **C6+C6'**; $\delta = 5.74$ ppm, s (2H) an **C8+C8'**.

^{13}C -NMR; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (MHz, CDCl_3):

$\delta = 13.97$ ppm **C22+C22'**; $\delta = 22.54$ ppm **C21+C21'**; $\delta = 24.64$ ppm **C11+C11'**; $\delta = 28.88$ -
 31.78 ppm **C12-C20** und **C12'-C20'**; $\delta = 33.55$ ppm **C10+C10'**; $\delta = 64.81$ ppm **C6+C6'**; $\delta = 61.54$,
 68.51 , 70.15 , 70.51 und 72.43 ppm **C1-C5** und **C1'-C5'**; $\delta = 70.44$ ppm **C8+C8'**; $\delta = 165.74$ ppm
C9+C9'; $\delta = 172.41$ ppm **C7+C7'**.

ESI- Massenspektrum:

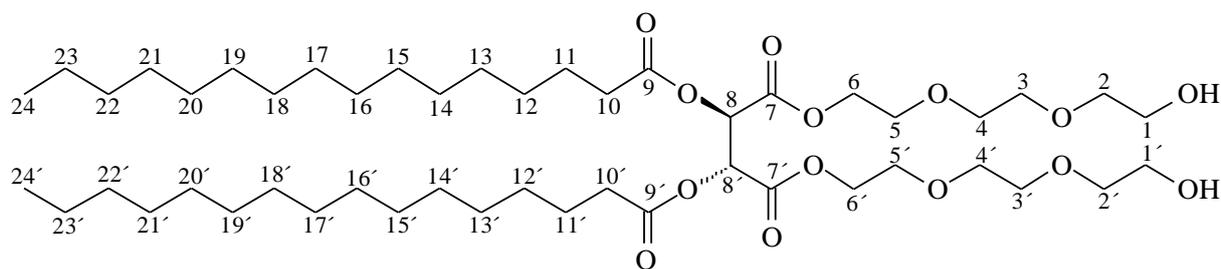
berechnet: 833.5632Da $[\text{M}-\text{H}]^-$, gefunden: 833.5571Da $[\text{M}-\text{H}]^-$.

5.3.6.10 Synthese von (2*R*,3*S*)-Bis(2-(2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis(palmitoyloxy)bernsteinsäureester (59).

Nach AAV 8 wurden 3.0g **85**, 15ml Ethanol/Methanol (1:1) und 100mg Palladium auf Aktivkohle 10% umgesetzt. Nach 4 Stunden wurde der Katalysator entfernt, erneut 100mg Palladium auf Aktivkohle 10% zugegeben.

Ausbeute: 2.4g farblos hochviskoses Öl (96 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol (20/1); Detektion: KMnO_4 -Lsg; R_f : 0.33.



^1H -NMR (400,13 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.82$ ppm, t (6H), an **C24+C24'**; $\delta = 1.19$ ppm, m (48H), an **C12-C23** und **C12'-C23'**; $\delta = 1.57$ ppm, m (4H), an **C11+C11'**; $\delta = 2.34$ ppm, m (4H), an **C10+C10'**; $\delta = 3.21$ ppm, m (2H),
 an **OH**; $\delta = 3.58$ ppm, m (20H), an **C1-C5** und **C1'-C5'**; $\delta = 4.25$ ppm, m (4H), an **C6+C6'**; $\delta = 5.70$ ppm, s (2H), an **C8+C8'**.

^{13}C -NMR; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (MHz, CDCl_3):

$\delta = 14.06$ ppm **C24+C24'**; $\delta = 22.62$ ppm **C23+C23'**; $\delta = 24.70$ ppm **C11+C11'**; $\delta = 28.92$ -
 31.86 ppm **C12-C22** und **C12'-C22'**; $\delta = 33.58$ ppm **C10+C10'**; $\delta = 64.87$ ppm **C6+C6'**; $\delta =$
 $61.53, 68.55, 70.20, 70.54$ und 72.60 ppm **C1-C5** und **C1'-C5'**; $\delta = 70.47$ ppm **C8+C8'**; $\delta =$
 165.77 ppm **C9+C9'**; $\delta = 172.42$ ppm **C7+C7'**.

ESI- Massenspektrum:

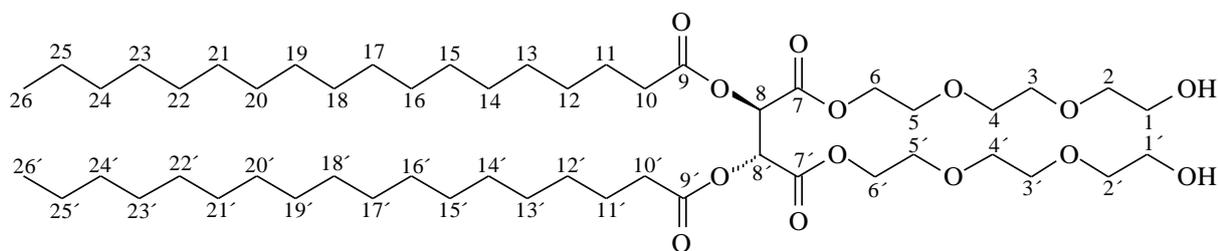
berechnet: 889.6258Da $[\text{M-H}]^-$, gefunden: 889.6257Da $[\text{M-H}]^-$.

5.3.6.11 Synthese von (2*R*,3*S*)-Bis(2-(2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis(stearoyloxy)bernsteinsäureester (60).

Nach AAV 8 wurden 3.0g **86**, 15ml Ethanol/Methanol (1:1) und 100mg Palladium auf Aktivkohle 10% umgesetzt. Nach 4 Stunden wurde der Katalysator entfernt, erneut 100mg Palladium auf Aktivkohle 10% zugegeben.

Ausbeute: 1.9g weißes Wachs (77 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol (20/1); Detektion: KMnO_4 -Lsg; R_f : 0.30.



^1H -NMR (400,13 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.90$ ppm, t (6H), an **C26+C26'**; $\delta = 1.26$ ppm, m (56H), an **C12-C25** und **C12'-C25'**; $\delta =$
 1.64 ppm, m (4H), an **C11+C11'**; $\delta = 2.41$ ppm, m (4H), an **C10+C10'**; $\delta = 3.70$ ppm, m (20H),
an **C1-C5** und **C1'-C5'**; $\delta = 4.31$ ppm, m (4H) an **C6+C6'**; $\delta = 5.76$ ppm, s (2H) an **C8+C8'**.

^{13}C -NMR; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (MHz, CDCl_3):

$\delta = 14.04$ ppm **C26+C26'**; $\delta = 22.63$ ppm **C25+C25'**; $\delta = 24.72$ ppm **C11+C11'**; $\delta = 28.97$ -
 31.87 ppm **C12-C24** und **C12'-C24'**; $\delta = 33.64$ ppm **C10+C10'**; $\delta = 64.89$ ppm **C6+C6'**; $\delta =$

61.66, 68.60, 70.23, 70.60 und 72.60 ppm **C1-C5** und **C1'-C5'**; $\delta = 70.51$ ppm **C8+C8'**; $\delta = 165.83$ ppm **C9+C9'**; $\delta = 172.50$ ppm **C7+C7'**.

ESI- Massenspektrum:

berechnet: 945.6884Da [M-H]⁻, gefunden: 945.6876Da [M-H]⁻.

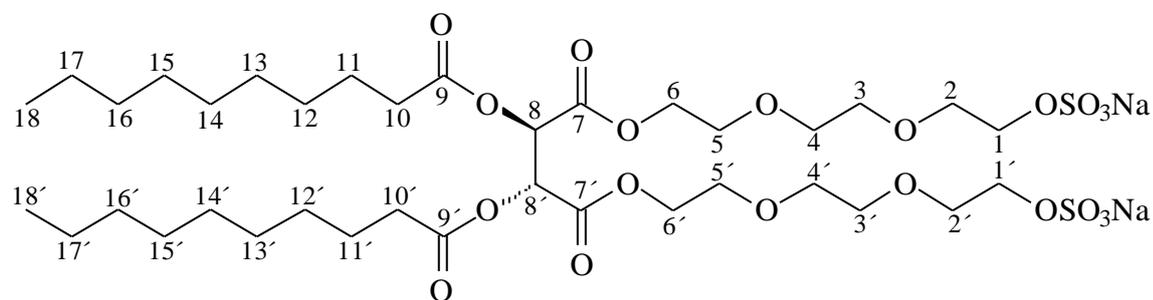
5.3.6.12 Synthese von Natrium (11*R*,12*S*)-11,12-bis(decanoyloxy)-10,13-dioxo-3,6,9,14,17,20-hexaoxadocosane-1,22-diyl-disulfat (61).

Nach AAV 9 wurden 1g (1.38mmol) **87**, 40ml Dioxan und 817mg (5.53mmol) Pyridin-Schwefeltrioxid Komplex 52% umgesetzt.

Das Produkt wurde über Trockenchromatographie isoliert (Gradienten Chromatographie: Ethylacetat + 5% Ethanol).

Ausbeute: 834mg farblos Hochviskoses Öl (65 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol (16/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.31.



¹H-NMR (400,13 MHz, CD₃OD):

$\delta = 11.01$ ppm, t (6H), an **C18+C18'**; $\delta = 1.41$ ppm, m (24H), an **C12-C17** und **C12'-C17'**; $\delta = 1.74$ ppm, m (4H), an **C11+C11'**; $\delta = 2.52$ ppm, m (4H), an **C10+C10'**; $\delta = 3.76, 3.83$ ppm, m (16H), an **C2-C5** und **C2'-C5'**; $\delta = 4.24$ ppm, m (4H), an **C6+C6'**; $\delta = 4.44$ ppm, m (4H) an **C1+C1'**; $\delta = 5.86$ ppm, s (2H), an **C8+C8'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (MHz, CD₃OD):

$\delta = 14.42$ ppm **C18+C18'**; $\delta = 23.67$ ppm **C17+C17'**; $\delta = 25.85$ ppm **C11+C11'**; $\delta = 29.98-32.99$ ppm **C12-C16** und **C12'-C16'**; $\delta = 34.49$ ppm **C10+C10'**; $\delta = 66.25$ ppm **C1+C1'**; $\delta =$

68.16 ppm **C6+C6'**; $\delta = 69.72, 70.65, 71.34$ und 71.44 ppm **C1-C5** und **C1'-C5'**; $\delta = 71.92$ ppm **C8+C8'**; $\delta = 167.46$ ppm **C9+C9'**; $\delta = 173.73$ ppm **C7+C7'**.

ESI- Massenspektrum:

berechnet: 440.1722Da $[M-2Na]^{2-}$, gefunden: 440.1700Da $[M-2Na]^{2-}$.

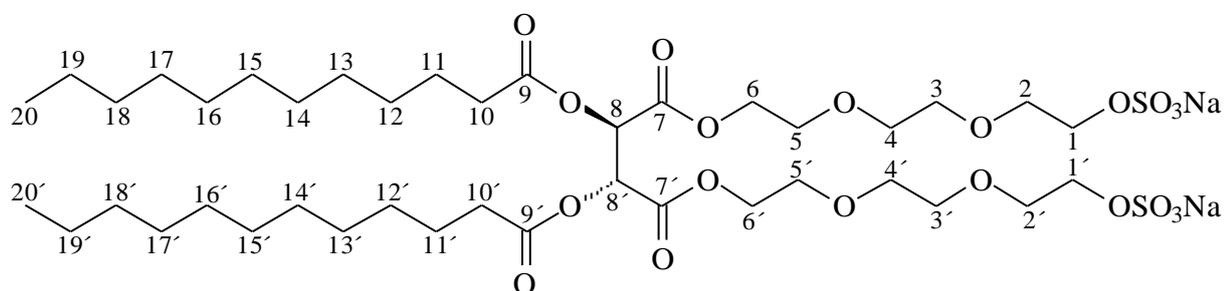
5.3.6.13 Synthese von Natrium (11*R*,12*S*)-11,12-bis(dodecanoyloxy)-10,13-dioxo-3,6,9,14,17,20-hexaoxadocosane-1,22-diyl-disulfat (62).

Nach AAV 9 wurden 1g (1.38mmol) **88**, 40ml Dioxan und 817mg (5.53mmol) Pyridin-Schwefeltrioxid Komplex 52% umgesetzt.

Das Produkt wurde über Trockenchromatographie isoliert (Gradienten Chromatographie: Ethylacetat + 5%Ethanol).

Ausbeute: 946mg farblos hochviskoses Öl (75 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol (16/1); Detektion: $KMnO_4$ -Lsg; R_f : 0.33.



¹H-NMR (400,13 MHz, CD₃OD):

$\delta = 0.98$ ppm, t (6H), an **C20+C20'**; $\delta = 1.38$ ppm, m (32H), an **C12-C19** und **C12'-C19'**; $\delta = 1.72$ ppm, m (4H), an **C11+C11'**; $\delta = 2.50$ ppm, m (4H), an **C10+C10'**; $\delta = 3.73, 3.80, 4.21$ ppm, m (16H), an **C2-C5** und **C2'-C5'**; $\delta = 4.21$ ppm, m (4H), an **C6+C6'**; $\delta = 4.39$ ppm, m (4H), an **C1+C1'**; $\delta = 5.83$ ppm, s (2H), an **C8+C8'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (MHz, CD₃OD):

$\delta = 14.43$ ppm **C20+C20'**; $\delta = 23.71$ ppm **C19+C19'**; $\delta = 25.89$ ppm **C11+C11'**; $\delta = 30.01-33.05$ ppm **C12-C18** und **C12'-C18'**; $\delta = 34.52$ ppm **C10+C10'**; $\delta = 66.27$ ppm **C1+C1'**; $\delta =$

68.17 ppm **C6+C6'**; $\delta = 69.74, 70.69, 71.37$ und 71.50 ppm **C1-C5** und **C1'-C5'**; $\delta = 71.96$ ppm **C8+C8'**; $\delta = 167.49$ ppm **C9+C9'**; $\delta = 173.75$ ppm **C7+C7'**.

ESI- Massenspektrum:

berechnet: 468.2035Da $[M-2Na]^{2-}$, gefunden: 468.2039Da $[M-2Na]^{2-}$.

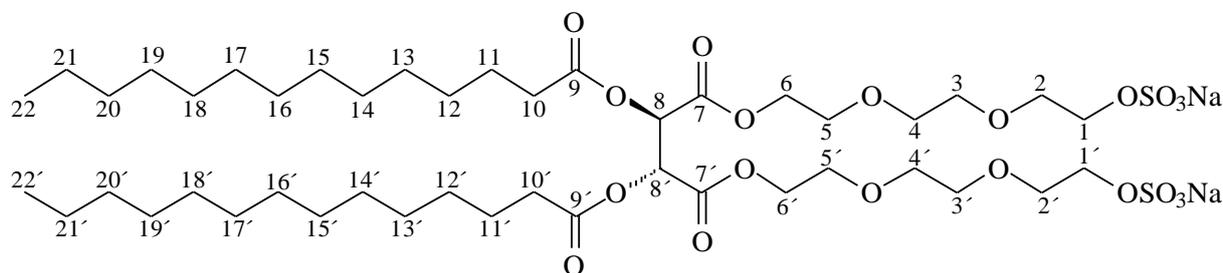
5.3.6.14 Synthese von Natrium (11*R*,12*S*)-10,13-dioxo-11,12-bis(tetradecanoyloxy)-3,6,9,14,17,20-hexaoxadocosane-1,22-diyl-disulfat (63).

Nach AAV 9 wurden 1g (1.38mmol) **89**, 40ml Dioxan und 817mg (5.53mmol) Pyridin-Schwefeltrioxid Komplex 52% umgesetzt.

Das Produkt wurde über Trockenchromatographie isoliert (Gradienten Chromatographie: Ethylacetat + 5% Ethanol).

Ausbeute: 850mg farblos hochviskoses Öl (68 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol (30/1); Detektion: $KMnO_4$ -Lsg; R_f : 0.29.



1H -NMR (400,13 MHz, CD_3OD):

$\delta = 0.92$ ppm, t (6H), an **C22+C22'**; $\delta = 1.31$ ppm, m (40H), an **C12-C21** und **C12'-C21'**; $\delta = 1.65$ ppm, m (4H), an **C11+C11'**; $\delta = 2.43$ ppm, m (4H), an **C10+C10'**; $\delta = 3.66, 3.74$ ppm, m (16H) an **C2-C5** und **C2'-C5'**; $\delta = 4.14$ ppm, m (4H), an **C6+C6'**; $\delta = 4.34$ ppm, m (4H) an **C1+C1'**; $\delta = 5.77$ ppm, s (2H), an **C8+C8'**.

^{13}C -NMR; DEPT; COSY $^1H/^{13}C$ (MHz, CD_3OD):

$\delta = 14.44$ ppm **C22+C22'**; $\delta = 23.70$ ppm **C21+C21'**; $\delta = 25.89$ ppm **C11+C11'**; $\delta = 30.01-33.05$ ppm **C12-C20** und **C12'-C20'**; $\delta = 34.54$ ppm **C10+C10'**; $\delta = 66.27$ ppm **C1+C1'**; $\delta = 68.15$ ppm **C6+C6'**; $\delta = 69.74, 70.69, 71.37$ und 71.49 ppm **C1-C5** und **C1'-C5'**; $\delta = 71.95$ ppm **C8+C8'**; $\delta = 167.49$ ppm **C9+C9'**; $\delta = 173.74$ ppm **C7+C7'**.

ESI- Massenspektrum:

berechnet: 496.2348Da [M-2Na]²⁻, gefunden: 496.2343Da [M-2Na]²⁻.

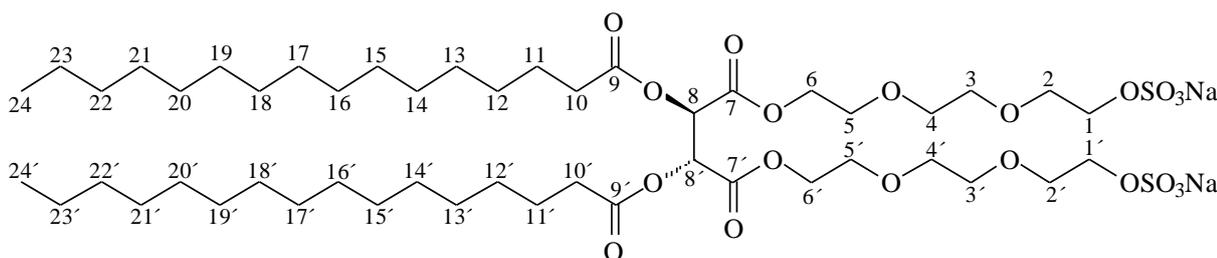
5.3.6.15 Synthese von Natrium (11*R*,12*S*)-10,13-dioxo-11,12-bis(palmitoyloxy)-3,6,9,14,17,20-hexaoxadocosane-1,22-diyl-disulfat (64).

Nach AAV 9 wurden 1g (1.38mmol) **90**, 40ml Dioxan und 817mg (5.53mmol) Pyridin-Schwefeltrioxid Komplex 52% umgesetzt.

Das Produkt wurde über Trockenchromatographie isoliert (Gradienten Chromatographie: Ethylacetat + 5% Ethanol).

Ausbeute: 941mg wachstartig (77 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol (30/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.30.



¹H-NMR (400,13 MHz, CD₃OD):

δ = 0.99 ppm, t (6H), an **C24+C24'**; δ = 1.38 ppm, m (48H), an **C12-C23** und **C12'-C23'**; δ = 1.72 ppm, m (4H), an **C11+C11'**; δ = 2.50 ppm, m (4H), an **C10+C10'**; δ = 3.74, 3.81 ppm, m (16H), an **C2-C5** und **C2'-C5'**; δ = 4.22 ppm, m (4H), an **C6+C6'**; δ = 4.40 ppm, m (4H), an **C1+C1'**; δ = 5.84 ppm, s (2H), an **C8+C8'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (MHz, CD₃OD):

δ = 14.44 ppm **C24+C24'**; δ = 23.70 ppm **C23+C23'**; δ = 25.90 ppm **C11+C11'**; δ = 30.02-33.05 ppm **C12-C22** und **C12'-C22'**; δ = 34.55 ppm **C10+C10'**; δ = 66.27 ppm **C1+C1'**; δ = 68.17 ppm **C6+C6'**; δ = 69.74- 71.48 ppm **C1-C5** und **C1'-C5'**; δ = 71.95 ppm **C8+C8'**; δ = 167.47 ppm **C9+C9'**; δ = 173.72 ppm **C7+C7'**.

ESI- Massenspektrum:

berechnet: 524.2661Da [M-2Na]²⁻, gefunden: 524.2662Da [M-2Na]²⁻.

5.3.6.16 Synthese von Natrium (11*R*,12*S*)-10,13-dioxo-11,12-bis(stearoyloxy)-3,6,9,14,17,20-hexaoxadocosane-1,22-diyl-disulfat (65).

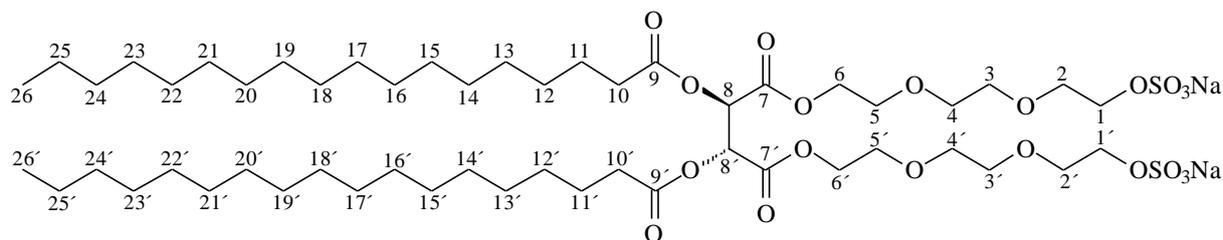
Nach AAV 9 wurden 1g (1.38mmol) **91**, 40ml Dioxan und 817mg (5.53mmol) Pyridin-Schwefeltrioxid Komplex 52% umgesetzt.

Das Produkt wurde über Trockenchromatographie isoliert (Gradienten Chromatographie: Ethylacetat + 5% Ethanol).

Ausbeute: 700mg weißes Feststoff (52 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 48- 49°C

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol (30/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.34.



¹H-NMR (400,13 MHz, CD₃OD):

$\delta = 0.97$ ppm, t (6H), an **C26+C26'**; $\delta = 1.36$ ppm, m (56H), an **C12-C25** und **C12'-C25'**; $\delta = 1.70$ ppm, m (4H), an **C11+C11'**; $\delta = 2.48$ ppm, m (4H), an **C10+C10'**; $\delta = 3.72, 3.79$ ppm, m (16H), an **C2-C5** und **C2'-C5'**; $\delta = 4.19$ ppm, m (4H), an **C6+C6'**; $\delta = 4.37$ ppm, m (4H), an **C1+C1'**; $\delta = 5.81$ ppm, s (2H), an **C8+C8'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (MHz, CD₃OD):

$\delta = 14.22$ ppm **C26+C26'**; $\delta = 23.50$ ppm **C25+C25'**; $\delta = 25.77$ ppm **C11+C11'**; $\delta = 29.94-32.87$ ppm **C12-C24** und **C12'-C24'**; $\delta = 34.50$ ppm **C10+C10'**; $\delta = 64.95$ ppm **C1+C1'**; $\delta = 66.25$ ppm **C6+C6'**; $\delta = 68.11- 71.44$ ppm **C1-C5** und **C1'-C5'**; $\delta = 71.95$ ppm **C8+C8'**; $\delta = 167.48$ ppm **C9+C9'**; $\delta = 173.69$ ppm **C7+C7'**.

ESI- Massenspektrum:

berechnet: 552.2974Da [M-2Na]²⁻, gefunden: 552.2974Da [M-2Na]²⁻.

5.3.7 Synthese von kationischen Tensiden auf Basis von Weinsäure

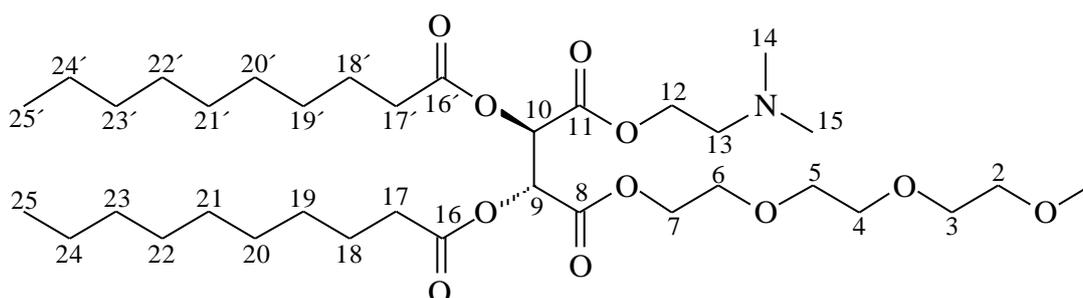
5.3.7.1 Synthese von (2*R*,3*S*)-1-(2-(Dimethylamino)ethyl)-4-(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethyl) 2,3-bis(decanoyloxy)bernsteinsäureester (66).

Nach AAV 10 wurden 2g (3.3mmol) **47**, 100ml Chloroform, katalytischen Mengen DMF und 312µl (3.64mmol) Oxalylchlorid zugegeben. Danach wurden 294µl (3.64mmol) Pyridin und 364µl (3.64mmol) Dimethylaminoethanol zugegeben.

Das so erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch isoliert (Ethylacetat/Ethanol/Triethylamin 20:1:0.2).

Ausbeute: 1.7g farbloses Öl (76 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol/Triethylamin (20/1/0.2); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.31.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.84 ppm, t (6H), an **C25+C25'**; δ = 1.23 ppm, m (24H), an **C19-C24** und **C19'-C24'**; δ = 1.60 ppm, m (4H), an **C18+C18'**; δ = 2.21 ppm, s (6H), an **C14+C15**; δ = 2.36 ppm, m (4H), an **C17+C17'**; δ = 2.50 ppm, m (2H), an **C13**; δ = 3.34 ppm, s (3H), an **C1**; δ = 3.51 ppm, m (2H), an **C2**; δ = 3.60- 3.65 ppm, m (8H), an **C3-C6**; δ = 4.22 ppm, m (2H), an **C7**; δ = 4.26 ppm, m (2H), an **C12**; δ = 5.70 ppm, s (2H), an **C9+C10**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CDCl₃):

δ = 13.92 ppm **C25+C25'**; δ = 22.49 ppm **C24+C24'**; δ = 24.59 ppm **C18+C18'**; δ = 28.84 - 31.69 ppm **C19-C23** und **C19'-C23'**; δ = 33.50 ppm **C17+C17'**; δ = 45.48 ppm **C14+C15**; δ = 57.27 ppm **C13**; δ = 58.83 ppm **C1**; δ = 64.85 ppm **C12**; δ = 63.66, 68.50, 70.45 und 71.79 ppm **C2-C6**; δ = 70.38 ppm **C9+C10**; δ = 165.73, 165.75 ppm **C16+C16'**; δ = 172.17, 172.19 ppm **C8+C11**.

ESI⁺- Massenspektrum:

berechnet: 698.4450Da [M+Na]⁺, gefunden: 698.4457Da [M+Na]⁺.

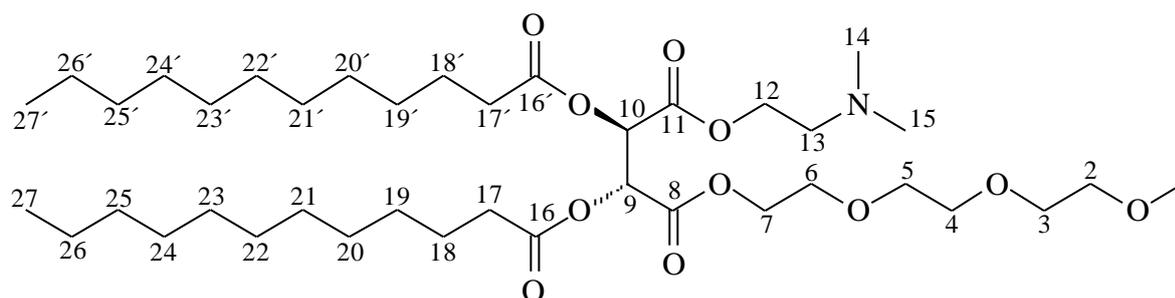
5.3.7.2 Synthese von (2*R*,3*S*)-1-(2-(Dimethylamino)ethyl)-4-(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis(dodecanoyloxy)bernsteinsäureester (67).

Nach AAV 10 wurden 2g (3.03mmol) **48**, 100ml Chloroform, katalytischen Mengen DMF und 285µl (3.33mmol) Oxalylchlorid umgesetzt. Danach wurden 269µl (3.33mmol) Pyridin und 333µl (3.33mmol) Dimethylaminoethanol zugegeben.

Das so erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch isoliert (Ethylacetat/Ethanol/Triethylamin 20:1:0.2).

Ausbeute: 1.9g farbloses Öl (85 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol/Triethylamin (20/1/0.2); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.32.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.86 ppm, t (6H), an **C27+C27'**; δ = 1.24 ppm, m (32H), an **C19-C26** und **C19'-C26'**; δ = 1.62 ppm, m (4H), an **C18+C18'**; δ = 2.23 ppm, s (6H), an **C14+C15**; δ = 2.38 ppm, m (4H), an **C17+C17'**; δ = 2.53 ppm, m (2H), an **C13**; δ = 3.36 ppm, s (3H), an **C1**; δ = 3.53 ppm, m (2H), an **C2**; δ = 3.62- 3.67 ppm, m (8H), an **C3-C6**; δ = 4.24 ppm, m (2H), an **C7**; δ = 4.28 ppm, m (2H), an **C12**; δ = 5.72 ppm, s (2H), an **C9+C10**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CDCl₃):

δ = 13.99 ppm **C27+C27'**; δ = 22.56 ppm **C26+C26'**; δ = 24.64 ppm **C18+C18'**; δ = 28.91-31.79 ppm **C19-C25** und **C19'-C25'**; δ = 33.55 ppm **C17+17'**; δ = 45.51 ppm **C14+C15**; δ = 57.30 ppm **C13**; δ = 58.90 ppm **C1**; δ = 64.90 ppm **C12**; δ = 63.70, 68.55, 70.51 und 71.84 ppm

C2-C6; $\delta = 70.43$ ppm **C9+C10**; $\delta = 165.78, 165.80$ ppm **C16+C16'**; $\delta = 172.24, 172.27$ ppm **C8+C11**.

ESI⁺- Massenspektrum:

berechnet: 754.5076Da [M+Na]⁺, gefunden: 754.5048Da [M+Na]⁺.

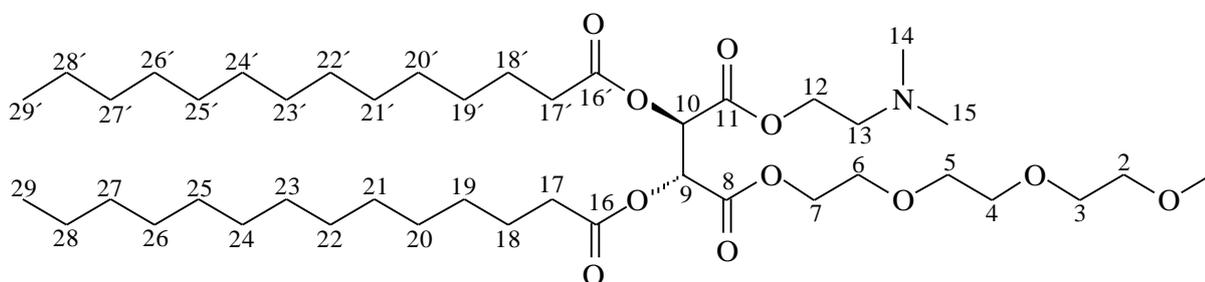
5.3.7.3 Synthese von (2R,3S)-1-(2-(Dimethylamino)ethyl)-4-(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis(tetradecanoyloxy)bernsteinsäureester (68).

Nach AAV 10 wurden 2g (2.79mmol) **49**, 100ml Chloroform, katalytischen Mengen DMF und 263 μ l (3.07mmol) Oxalylchlorid umgesetzt. Danach wurden 248 μ l (3.07mmol) Pyridin und 307 μ l (3.07mmol) Dimethylaminoethanol zugegeben.

Das so erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch isoliert (Ethylacetat/Ethanol/Triethylamin 20:1:0.2).

Ausbeute: 1.8g farbloses Öl (83 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol/Triethylamin (20/1/0.2); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.33.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

$\delta = 0.87$ ppm, t (6H), an **C29+C29'**; $\delta = 1.25$ ppm, m (40H), an **C19-C28** und **C19'-C28'**; $\delta = 1.62$ ppm, m (4H), an **C18+C18'**; $\delta = 2.24$ ppm, s (6H), an **C14+C15**; $\delta = 2.39$ ppm, m (4H, an **C17+C17'**); $\delta = 2.53$ ppm, m (2H), an **C13**; $\delta = 3.37$ ppm, s (3H), an **C1**; $\delta = 3.54$ ppm, m (2H), an **C2**; $\delta = 3.62- 3.67$ ppm, m (8H), an **C3-C6**; $\delta = 4.23$ ppm, m (2H), an **C7**; $\delta = 4.29$ ppm, m (2H), an **C12**; $\delta = 5.72$ ppm, s (2H), an **C9+C10**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CDCl₃):

$\delta = 14.00$ ppm **C29+C29'**; $\delta = 22.58$ ppm **C28+C28'**; $\delta = 24.66$ ppm **C18+C18'**; $\delta = 28.93- 31.82$ ppm **C19-C27** und **C19'-C27'**; $\delta = 33.57$ ppm **C17+C17'**; $\delta = 45.54$ ppm **C14+C15**; $\delta =$

57.33 ppm **C13**; $\delta = 58.90$ ppm **C1**; $\delta = 64.91$ ppm **C12**; $\delta = 63.73, 68.56, 70.52$ und 71.85 ppm **C2-C6**; $\delta = 70.44$ ppm **C9+C10**; $\delta = 165.79, 165.81$ ppm **C16+C16'**; $\delta = 172.25, 172.28$ ppm **C8+C11**.

ESI⁺ - Massenspektrum:

berechnet: 810.5702Da [M+Na]⁺, gefunden: 810.5732Da [M+Na]⁺.

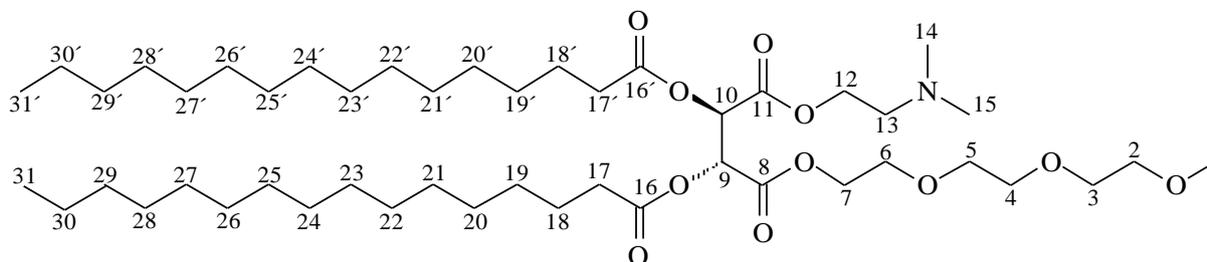
5.3.7.4 Synthese von (2R,3S)-1-(2-(Dimethylamino)ethyl)-4-(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis(palmitoyloxy)bernsteinsäureester (69).

Nach AAV 10 wurden 2g (2.59mmol) **50**, 100ml Chloroform, katalytischen Mengen DMF und 244 μ l (2.85mmol) Oxalylchlorid umgesetzt. Danach wurden 230 μ l (2.85mmol) Pyridin und 285 μ l (2.85mmol) Dimethylaminoethanol zugegeben.

Das so erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch isoliert (Ethylacetat/Ethanol/Triethylamin 20:1:0.2).

Ausbeute: 1.9g farbloses Öl (88 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol/Triethylamin (20/1/0.2); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.36.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

$\delta = 0.86$ ppm, t (6H), an **C31+C31'**; $\delta = 1.23$ ppm, m (48H), an **C19-C30** und **C19'-C30'**; $\delta = 1.61$ ppm, m (4H), an **C18+C18'**; $\delta = 2.22$ ppm, s (6H), an **C14+C15**; $\delta = 2.37$ ppm, m (4H), an **C17+C17'**; $\delta = 2.51$ ppm, m (2H), an **C13**; $\delta = 3.35$ ppm, s (3H), an **C1**; $\delta = 3.52$ ppm, m (2H), an **C2**; $\delta = 3.61- 3.66$ ppm, m (8H), an **C3-C6**; $\delta = 4.22$ ppm, m (2H), an **C7**; $\delta = 4.27$ ppm, m (2H), an **C12**; $\delta = 5.71$ ppm, s (2H), an **C9+C10**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CDCl₃):

$\delta = 13.97$ ppm **C31+C31'**; $\delta = 22.55$ ppm **C30+C30'**; $\delta = 24.62$ ppm **C18+C18'**; $\delta = 28.89- 31.79$ ppm **C19-C29** und **C19'-C29'**; $\delta = 33.52$ ppm **C17+C17'**; $\delta = 45.50$ ppm **C14+C15**; $\delta =$

57.30 ppm **C13**; $\delta = 58.85$ ppm **C1**; $\delta = 64.87$ ppm **C12**; $\delta = 63.67, 68.53, 70.48$ und 71.82 ppm **C2-C6**; $\delta = 70.40$ ppm **C9+C10**; $\delta = 165.75, 165.77$ ppm **C16+C16'**; $\delta = 172.18, 172.21$ ppm **C8+C11**.

ESI⁺- Massenspektrum:

berechnet: 866.6328Da [M+Na]⁺, gefunden: 866.6320Da [M+Na]⁺.

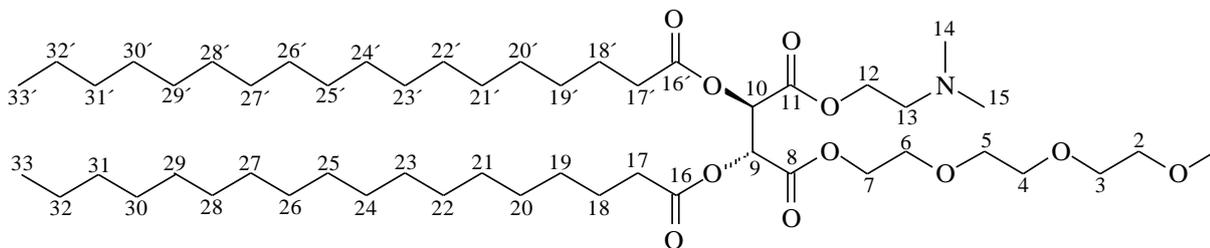
5.3.7.5 Synthese von (2*R*,3*S*)-1-(2-(Dimethylamino)ethyl)-4-(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-2,3-bis(stearoyloxy)bernsteinsäureester (70).

Nach AAV 10 wurden 2g (2.41mmol) **51**, 100ml Chloroform, katalytischen Mengen DMF und 228 μ l (2.65mmol) Oxalylchlorid umgesetzt. Danach wurden 214 μ l (2.65mmol) Pyridin und 266 μ l (2.65mmol) Dimethylaminoethanol zugegeben.

Das so erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch isoliert (Ethylacetat/Ethanol/Triethylamin 20:1:0.2).

Ausbeute: 1.5g grauer Wachs (69 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol/Triethylamin (20/1/0.2); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.37.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

$\delta = 0.86$ ppm, t (6H), an **C33+C33'**; $\delta = 1.24$ ppm, m (56H), an **C19-C32** und **C19'-C32'**; $\delta = 1.62$ ppm, m (4H), an **C18+C18'**; $\delta = 2.23$ ppm, s (6H), an **C14+C15**; $\delta = 2.36$ ppm, m (4H), an **C17+C17'**; $\delta = 2.53$ ppm, m (2H), an **C13**; $\delta = 3.36$ ppm, s (3H), an **C1**; $\delta = 3.53$ ppm, m (2H), an **C2**; $\delta = 3.62- 3.67$ ppm, m (8H), an **C3-C6**; $\delta = 4.23$ ppm, m (2H), an **C7**; $\delta = 4.28$ ppm, m (2H), an **C12**; $\delta = 5.72$ ppm, s (2H), an **C9+C10**.

^{13}C -NMR; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (100,625 MHz, CDCl_3):

$\delta = 13.99$ ppm **C33+C33'**; $\delta = 22.58$ ppm **C32+C32'**; $\delta = 24.65$ ppm **C18+C18'**; $\delta = 28.92$ -
31.82 ppm **C19-C31** und **C19'-C31'**; $\delta = 33.55$ ppm **C17+17'**; $\delta = 45.53$ ppm **C14+15**; ; $\delta =$
57.33 ppm **C13**; $\delta = 58.88$ ppm **C1**; $\delta = 64.90$ ppm **C12**; $\delta = 63.70, 68.56, 70.50$ und 71.84 ppm
C2-C6; $\delta = 70.43$ ppm **C9+C10**; $\delta = 165.78, 165.80$ ppm **C16+C16'**; $\delta = 172.22, 172.24$ ppm
C8+C11.

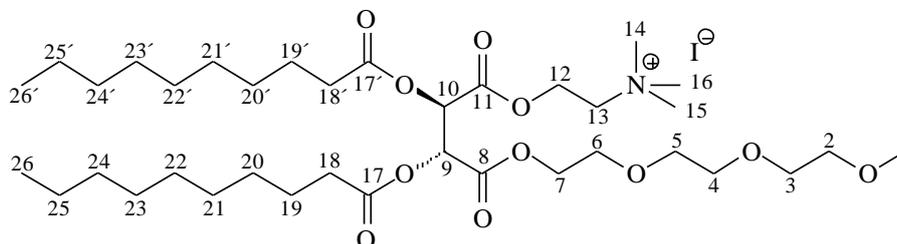
ESI⁺- Massenspektrum:

berechnet: 900.7134Da $[\text{M}+\text{H}]^+$, gefunden: 900.7136Da $[\text{M}+\text{H}]^+$.

5.3.7.6 Synthese von (13*S*,14*R*)-13,14-Bis(Decanoyloxy)-*N,N,N*-trimethyl-12,15-dioxo-2,5,8,11,16-pentaoxaoctadecan-18-aminium-iodid (71).

Nach AAV 11 wurden 1g (1.48mmol) **97** in 6ml Ethanol gelöst und mit 185 μl (2.96mmol) Methyljodid im Mikrowellenreaktor zur Reaktion gebracht.

Ausbeute: hell gelbes Öl (quant.)



^1H -NMR (400,13 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.84$ ppm, t (6H), an **C26+C26'**; $\delta = 1.23$ ppm, m (24H), an **C20-C25** und **C20'-C25'**; $\delta =$
1.57 ppm, m (4H), an **C18+C18'**; $\delta = 2.38$ ppm, m (4H), an **C17+C17'**; $\delta = 3.33$ ppm, s (9H), an
C13+C14+C15; $\delta = 3.51$ ppm, s (3H), an **C1**; $\delta = 3.59, 3.66$ ppm, m (10H), an **C2-C5**; $\delta = 4.11$
ppm, m (2H), an **C13**; $\delta = 4.28$ ppm, m (2H), an **C12**; $\delta = 4.60, 4.70$ ppm, m (2H), an **C7**; $\delta =$
5.53, 5.65 ppm, (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 3.04\text{Hz}$) und (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 3.04\text{Hz}$) an **C10+C9**.

^{13}C -NMR; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (100,625 MHz, CDCl_3):

$\delta = 13.88$ ppm **C26+C26'**; $\delta = 22.44$ ppm **C25+C25'**; $\delta = 24.52$ ppm **C19+C19'**; $\delta = 28.79$ -
31.64 ppm **C20-C24** und **C20'-C24'**; $\delta = 33.41, 33.57$ ppm **C18+C18'**; $\delta = 54.55$ ppm

C14+C15+C16; $\delta = 58.78$ ppm **C1**; $\delta = 59.29, 68.36, 70.28, 70.35$ und 71.70 ppm **C2-C6**; $\delta = 64.63$ ppm **C13**; $\delta = 65.14$ ppm **C12**; $\delta = 69.62, 70.60$ ppm **C9+C10**; $\delta = 165.43, 165.46$ ppm **C17+C17'**; $\delta = 172.50, 172.58$ ppm **C8+C11**.

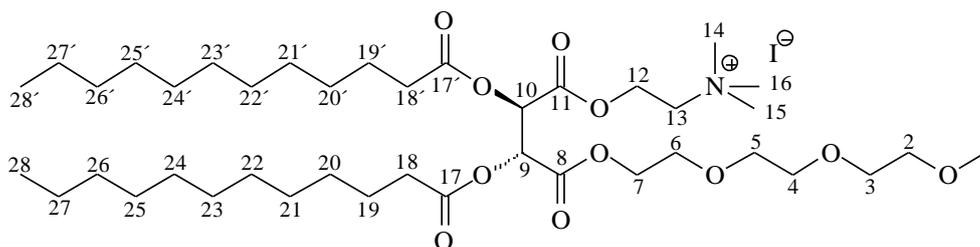
ESI⁺- Massenspektrum:

berechnet: 690.4787Da [M-I]⁺, gefunden: 690.4771Da [M-I]⁺.

5.3.7.7 Synthese von (13*S*,14*R*)-13,14-Bis(dodecanoyloxy)-*N,N,N*-trimethyl-12,15-dioxo-2,5,8,11,16-pentaoxaoctadecan-18-aminium-iodid (72).

Nach AAV 11 wurden 1g (1.37mmol) **98** in 6ml Ethanol gelöst und mit 171 μ l (2.73mmol) Methyliodid im Mikrowellenreaktor zur Reaktion gebracht.

Ausbeute: hell gelbes Öl (quant.)



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

$\delta = 0.81$ ppm, t (6H), an **C28+C28'**; $\delta = 1.20$ ppm, m (32H), an **C20-C27** und **C20'-C27'**; $\delta = 1.55$ ppm, m (4H), an **C19+C19'**; $\delta = 2.35$ ppm, m (4H), an **C18+C18'**; $\delta = 3.31$ ppm, s (3H) an **C1**; $\delta = 3.48$ ppm, s (9H), an **C14+C15+C16**; $\delta = 3.57, 3.63$ ppm, m (10H), an **C2-C6**; $\delta = 4.08$ ppm, m (2H), an **C13**; $\delta = 4.26$ ppm, m (2H), an **C12**; $\delta = 4.57- 4.68$ ppm, m (2H), an **C7**; $\delta = 5.52, 5.63$ ppm, (d, 1H, ³J_(HH) = 3.04Hz) und (d, 1H, ³J_(HH) = 3.04Hz) an **C10+C9**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CDCl₃):

$\delta = 13.94$ ppm **C28+C28'**; $\delta = 22.51$ ppm **C27+C27'**; $\delta = 24.60$ ppm **C19+C19'**; $\delta = 28.83-31.74$ **C20-C26** und **C20'-C26'**; $\delta = 33.46, 33.62$ ppm **C18+C18'**; $\delta = 54.60$ ppm **C14+C15+C16**; $\delta = 58.82$ ppm **C1**; $\delta = 59.31, 68.40, 70.34, 70.40$ und 71.74 ppm **C2-C6**; $\delta = 64.68$ ppm **C13**; $\delta = 65.20$ ppm **C12**; $\delta = 69.65, 70.65$ ppm **C9+C10**; $\delta = 165.47, 165.49$ ppm **C17+C17'**; $\delta = 172.55, 172.62$ ppm **C8+C11**.

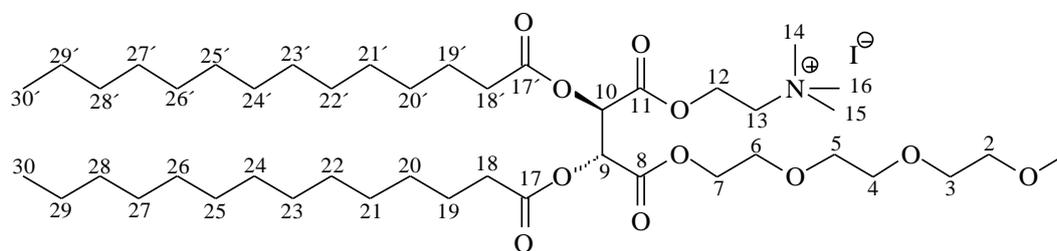
ESI⁺- Massenspektrum:

berechnet: 746.5413Da [M-I]⁺, gefunden: 746.5405Da [M-I]⁺.

5.3.7.8 Synthese von (13*S*,14*R*)-N,N,N-Trimethyl-12,15-dioxo-13,14-bis(tetradecanoyloxy)-2,5,8,11,16-pentaoxaoctadecan-18-aminium-iodid (73).

Nach AAV 11 wurden 1g (1.27mmol) **99** in 6ml Ethanol gelöst und mit 159µl (2.54mmol) Methyljodid im Mikrowellenreaktor zur Reaktion gebracht.

Ausbeute: hell gelbes Öl (quant.)



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.85 ppm, t (6H), an **C30+C30'**; δ = 1.23 ppm, m (40), an **C20-C29** und **C20'-C29'**; δ = 1.59 ppm, m (4H), an **C19+C19'**; δ = 2.38 ppm, m (4H), an **C18+C18'**; δ = 3.35 ppm, s (3H) an **C1**; δ = 3.53 ppm, s (9H), an **C14+C15+C16**; δ = 3.60, 3.68 ppm, m (10H), an **C2-C6**; δ = 4.13 ppm, m (2H), an **C13**; δ = 4.29 ppm, m (2H), an **C12**; δ = 4.61- 4.70 ppm, m (2H), an **C7**; δ = 5.54, 5.66 ppm, (d, 1H, *J* = 3.04Hz) und (d, 1H, *J* = 3.04Hz) an **C10+C9**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CDCl₃):

δ = 13.93 ppm **C30+C30'**; δ = 22.50 ppm **C29+C29'**; δ = 24.60 ppm **C19+C19'**; δ = 28.83-31.74 ppm **C20-C28** und **C20'-C28'**; δ = 33.45, 33.62 ppm **C18+C18'**; δ = 54.59 ppm **C14+C15+C16**; δ = 58.82 ppm **C1**; δ = 59.30, 68.40, 70.33, 70.40 und 71.73 ppm **C2-C6**; δ = 64.66 ppm **C13**; δ = 65.19 ppm **C12**; δ = 69.64, 70.64 ppm **C9+C10**; δ = 165.46, 165.48 ppm **C17+C17'**; δ = 172.53, 172.61 ppm **C8+C11**.

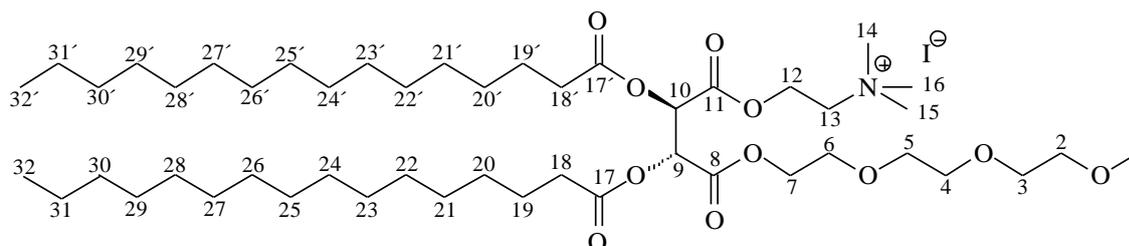
ESI⁺- Massenspektrum:

berechnet: 802.6039Da [M-I]⁺, gefunden: 802.6038Da [M-I]⁺.

5.3.7.9 Synthese von (13*S*,14*R*)-*N,N,N*-Trimethyl-12,15-dioxo-13,14-bis(palmitoyloxy)-2,5,8,11,16-pentaoxaoctadecan-18-aminium-iodid (74).

Nach AAV 11 wurden 1g (1.18mmol) **100** in 6ml Ethanol gelöst und mit 148µl (2.37mmol) Methyljodid im Mikrowellenreaktor zur Reaktion gebracht.

Ausbeute: hell gelbes Öl (quant.)



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.86 ppm, t (6H), an **C32+C32'**; δ = 1.24 ppm, m (48H), an **C20-C31** und **C20'-C31'**; δ = 1.60 ppm, m (4H), an **C19+C19'**; δ = 2.41 ppm, m (4H), an **C18+C18'**; δ = 3.36 ppm, s (3H), an **C1**; δ = 3.54 ppm, s (9H), an **C14+C15+C16**; δ = 3.62, 3.68 ppm, m (10H), an **C2+C6**; δ = 4.14 ppm, m (2H) an **C13**; δ = 4.31 ppm, m (2H), an **C12**; δ = 4.62- 4.72 ppm, m (2H), an **C7**; δ = 5.54, 5.67 ppm, (d, 1H, *J* = 3.03Hz) und (d, 1H, *J* = 3.03Hz) an **C10+C9**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CDCl₃):

δ = 13.97 ppm **C30+C30'**; δ = 22.55 ppm **C29+C29'**; δ = 24.61, 24.64 ppm **C19+C19'**; δ = 28.8831.79 ppm **C20-C28** und **C20'-C28'**; δ = 33.50, 33.66 ppm **C18+C18'**; δ = 54.63 ppm **C14+C15+C16**; δ = 58.86 ppm **C1**; δ = 59.32, 68.44, 70.37, 70.45 und 71.78 ppm **C2-C6**; δ = 64.71 ppm **C13**; δ = 65.23 ppm **C12**; δ = 69.67, 70.69 ppm **C9+C10**; δ = 165.51 ppm **C17+C17'**; δ = 172.57, 172.65 ppm **C8+C11**.

ESI⁺- Massenspektrum:

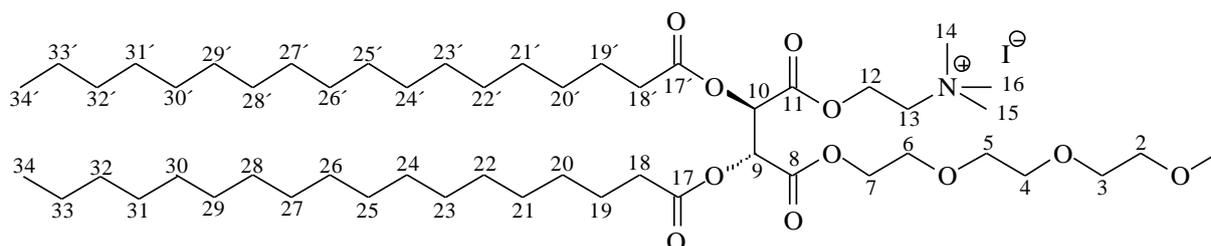
berechnet: 858.6665Da [M-I]⁺, gefunden: 858.6624Da [M-I]⁺.

5.3.7.10 Synthese von (13*S*,14*R*)-*N,N,N*-Trimethyl-12,15-dioxo-13,14-bis(stearoyloxy)-2,5,8,11,16-pentaoxaoctadecan-18-aminium-iodid (75).

Nach AAV 11 wurden 1g (1.11mmol) **101** in 6ml Ethanol gelöst und mit 139µl (2.22mmol) Methyljodid im Mikrowellenreaktor zur Reaktion gebracht.

Ausbeute: weißer Feststoff (quant.)

Schmelzpunkt: 43- 44°C



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

$\delta = 0.88$ ppm, t (6H), an **C34+C34'**; $\delta = 1.26$ ppm, m (56H), an **C20-C33** und **C20'-C33'**; $\delta = 1.62$ ppm, m (4H), an **C19+C19'**; $\delta = 2.42$ ppm, m (4H), an **C18+C18'**; $\delta = 3.38$ ppm, s (3H) an **C1**; $\delta = 3.55$ ppm, s (9H), an **C14+C15+C16**; $\delta = 3.64, 3.71$ ppm, m (10H), an **C2-C6**; $\delta = 4.16$ ppm, m (2H), an **C13**; $\delta = 4.33$ ppm, m (2H), an **C12**; $\delta = 4.64- 4.75$ ppm, m (2H), an **C7**; $\delta = 5.56, 5.69$ ppm, (d, 1H, $^3J_{(HH)} = 3.39\text{Hz}$) und (d, 1H, $^3J_{(HH)} = 3.39\text{Hz}$), an **C10+C9**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CDCl₃):

$\delta = 14.02$ ppm **C34+C34'**; $\delta = 22.60$ ppm **C33+C33'**; $\delta = 24.66, 24.69$ ppm **C19+C19'**; $\delta = 28.9431.84$ ppm **C20-C32** und **C20'-C32'**; $\delta = 33.55, 33.71$ ppm **C18+C18'**; $\delta = 54.71$ ppm **C14+C15+C16**; $\delta = 58.91$ ppm **C1**; $\delta = 59.36, 68.50, 70.44, 70.49$ und 71.83 ppm **C2-C6**; $\delta = 64.77$ ppm **C13**; $\delta = 65.29$ ppm **C12**; $\delta = 69.72, 70.76$ ppm **C9+C10**; $\delta = 165.55$ ppm **C17+C17'**; $\delta = 172.66, 172.72$ ppm **C8+C11**.

ESI⁺- Massenspektrum:

berechnet: 914.7291Da [M-I]⁺, gefunden: 914.7293Da [M-I]⁺.

5.3.8 Synthese von Kombinationsprodukten aus *O*-acylierten Äpfelsäureanhydriden und Alkyldiaminen

5.3.8.1 Synthese von (*S*)-4-(2-((*S*)-3-Carboxy-2-(dodecanoyloxy)propanamido)ethylamino)-3-(dodecanoyloxy)-4-oxobutansäure (76).

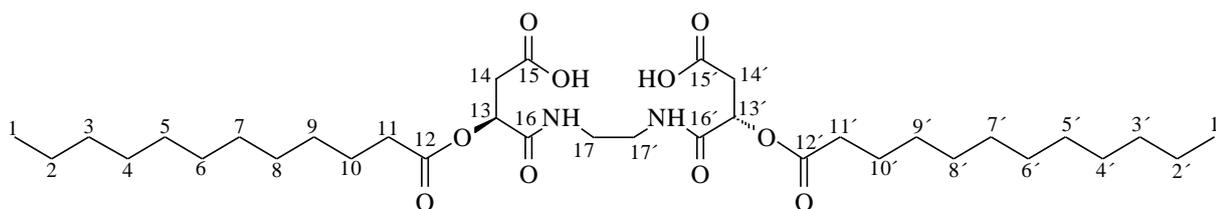
Nach AAV 12 wurden 5g (16.8mmol) *O*-Lauroyläpfelsäureanhydrid in 60ml THF (abs.) gelöst und mit 560 μ l (8.4mmol) Ethylendiamin umgesetzt.

Der so erhaltene Feststoff wurde über Kieselgel chromatographiert (Ethylacetat/Ethanol/Essigsäure 80:10:1) und an der Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.1g farbloser Feststoff (55.4% d. Th.)

Schmelzpunkt: 69- 70 °C

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol/Essigsäure (80/10/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.34.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.87 ppm, t (6H), an **C1+C1'**; δ = 1.25 ppm, m (32H), an **C2-C9** und **C2'-C9'**; δ = 1.61 ppm, m (4H), an **C10+C10'**; δ = 2.40 ppm, t (4H), an **C11+C11'**; δ = 2.93 ppm, m (4H), an **C14+C14'**; δ = 3.39 ppm, m (4H), an **C17+C17'**; δ = 5.34 ppm, t (2H), an **C13+C13'**; δ = 9.78 ppm, m (2H), an **C15+C15'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CD₃OD):

δ = 14,04 ppm **C1+C1'**; δ = 22.64 ppm **C2+C2'**; δ = 24,65 ppm **C10+C10'**; δ = 29.12- 31.88 ppm **C3-C9** und **C3'-C9'**; δ = 33,89 ppm **C11+C11'**; δ = 36.37 ppm **C14+C14'**; δ = 39.19 ppm **C17+C17'**; δ = 69,44 ppm **C13+C13'**; δ = 170.75 ppm **C15+C15'**; δ = 172,80 ppm **C12+C12'**; δ = 14,04 ppm **C16+C16'**.

ESI- Massenspektrum:

berechnet: 655.4175Da [M-H]⁻, gefunden: 655.4166Da [M-H]⁻.

5.3.8.2 Synthese von (S)-4-(3-((S)-3-carboxy-2-(dodecanoyloxy)propanamido)propylamino)-3-(dodecanoyloxy)-4-oxobutansäure (77).

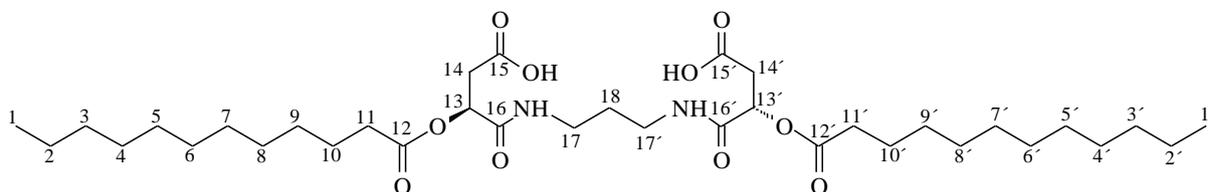
Nach AAV 12 wurden 7g (23.5mmol) *O*-Lauroyläpfelsäureanhydrid in 60ml THF (abs.) gelöst und mit 984 μ l (11.7mmol) 1,3-Diaminopropan umgesetzt.

Der so erhaltene Feststoff wurde über Kieselgel chromatographiert (Ethylacetat/Ethanol/Essigsäure 80:10:1) und an der Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 4.0g farbloser Feststoff (50% d. Th.)

Schmelzpunkt: 86- 87°C

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol/Essigsäure (80/10/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.37.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.87 ppm, t (6H), an **C1+C1'**; δ = 1.25 ppm, m (32H), an **C2-C9** und **C2'-C9'**; δ = 1.61 ppm, m (6H), an **C10+C10'+C18**; δ = 2.40 ppm, t (4H), an **C11+C11'**; δ = 2.93 ppm, m (4H), an **C14+C14'**; δ = 3.39 ppm, m (4H), an **C17+C17'**; δ = 5.34 ppm, t (2H), an **C13+C13'**; δ = 9.78 ppm, m (2H), an **C15+C15'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CDCl₃):

δ = 14.04 ppm **C1+C1'**; δ = 22.64 ppm **C2+C2'**; δ = 24.64 ppm **C10+C10'+C8**; δ = 29.12-31.88 ppm **C3-C9** und **C3'+C9'**; δ = 33.89 ppm **C11+C11'**; δ = 36.37 ppm **C14+C14'**; δ = 39.19 ppm **C17+C17'**; δ = 69.44 ppm **C13+C13'**; δ = 170.75 ppm **C15+C15'**; δ = 172.80 ppm **C12+C12'**; δ = 174.04 ppm **C16+C16'**.

ESI⁺- Massenspektrum:

berechnet: 671.4477Da [M+H]⁺, gefunden: 671.4535Da [M+H]⁺.

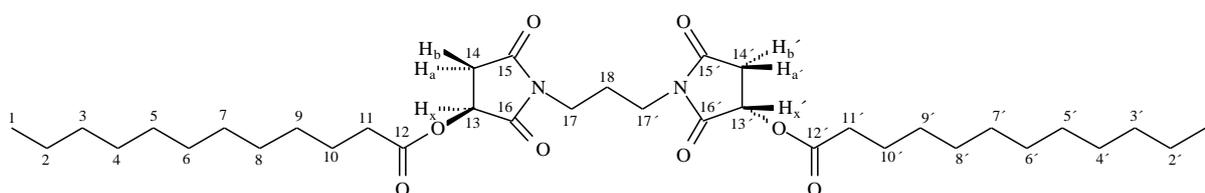
5.3.8.3 Synthese von (S)-1-(3-((S)-3-(dodecanoyloxy)-2,5-dioxopyrrolidin-1-yl)propyl)-2,5-dioxopyrrolidin-3-yl-dodecanoat (78).

Nach AAV 14 wurden 4g (5.96mmol) **37** in 60ml THF (abs.) gelöst und mit 1.73ml (23.85mmol) Thionylchlorid umgesetzt.

Ausbeute: 3.4g farbloser Feststoff (91% d. Th.)

Schmelzpunkt: 73- 74 °C

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan (2/3); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.34.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.88 ppm, t (6H), an **C1+C1'**; δ = 1.26 ppm, m (32H), an **C2-C9** und **C2'-C9'**; δ = 1.64 ppm, m (4H), an **C10+C10'**; δ = 2.00 ppm, m (2H), an **C18**; δ = 2.40 ppm, m (4H), an **C11+C11'**; δ = 2.64 ppm, dd (H_a und H_a'), an **C14C14'**; δ = 3.14 ppm, m (H_b und H_b'), an **C14+C14'**; δ = 3.55 ppm, t (4H), an **C17+C17'**; δ = 5.41 ppm, dd (H_x und H_x'), an **C13+C13'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CDCl₃):

δ = 14.02 ppm **C1+C1'**; δ = 22.60 ppm **C2+C2'**; δ = 24.62 ppm **C10+C10'**; δ = 25.20 ppm **C18**; δ = 28.93- 31.82 ppm **C3-C9** und **C3'-C9'**; δ = 33.67 ppm **C11+C11'**; δ = 35.66 ppm **C14+C14'**; δ = 36.16 ppm **C17+C17'**; δ = 67.32 ppm **C13+C13'**; δ = 172.64 ppm **C12+C12'**; δ = 173.27 ppm **C15+C15'**; δ = 173.59 ppm **C16+C16'**.

ESI⁺- Massenspektrum:

berechnet: 652.4531Da [M+NH₄]⁺, gefunden: 652.4599Da [M+NH₄]⁺.

5.3.8.4 Synthese von (S)-4-(3-((S)-3-carboxy-2-(palmitoyloxy)propanamido)propylamino)-4-oxo-3-(palmitoyloxy)butansäure (79).

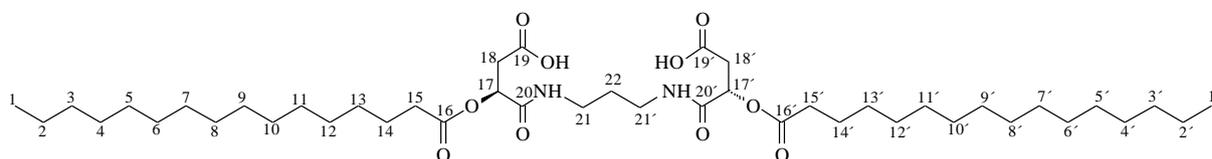
Nach AAV 12 wurden 3g (8.5mmol) *O*-Palmitoyl-Äpfelsäureanhydrid in 25ml THF (abs.) gelöst und mit 355µl (4.3mmol) 1,3-Diaminopropan umgesetzt.

Der so erhaltene Feststoff wurde über Kieselgel chromatographiert (Ethylacetat/Essigsäure 40:1) und an der Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.6g farbloser Feststoff (47% d. Th.)

Schmelzpunkt: 97- 99°C

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Essigsäure (40/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.34.



¹H-NMR (400,13 MHz, CD₃OD):

δ = 0.92 ppm, t (6H), an **C1+C1'**; δ = 1.31 ppm, m (40H), an **C2-C13** und **C2'-C13'**; δ = 1.65 ppm, m (6H), an **C14+C14'+C22**; δ = 2.45 ppm, t (4H), an **C15+C15'**; δ = 2.84 ppm, m (4H), an **C18+C18'**; δ = 3.25 ppm, m (4H), an **C21+C21'**; δ = 5.37 ppm, t (2H), an **C17+C17'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CD₃OD):

δ = 14.31 ppm **C1+C1'**; δ = 23.62 ppm **C2+C2'**; δ = 25.80 ppm **C14+C14'+C22**; δ = 30.00-32.99 ppm **C3-C13** und **C3'-C13'**; δ = 34.80 ppm **C15+C15'**; δ = 37.20 ppm **C21+C21'**; δ = 37.5 ppm **C18+C18'**; δ = 71.60 ppm **C17+C17'**; δ = 171.80 ppm **C19+C19'**; δ = 172.82 ppm **C16+C16'**; δ = 174.40, 174.44 ppm **C20+C20'**.

ESI⁺- Massenspektrum:

berechnet: 805.5549Da [M+Na]⁺, gefunden: 805.5577Da [M+Na]⁺.

5.3.8.5 Synthese von (S)-4-(3-((S)-3-carboxy-2-(stearoyloxy)propanamido)propylamino)-4-oxo-3-(stearoyloxy)butansäure (80).

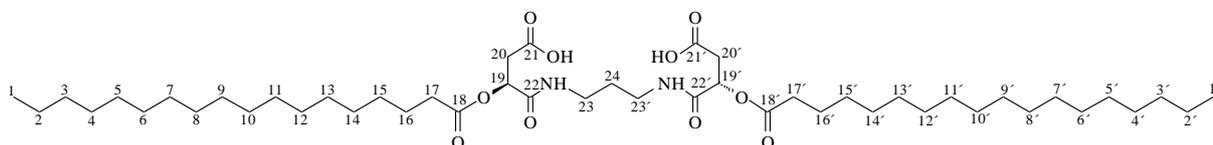
Nach AAV 12 wurden 3g (7.8mmol) *O*-Stearoyläpfelsäureanhydrid in 25ml THF (abs.) gelöst und mit 329 μ l (3.9mmol) 1,3-Diaminopropan umgesetzt.

Der so erhaltene Feststoff wurde über Kieselgel chromatographiert (Ethylacetat/Essigsäure 40:1) und an der Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.3g farbloser Feststoff (38% d. Th.)

Schmelzpunkt: 105- 107°C

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Essigsäure (40/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.35.



¹H-NMR (400,13 MHz, CD₃OD):

δ = 1.19 ppm, t (6H), an **C1+C1'**; δ = 1.59 ppm, m (44H), an **C2-C15** und **C2'-C15'**; δ = 1.93 ppm, m (6H), an **C16+C16'+C24**; δ = 2.72 ppm, t (4H), an **C17+C17'**; δ = 3.11 ppm, m (4H), an **C20+C20'**; δ = 3.53 ppm, m (4H), an **C23+C23'**; δ = 5.64 ppm, t (2H), an **C19+C19'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CD₃OD):

δ = 14.31 ppm **C1+C1'**; δ = 23.62 ppm **C2C2'**; δ = 25.81 ppm **C16+C16'+C22**; δ = 29.96-32.99 ppm **C3-C15** und **C3'-C15'**; δ = 34.80 ppm **C17+C17'**; δ = 37.22 ppm **C23+C23'**; δ = 37.68 ppm **C20+C20'**; δ = 71.68 ppm **C19+C19'**; δ = 171.86 ppm **C21+C21'**; δ = 172.98 ppm **C18+C18'**; δ = 174.46 ppm **C22+C22'**.

ESI⁺- Massenspektrum:

berechnet: 861.6175Da [M+Na]⁺, gefunden: 861.6179Da [M+Na]⁺.

5.3.8.6 Synthese von (S)-4-(4-((S)-3-Carboxy-2-(dodecanoyloxy)propanamido)butylamino)-3-(dodecanoyloxy)-4-oxobutansäure (81).

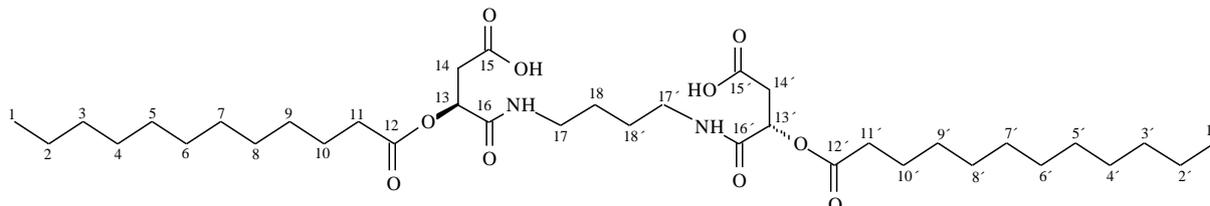
Nach AAV 12 wurden 3.0g (10.0mmol) *O*-Lauroyläpfelsäureanhydrid in 30ml THF (abs.) gelöst und mit 504 μ l (5.0mmol) 1,4-Butandiamin umgesetzt.

Der so erhaltene Feststoff wurde über Kieselgel chromatographiert (Ethylacetat/Ethanol/Essigsäure 80:10:1) und an der Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.6g farbloser Feststoff (46% d. Th.)

Schmelzpunkt: 133- 134 °C

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol/Essigsäure (80/10/1); Detektion: KMnO_4 -Lsg; R_f : 0.33.



$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$):

$\delta = 0.87$ ppm, t (6H), an **C1+C1'**; $\delta = 1.29$ ppm, m (32H), an **C2-C9** und **C2'-C9'**; $\delta = 1.51$ ppm, m (4H), an **C18+C18'**; $\delta = 1.60$ ppm, m (4H), an **C10+C10'**; $\delta = 2.03$ ppm, m (4H), an **C17+C17'**; $\delta = 2.36$ ppm, dt (4H) an **C11+C11'**; $\delta = 2.77$ ppm, dd (2H), an **C14+C14'**; $\delta = 2.85$ ppm, dd (2H), an **C14+C14'**; $\delta = 5.37$ ppm, dd (2H), an **C13+C13'**.

$^{13}\text{C-NMR}$; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (100,625 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$):

$\delta = 14.04$ ppm **C1+C1'**; $\delta = 22.64$ ppm **C2+C2'**; $\delta = 24.65$ ppm **C10+C10'**; $\delta = 29.12- 31.88$ ppm **C3-C9** und **C3'-C9'**; $\delta = 33.89$ ppm **C11+C11'**; $\delta = 36.37$ ppm **C14+C14'**; $\delta = 39.19$ ppm **C17+C17'**; $\delta = 69.44$ ppm **C13+C13'**; $\delta = 170.75$ ppm **C15+C15'**; $\delta = 172.80$ ppm **C12+C12'**; $\delta = 174.04$ ppm **C16+C16'**.

ESI- Massenspektrum:

berechnet: 683.4488Da $[\text{M-H}]^-$, gefunden: 683.4477Da $[\text{M-H}]^-$.

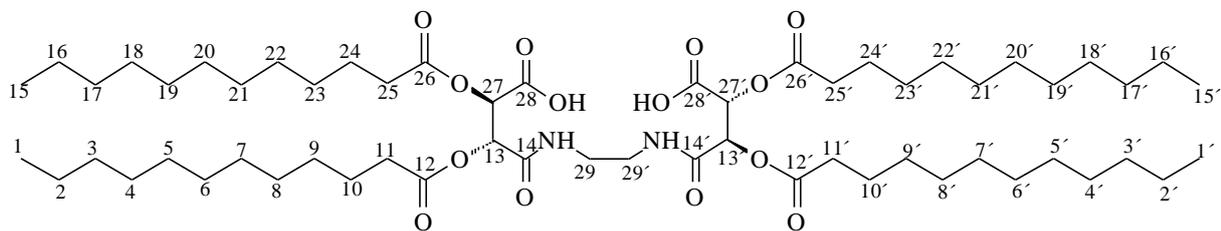
5.3.8.7 Synthese von (2R,3S)-4-(2-((2R,3S)-3-Carboxy-2,3-bis(dodecanoyloxy)-propanamido)ethylamino)-2,3-bis(dodecanoyloxy)-4-oxobutansäure (82).

Nach AAV 13 wurden 3.0g (6.0mmol) *O,O'*-Dilauroylweinsäureanhydrid in 30ml Chloroform (abs.) gelöst und mit 202 μl (3.0mmol) Ethylendiamin umgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wurde mit (2x50ml) Ethylacetat nach gewaschen.

Ausbeute: 1.7g farbloser Feststoff (54% d. Th.)

Schmelzpunkt: 106- 108°C

DC: Laufmittel: *n*-Butanol/Essigsäure/Wasser (2/1/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.34.



¹H-NMR (400,13 MHz, Pyridin-d₅):

δ = 0.81 ppm, (12H), an **C1+C15+C1'+C15'**; δ = 1.17 ppm, m (64H), (an **C2-C9, C2'-C9', C16-C23, und C16'-C23'**); δ = 1.59 ppm, m (4H), an **C24+C24'**; δ = 1.70 ppm, m (4H), an **C10+C10'**; δ = 2.44 ppm, t (4H), an **C25+C25'**; δ = 2.53 ppm, m (4H), an **C24+C24'**; δ = 3.65-3.81 ppm, m (4H), an **C29+C29'**; δ = 6.41 ppm, d (2H), (³J_(HH) = 2.55Hz) an **C27+C27'**; δ = 6.51 ppm, d (2H), (³J_(HH) = 2.54Hz) an **C13-C13'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, Pyridin-d₅):

δ = 14.26 ppm **C1+C15+C1'+C15'**; δ = 22.93 ppm **C2+C16+C2'+ C16'**; δ = 25.19, 25.36 **C10+C24+C10'+C24'**; δ = 29.29- 29.92 an **C3-C9, C17-C23, C3'-C9'** und **C17'-C23'**; δ = 34.31, 34.39 ppm **C29+C29'**; δ = 73.18 ppm **C27+C27'**; δ = 73.80 ppm **C13+C13'**; δ = 168.32 ppm **C28+C28'**; δ = 170.24 ppm **C12+C12'**; δ = 172.92, 173.07 ppm **C14+C14'**.

ESI- Massenspektrum:

berechnet: 1051.7415Da [M-H]⁻, gefunden: 1051.7461Da [M-H]⁻.

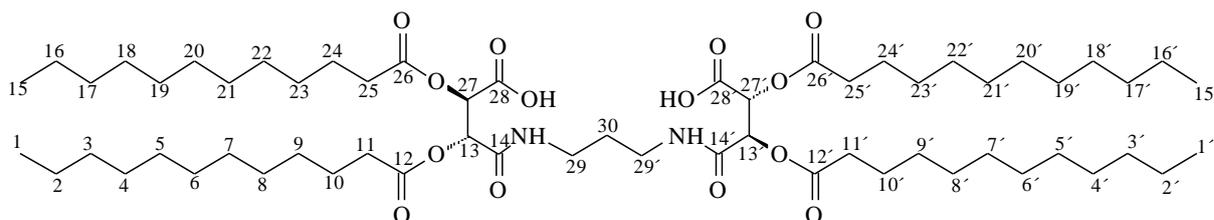
5.3.8.8 Synthese von (2*R*,3*S*)-4-(3-((2*R*,3*S*)-3-Carboxy-2,3-bis(dodecanoyloxy)-propanamido)propylamino)-2,3-bis(dodecanoyloxy)-4-oxobutansäure (83).

Nach AAV 13 wurden 3.0g (6.04mmol) *O,O'*-Dilauroylweinsäureanhydrid in 30ml Chloroform (abs.) gelöst und mit 253µl (3.02mmol) 1,3-Propandiamin umgesetzt. Der so erhaltene Feststoff wurde über Kieselgel chromatographiert (Ethylacetat/Cyclohexan/Essigsäure 60:40:1) und an der Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.5g farbloser Feststoff (47% d. Th.)

Schmelzpunkt: 84- 86°C

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan/Essigsäure (60/40/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.36.



$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.87$ ppm, t (12H), an **C1+C15+C1'+C15'**; $\delta = 1.25$ ppm, m (64H), (an **C2-C9, C2'-C9', C16-C23, und C16'-C23'**); $\delta = 1.62$ ppm, m (10H), (an **C10, C10', C24, C24'** und **C30**); $\delta = 2.40$ ppm, m (8H), (an **C11, C11', C25 und C25'**); $\delta = 3.22- 3.29$ ppm, m (4H), an **C29-C29'**; $\delta = 5.59$ ppm, d (2H), ($^3J_{\text{HH}} = 3.05\text{Hz}$) an **C27+C27'**; $\delta = 5.67$ ppm, d (2H), ($^3J_{\text{HH}} = 3.56\text{Hz}$) an **C13+C13'**.

$^{13}\text{C-NMR}$; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (100,625 MHz, CDCl_3):

$\delta = 14.04$ ppm **C1+C1'+C15+C15'**; $\delta = 22.65$ ppm **C2+C16+C2'+C16'**; $\delta = 24.65$ ppm **C10+C24+C10'+C24'**; $\delta = 24.67$ ppm **C30**; $\delta = 29.05- 31.90$ ppm **C3-C9, C17-C23, C3'-C9'** und **C17'-C23'**; $\delta = 33.61, 33.74$ ppm **C11+C11'+C25+C25'**; $\delta = 35.88$ ppm **C29+C29'**; $\delta = 70.90$ ppm **C27+C27'**; $\delta = 71.61$ ppm **C13+C13'**; $\delta = 167.03$ ppm **C28+C28'**; $\delta = 170.17$ ppm **C12+C12'**; $\delta = 172.33, 172.36$ ppm **C14+C14'**.

ESI- Massenspektrum:

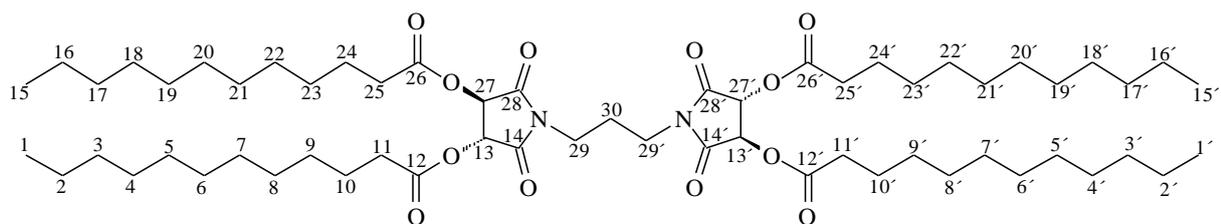
berechnet: 1065.7571Da $[\text{M-H}]^-$, gefunden: 1065.7578Da $[\text{M-H}]^-$.

5.3.8.9 Synthese von 1-((3*R*,4*S*)-2,5-Dioxo-3,4-didodecanoyloxypyrrolidin-1-yl)-3-((3*S*,4*R*)-2,5-dioxo-3,4-didodecanoyloxypyrrolidin-1-yl)propan (**84**).

Nach AAV 14 wurden 4g (5.96mmol) **41** in THF (abs.) gelöst und mit 1.73ml (23.85mmol) Thionylchlorid umgesetzt.

Ausbeute: 3.2g hochviskoses Öl (82% d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan (10/70); Detektion: KMnO_4 -Lsg; R_f : 0.31.



$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.86$ ppm, t (12H), an **C1+C15+C1'+C15'**; $\delta = 1.24$ ppm, m (64H), an **C2-C9, C2'-C9', C16-C23**, und **C16'-C23'**; $\delta = 1.62$ ppm, m (8H), an **C10+C10'+C24+C24'**; $\delta = 2.01$ ppm, m (2H), an **C30**; $\delta = 2.40$ ppm, t (8H), an **C11+C11'+C25+C25'**; $\delta = 3.60$ ppm, m (4H), an **C29+C29'**; $\delta = 5.45$ ppm, s (4H), an **C13+C27+C13'+C27'**.

$^{13}\text{C-NMR}$; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (100,625 MHz, CD_3OD):

$\delta = 14.00$ ppm **C1+C15+C1'+C15'**; $\delta = 22.60$ ppm **C2+ C2'+C16+ C16'**; $\delta = 24.56$ ppm **C10+C10'+C24+ C24'**; $\delta = 25.14$ ppm **C30**; $\delta = 28.89- 31.84$ ppm **C3-C9, C17-C23, C3'-C9'** und **C17'-C23'**; $\delta = 33.52$ ppm **C11+C11'+C25+C25'**; $\delta = 36.70$ ppm **C29+C29'**; $\delta = 72.69$ ppm **C13+ C13'+C27+ C27'**; $\delta = 169.40$ ppm **C12+C12'+C26+C26'**; $\delta = 172.64$ ppm **C14+C28+C14'+C28'**.

ESI⁺- Massenspektrum:

berechnet: 1053.7325Da $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gefunden: 1053.7330Da $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

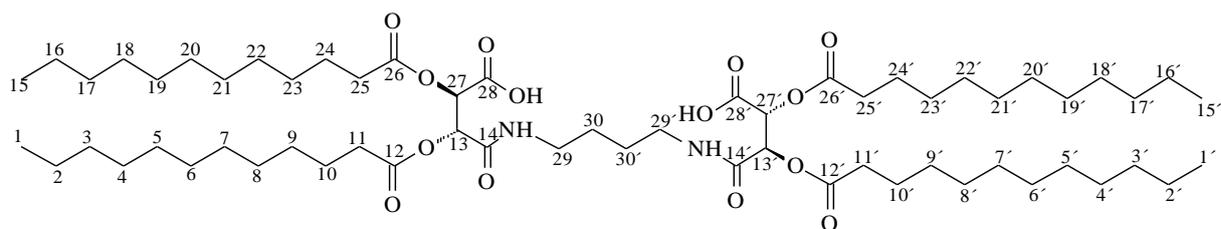
5.3.8.10 Synthese von (2*R*,3*S*)-4-(4-((2*R*,3*S*)-3-Carboxy-2,3-bis(dodecanoyloxy)-propan-amido)butylamino)-2,3-bis(dodecanoyloxy)-4-oxobutansäure (85).

Nach AAV 13 wurden 3.0g (6.0mmol) *O,O'*-Dilauroylweinsäureanhydrid in 30ml Chloroform (abs.) gelöst und mit 303 μ l (3.0mmol) 1,4-Butandiamin umgesetzt. Der so erhaltene Feststoff wurde über Kieselgel chromatographiert (Ethylacetat/Cyclohexan/Essigsäure 60:40:1) und an der Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.4g farbloser Feststoff (43% d. Th.)

Schmelzpunkt: 109- 110°C

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan/Essigsäure (60/40/1); Detektion: KMnO_4 -Lsg; R_f : 0.34.



¹H-NMR (400,13 MHz, Essigsäure-d₄):

$\delta = 0.96$ ppm, t (12H), an **C1+C15+C1'+C15'**; $\delta = 1.37$ ppm, m (64H), (an **C2-C9, C2'-C9', C16-C23** und **C16'-C23'**); $\delta = 1.61$ ppm, m (4H), an **C30+C30'**; $\delta = 1.70$ ppm, m (8H), an **C10+C10'+C24+C24'**; $\delta = 2.49$ ppm, m (8H), an **C24+C24'+C25+C25'**; $\delta = 3.37$ ppm, m (4H), an **C30+C30'**; $\delta = 5.76$ ppm, d (2H), ($^3J_{\text{HH}} = 2.55\text{Hz}$) an **C27+C27'**; $\delta = 5.84$ ppm, d (2H), ($^3J_{\text{HH}} = 2.54\text{Hz}$) an **C13+C13'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, Essigsäure-d₄):

$\delta = 14.43$ ppm **C1+C1'+C15+C15'**; $\delta = 23.56$ ppm **C2+ C2'+C16+ C16'**; $\delta = 25.75, 25.80$ ppm **C3+C17+C3'+C17'**; $\delta = 27.22$ ppm (**C29** und **C29'**); $\delta = 30.02- 30.64$ ppm (**C3-C9, C17-C23, C3'-C9'** und **C17'-C23'**); $\delta = 33.74$ ppm **C11+C11'**; $\delta = 35.88$ ppm **C29+C29'**; $\delta = 70.90, 71.61$ ppm **C13+C13'+C27+C27'**; $\delta = 167.03$ ppm **C28+C28'**; $\delta = 170.17$ ppm **C12+C12'**; $\delta = 172.33, 172.36$ ppm **C14+C14'**.

ESI- Massenspektrum:

berechnet: 1079.7728Da [M-H]⁻, gefunden: 1079.7731Da [M-H]⁻.

5.3.9 Synthese von Kombinationsprodukten aus *O*-acylierten Äpfelsäuren und Triethylenglykol

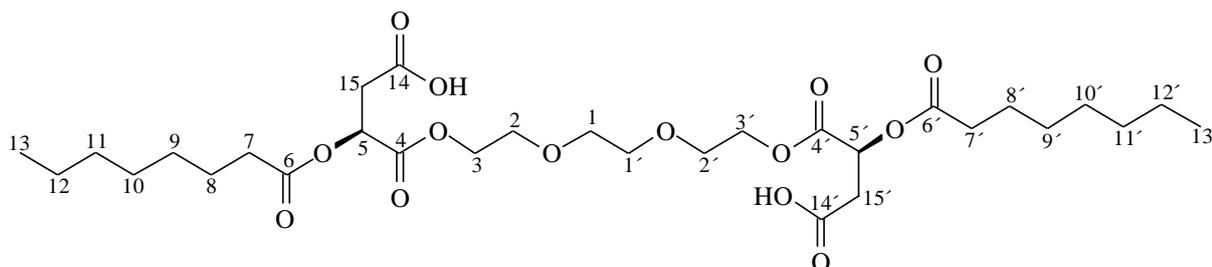
5.3.9.1 Synthese von (3*S*,16*S*)-3,16-Bis(octanoyloxy)-4,15-dioxo-5,8,11,14-tetraoxaoc-tadecane-1,18-disäure (86).

Nach AAV 15 wurden 3.76g (15.5mmol) **1** in Gegenwart von 3g Molekularsieb (3Å, Pulver) in 100ml Chloroform gelöst und mit 1.04ml (7.76mmol) Triethylenglykol umgesetzt.

Das so erhaltene Rohprodukt wurde über Kieselgel chromatographiert (Ethylacetat/Cyclohexan/Essigsäure 30:10:1).

Ausbeute: 2.4g farbloses Öl (48 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan/Essigsäure (30/10/1); Detektion: KMnO_4 -Lsg; R_f : 0.31.



$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.86$ ppm, t (6H) an **C13+C13'**; $\delta = 1.25$ ppm, m (16H), an **C9-C12** und **C9'-C12'**; $\delta = 1.62$ ppm, m (4H), an **C8+C8'**; $\delta = 2.38$ ppm, m (4H), an **C7+C7'**; $\delta = 2.85- 3.00$ ppm, m (4H), an **C15+C15'**; $\delta = 3.60, 3.68$ ppm, m (8H), an (**C1, C2, C1'** und **C2'**); $\delta = 4.21- 4.41$ ppm, m (4H), an **C3+C3'**; $\delta = 5.44$ ppm, t (2H), an **C5+C5'**; $\delta = 9.68$ ppm, m (2H), an **C14+C14'**.

$^{13}\text{C-NMR}$; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (MHz, CDCl_3):

$\delta = 13.95$ ppm **C13+C13'**; $\delta = 22.50$ ppm **C12+C12'**; $\delta = 24.66$ ppm **C8+C8'**; $\delta = 28.79- 31.55$ ppm **C9-C11** und **C9'-C11'**; $\delta = 33.75$ ppm **C7+C7'**; $\delta = 35.96$ ppm **C15+C15'**; $\delta = 64.46$ ppm **C3+C3'**; $\delta = 67.60, 67.74$ ppm **C5+C5'**; $\delta = 68.73, 70.28$ ppm (**C1, C2, C1'** und **C2'**); $\delta = 168.59, 168.64$ ppm **C14+C14'**; $\delta = 172.71$ ppm **C4+C4'**; $\delta = 173.88, 174.00$ ppm **C6+C6'**.

ESI- Massenspektrum:

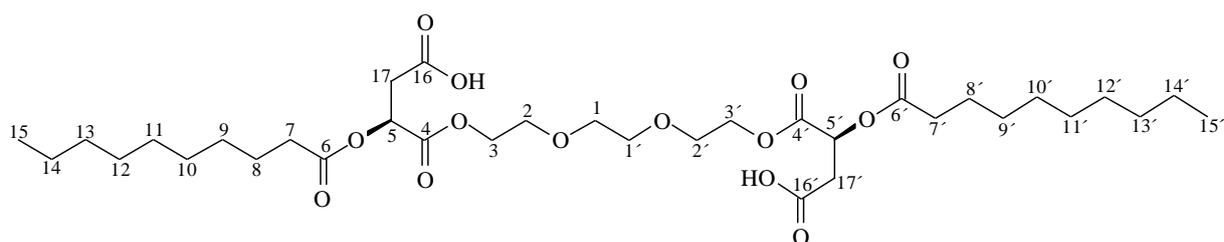
berechnet: 633.3128Da $[\text{M-H}]^-$, gefunden: 633.3097Da $[\text{M-H}]^-$.

5.3.9.2 Synthese von (3*S*,16*S*)-3,16-Bis(decanoxy)-4,15-dioxo-5,8,11,14-tetraoxaoc-tadecane-1,18-disäure (87).

Nach AAV 15 wurden 3.0g (11.1mmol) **2** in Gegenwart von 3g Molekularsieb (3Å, Pulver) in 100ml Chloroform gelöst und mit 741µl (5.5mmol) Triethylenglykol umgesetzt.

Ausbeute: 3.4g farbloses Öl (88 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan/Essigsäure (30/10/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.33.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.84 ppm, t (6H), an **C15+C15'**; δ = 1.23 ppm, m (24H), an **C9-C14** und **C9'-C14'**; δ = 1.61 ppm, m (4H), an **C8+C8'**; δ = 2.35 ppm, m (4H), an **C7+C7'**; δ = 2.86 ppm, dd (2H), an **C17+C17'**; δ = 2.93 ppm, dd (2H), an **C17+C17'**; δ = 3.59, 3.67 ppm, m (8H), (an **C1, C2, C1'** und **C2'**); δ = 4.20- 4.39 ppm, m (4H), an **C3+C3'**; δ = 5.43 ppm, t (2H), an **C5+C5'**; δ = 10.67 ppm, m (2H), an **C16+C16'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (MHz, CDCl₃):

δ = 13.96 ppm **C15+C15'**; δ = 22.53 ppm **C14+C14'**; δ = 24.62 ppm **C8+C8'**; δ = 28.92- 31.73 ppm **C9-C13** und **C9'-C13'**; δ = 33.71 ppm **C7+C7'**; δ = 36.01 ppm **C17+C17'**; δ = 64.38 ppm **C3+C3'**; δ = 67.74 ppm **C5+C5'**; δ = 68.70, 70.21 ppm (**C1, C2, C1'** und **C2'**); δ = 168.71 ppm **C16+C16'**; δ = 172.70 ppm **C4+C4'**; δ = 173.85 ppm **C6+C6'**.

ES⁻- Massenspektrum:

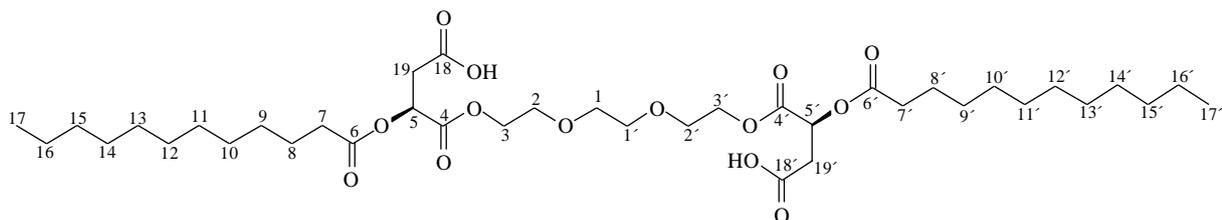
berechnet: 689.3754Da [M-H]⁻, gefunden: 689.3742Da [M-H]⁻.

5.3.9.3 Synthese von (3*S*,16*S*)-3,16-Bis(dodecanoxy)-4,15-dioxo-5,8,11,14-tetraoxaoc-tadecane-1,18-disäure (88).

Nach AAV 15 wurden 2.86g (9.59mmol) **3** in Gegenwart von 3g Molekularsieb (3Å, Pulver) in 100ml Chloroform gelöst und mit 640µl (4.79mmol) Triethylenglykol umgesetzt.

Ausbeute: 3.3g farbloses Öl (91 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan/Essigsäure (30/10/1); Detektion: KMnO_4 -Lsg; R_f : 0.37.



$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.86$ ppm, t (6H), an **C17+C17'**; $\delta = 1.24$ ppm, m (32H), an **C9-C16** und **C9'-C16'**; $\delta = 1.63$ ppm, m (4H), an **C8+C8'**; $\delta = 2.37$ ppm, m (4H), an **C7+C7'**; $\delta = 2.88$ ppm, dd (2H), an **C19+C19'**; $\delta = 2.98$ ppm, dd (2H), an **C19+C19'**; $\delta = 3.60, 3.68$ ppm, m (8H), an (**C1, C2, C1'** und **C2'**); $\delta = 4.20- 4.43$ ppm, m (4H), an **C3+C3'**; $\delta = 5.45$ ppm, t (2H), an **C5+C5'**; $\delta = 9.93$ ppm, m (2H), an **C18+C18'**.

$^{13}\text{C-NMR}$; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (MHz, CDCl_3):

$\delta = 14.01$ ppm **C17+C17'**; $\delta = 22.59$ ppm **C16+C16'**; $\delta = 24.67$ ppm **C8+C8'**; $\delta = 28.96- 31.84$ ppm **C9-C15** und **C9'-C15'**; $\delta = 33.76$ ppm **C7+C7'**; $\delta = 35.97$ ppm **C19+C19'**; $\delta = 64.47$ ppm **C3+C3'**; $\delta = 67.58$ ppm **C5+C5'**; $\delta = 68.72, 70.26$ ppm (**C1, C2, C1'** und **C2'**); $\delta = 168.58$ ppm **C18+C18'**; $\delta = 172.73$ ppm **C4+C4'**; $\delta = 174.08$ ppm **C6+C6'**.

ESI- Massenspektrum:

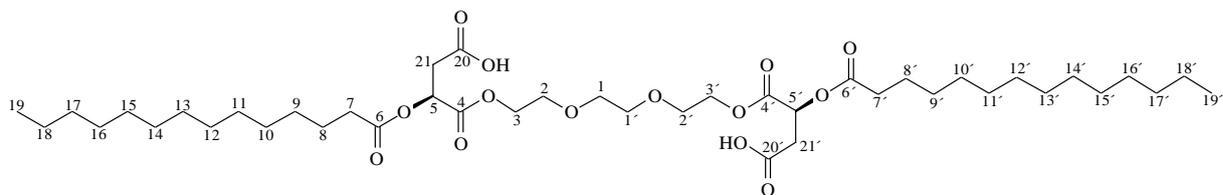
berechnet: 745.4380Da $[\text{M-H}]^-$, gefunden: 745.4371Da $[\text{M-H}]^-$.

5.3.9.4 Synthese von (3*S*,16*S*)-4,15-Dioxo-3,16-bis(tetradecanoyloxy)-5,8,11,14-tetraoxa-octadecane-1,18-disäure (89).

Nach AAV 15 wurden 4.05g (12.4mmol) **4** in Gegenwart von 3g Molekularsieb (3Å, Pulver) in 100ml Chloroform gelöst und mit 829 μl (6.2mmol) Triethylenglykol umgesetzt.

Ausbeute: 4.0g farbloses Öl (81 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan/Essigsäure (40/20/1); Detektion: KMnO_4 -Lsg; R_f : 0.29.



$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.87$ ppm, t (3H), an **C19+C19'**; $\delta = 1.24$ ppm, m (40H), an **C9-C18** und **C9'-C18'**; $\delta = 1.62$ ppm, m (4H), an **C8+C8'**; $\delta = 2.36$ ppm, m (4H), an **C7+C7'**; $\delta = 2.85$ ppm, dd (2H), an **C21+C21'**; $\delta = 2.93$ ppm, dd (2H), an **C21+C21'**; $\delta = 3.60, 3.68$ ppm, m (8H), an (**C1, C2, C1'** und **C2'**); $\delta = 4.21- 4.40$ ppm, m (4H), an **C3+C3'**; $\delta = 5.43$ ppm, t (2H), an **C5+C5'**; $\delta = 10.50$ ppm, m (2H), an **C20+C20'**.

$^{13}\text{C-NMR}$; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (MHz, CDCl_3):

$\delta = 14.01$ ppm **C19+C19'**; $\delta = 22.60$ ppm **C18+C18'**; $\delta = 24.68$ ppm **C8+C8'**; $\delta = 28.98- 31.84$ ppm **C9-C17** und **C9'-C17'**; $\delta = 33.76$ ppm **C7+C7'**; $\delta = 36.00$ ppm **C21+C21'**; $\delta = 64.44$ ppm **C3+C3'**; $\delta = 67.60$ ppm **C5+C5'**; $\delta = 68.73, 70.25$ ppm (**C1, C2, C1'** und **C2'**); $\delta = 168.60$ ppm **C20+C20'**; $\delta = 172.71$ ppm **C4+C4'**; $\delta = 174.03$ ppm **C6+C6'**.

ESI- Massenspektrum:

berechnet: 801.5006Da [M-H] $^-$, gefunden: 801.5006Da [M-H] $^-$.

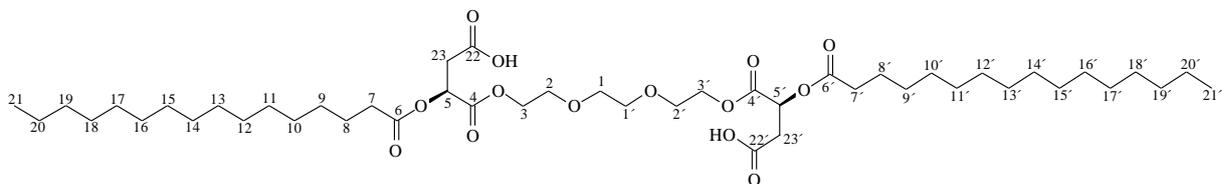
5.3.9.5 Synthese von (3S,16S)-4,15-Dioxo-3,16-bis(palmitoyloxy)-5,8,11,14-tetraoxa-octadecane-1,18-disäure (90).

Nach AAV 15 wurden 3.2g (9.03mmol) **5** Gegenwart von 3g Molekularsieb (3Å, Pulver) in 100ml Chloroform gelöst und mit 603 μl (4.51mmol) Triethylglykol umgesetzt.

Ausbeute: 3.6g farbloser Feststoff (92 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 37- 38°C

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan/Essigsäure (40/20/1); Detektion: KMnO_4 -Lsg; R_f : 0.30.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.87 ppm, t (3H), an **C21+C21'**; δ = 1.25 ppm, m (48H), an **C9-C20** und **C9'-C20'**; δ = 1.64 ppm, m (4H), an **C8+C8'**; δ = 2.38 ppm, m (4H), an **C7+C7'**; δ = 2.88 ppm, m (2H), an **C23+C23'**; δ = 3.01 ppm, m (2H), an **C23+C23'**; δ = 3.60, 3.70 ppm, m (8H), an (**C1, C2, C1'** und **C2'**); δ = 4.18- 4.47 ppm, m (4H), an **C3+C3'**; δ = 5.46 ppm, t (2H), an **C5+C5'**; δ = 9.12 ppm, m (2H) an **C22+C22'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (MHz, CDCl₃):

δ = 14.06 ppm **C21+C21'**; δ = 22.65 ppm **C20+C20'**; δ = 24.71 ppm **C8+C8'**; δ = 29.02- 31.89 ppm **C9-C19** und **C9'-C19'**; δ = 33.82 ppm **C7+C7'**; δ = 36.10 ppm **C23+C23'**; δ = 64.51 ppm **C3+C3'**; δ = 67.40, 67.40 ppm **C5+C5'**; δ = 68.78, 70.23 ppm (**C1, C2, C1'** und **C2'**); δ = 168.51, 168.59 ppm **C22+C22'**; δ = 172.73 ppm **C4+C4'**; δ = 174.13, 174.32 ppm **C6+C6'**.

ESI- Massenspektrum:

berechnet: 857.5632Da [M-H]⁻, gefunden: 857.5639Da [M-H]⁻.

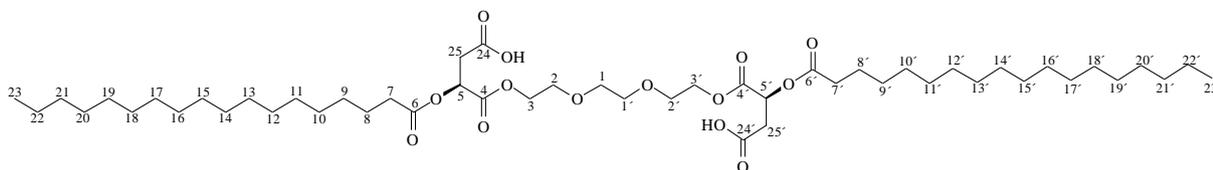
5.3.9.6 Synthese von (3*S*,16*S*)-4,15-Dioxo-3,16-bis(stearoyloxy)-5,8,11,14-tetraoxaoc-tadecane-1,18-disäure (91).

Nach AAV 15 wurden 3,74g (9.78mmol) **6** in Gegenwart von 3g Molekularsieb (3Å, Pulver) in 100ml Chloroform gelöst und mit 653µl (4.89mmol) Triethylenglykol umgesetzt.

Ausbeute: 4.0g farbloser Feststoff (89 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 50- 51°C

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan/Essigsäure (40/20/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.32.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.87 ppm, t (3H), an **C23+C23'**; δ = 1.25 ppm, m (56H), an **C9-C22** und **C9'-C22'**; δ = 1.64 ppm, m (4H), an **C8+C8'**; δ = 2.38 ppm, m (4H), an **C7+C7'**; δ = 2.86 ppm, dd (2H), an **C25+C25'**; δ = 3.00 ppm, dd (2H), an **C25+C25'**; δ = 3.60, 3.69 ppm, m (8H), an (**C1, C2, C1'**

und C2'); $\delta = 4.22- 4.43$ ppm, m (4H), an C3+C3'; $\delta = 5.46$ ppm, t (2H), an C5+C5'; $\delta = 9.63$ ppm, m (2H), an C24+C24'.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (MHz, CDCl₃):

$\delta = 14.05$ ppm C23+C23'; $\delta = 22.64$ ppm C22+C22'; $\delta = 24.71$ ppm C8+C8'; $\delta = 29.01- 31.89$ ppm C9-C21 und C9'-C21'; $\delta = 33.81$ ppm C7+C7'; $\delta = 36.06$ ppm C25+C25'; $\delta = 64.50$ ppm C3+C3'; $\delta = 67.49$ ppm C5+C5'; $\delta = 68.77, 70.26$ ppm (C1, C2, C1' und C2'); $\delta = 168.54$ ppm C24+C24'; $\delta = 172.72$ ppm C4+C4'; $\delta = 174.22$ ppm C6+C6'.

ESI- Massenspektrum:

berechnet: 913.6258Da [M-H]⁻, gefunden: 913.6271Da [M-H]⁻.

5.3.10 Synthese von Kombinationsprodukten aus *O*-acylierten Äpfelsäureanhydriden und Triethylglykolmonomethylether

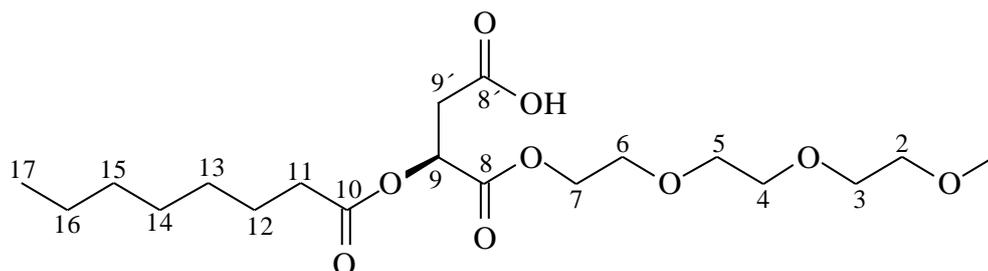
5.3.10.1 Synthese von (*S*)-13-(Octanoyloxy)-12-oxo-2,5,8,11-tetraoxapentadecan-15-säure (92).

Nach AAV 16 wurden 3.2g (13.2mmol) **1** in Gegenwart von 3g Molekularsieb (3Å, Pulver) in 100ml Chloroform gelöst und mit 2.11ml (13.2mol) Triethylglykolmonomethylether umgesetzt.

Das so erhaltene Rohprodukt wurde über Kieselgel chromatographiert (Ethylacetat/Cyclohexan/Essigsäure 25:5:1).

Ausbeute: 2.9g farbloses Öl (55 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan/Essigsäure (25/5/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.31.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.84 ppm, t (3H), an **C17**; δ = 1.24 ppm, m (8H), an **C13-C16**; δ = 1.61 ppm, m (2H), an **C12**; δ = 2.35 ppm, dt (2H), an **C11**; δ = 2.87 ppm, dd (H_a), an **C9'**; δ = 3.35 ppm, s (3H), an **C1**; δ = 3.55 ppm, t (2H), an **C2**; δ = 3.61- 3.66 ppm, m (8H), an **C3-C6**; δ = 4.19- 4.39 ppm, m (2H), an **C7**; δ = 5.43 ppm, t (1H), an **C2**; δ = 9.01 ppm, m (1H), an **C8'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (MHz, CDCl₃):

δ = 13.92 ppm **C17**; δ = 22.46 ppm **C16**; δ = 24.64 ppm **C12**; δ = 28.77- 31.52 ppm **C13-C15**; δ = 33.73 ppm **C11**; δ = 36.02 ppm **C9'**; δ = 58.73 ppm **C1**; δ = 65.54 ppm **C7**; δ = 67.99 ppm **C9**; δ = 68.58, 70.23, 70.29, 70.59, 71.71 ppm **C2-C6**; δ = 168.76 ppm **C8'**; δ = 172.15 ppm **C8**; δ = 172.65 ppm **C10**.

ES⁺ - Massenspektrum:

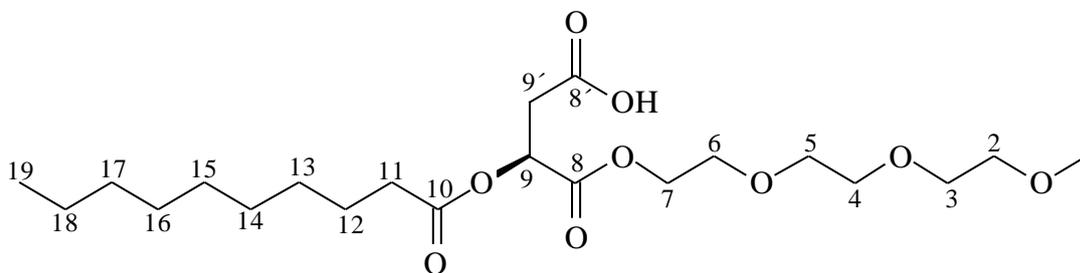
berechnet: 429.2095Da [M+Na]⁺, gefunden: 429.2103Da [M+Na]⁺.

5.3.10.2 Synthese von (S)-13-(Decanoyloxy)-12-oxo-2,5,8,11-tetraoxapentadecan-15-säure (93).

Nach AAV 16 wurden 2.5g (9.25mol) **2** in Gegenwart von 3g Molekularsieb (3Å, Pulver) in 100ml Chloroform gelöst und mit 1.48ml (9.25mmol) Triethylenglykolmonomethylether umgesetzt.

Ausbeute: 3.5g farbloses Öl (86 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan/Essigsäure (40/10/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.31.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.82 ppm, t (3H), an **C19**; δ = 1.21 ppm, m (12H), an **C13-C18**; δ = 1.59 ppm, m (2H), an **C12**; δ = 2.33 ppm, dt (2H), an **C11**; δ = 2.84 ppm, d (2H), an **C9'**; δ = 3.33 ppm, s (3H), an **C1**;

$\delta = 3.53$ ppm, m (2H), an **C2**; $\delta = 3.60- 3.65$ ppm, m (8H), an **C3-C6**; $\delta = 4.18- 4.35$ ppm, m (2H), an **C7**; $\delta = 5.41$ ppm, t (1H), an **C2**; $\delta = 8.31$ ppm, m (1H), an **C8'**.

^{13}C -NMR; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (MHz, CDCl_3):

$\delta = 13.90$ ppm **C19**; $\delta = 22.48$ ppm **C18**; $\delta = 24.58$ ppm **C12**; $\delta = 28.86- 31.68$ ppm **C13-C17**; $\delta = 33.87$ ppm **C11**; $\delta = 35.98$ ppm **C9'**; $\delta = 58.68$ ppm **C1**; $\delta = 64.42$ ppm **C7**; $\delta = 68.01$ ppm **C9**; $\delta = 68.57, 70.15, 70.23, 70.43, 71.64$ ppm **C2-C6**; $\delta = 168.80$ ppm **C8'**; $\delta = 172.16$ ppm **C8**; $\delta = 172.62$ ppm **C10**.

ESI⁺- Massenspektrum:

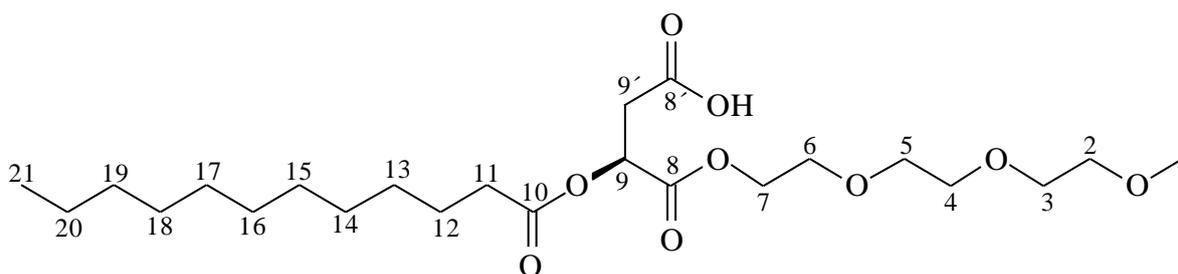
berechnet: 457.2408Da[M+Na]⁺, gefunden: 457.2404Da [M+Na]⁺.

5.3.10.3 Synthese von (S)-13-(Dodecanoyloxy)-12-oxo-2,5,8,11-tetraoxapentadecan-15-säure (**94**).

Nach AAV 16 wurden 3.3g (11.0mmol) **3** in Gegenwart von 3g Molekularsieb (3Å, Pulver) in 100ml Chloroform gelöst und mit 1.77ml (11.0mmol) Triethylglykolmonomethylether umgesetzt.

Ausbeute: 4.6g farbloses Öl (89 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan/Essigsäure (30/10/1); Detektion: KMnO_4 -Lsg; R_f : 0.30.



^1H -NMR (400,13 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.84$ ppm, t (3H), an **C21**; $\delta = 1.22$ ppm, m (16H), an **C13-C20**; $\delta = 1.60$ ppm, m (2H), an **C12**; $\delta = 2.34$ ppm, dt (2H), an **C11**; $\delta = 2.85$ ppm, dd (2H), an **C9'**; $\delta = 3.35$ ppm, s (3H), an **C1**; $\delta = 3.54$ ppm, m (2H), an **C2**; $\delta = 3.61- 3.66$ ppm, m (8H), an **C3-C6**; $\delta = 4.18- 4.38$ ppm, m (2H), an **C7**; $\delta = 5.42$ ppm, t (1H), an **C2**; $\delta = 7.98$ ppm, m (1H), an **C8'**.

^{13}C -NMR; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (MHz, CDCl_3):

$\delta = 13.95$ ppm **C21**; $\delta = 22.54$ ppm **C20**; $\delta = 24.63$ ppm **C12**; $\delta = 28.91$ - 31.78 ppm **C13-C19**;
 $\delta = 33.71$ ppm **C11**; $\delta = 35.99$ ppm **C9'**; $\delta = 58.71$ ppm **C1**; $\delta = 64.51$ ppm **C7**; $\delta = 68.01$ ppm
C9; $\delta = 68.59, 70.21, 70.29, 70.54, 71.70$ ppm **C2-C6**; $\delta = 168.76$ ppm **C8'**; $\delta = 172.01$ ppm **C8**;
 $\delta = 172.63$ ppm **C10**.

ESI- Massenspektrum:

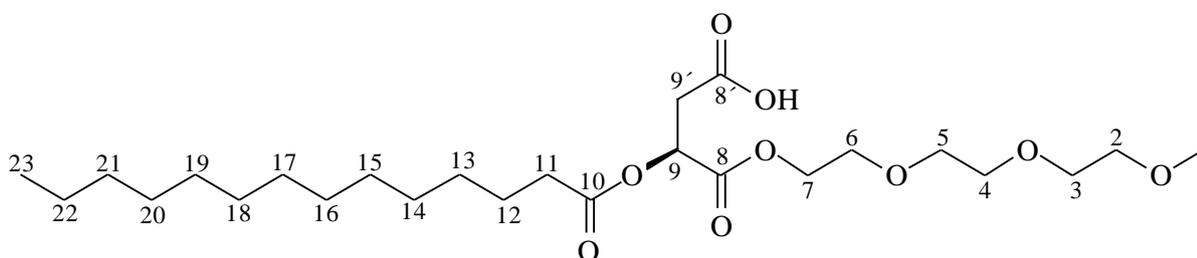
berechnet: 461.2756Da $[\text{M-H}]^-$, gefunden: 461.2754Da $[\text{M-H}]^-$.

5.3.10.4 Synthese von (*S*)-12-Oxo-13-(tetradecanoyloxy)-2,5,8,11-tetraoxapentadecan-15-säure (95).

Nach AAV 16 wurden 2.3g (7.05mmol) **4** in Gegenwart von 3g Molekularsieb (3\AA , Pulver) in 100ml Chloroform gelöst und mit 1.13ml (7.05mmol) Triethylenglykolmonomethylether umgesetzt.

Ausbeute: 3.0g farbloses Öl (88 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan/Essigsäure (30/10/1); Detektion: KMnO_4 -Lsg; R_f : 0.32.



^1H -NMR (400,13 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.82$ ppm, t (3H), an **C23**; $\delta = 1.20$ ppm, m (20H), an **C13-C22**; $\delta = 1.58$ ppm, m (2H), an **C12**; $\delta = 2.32$ ppm, dt (2H), an **C11**; $\delta = 2.84$ ppm, d (2H), an **C9'**; $\delta = 3.33$ ppm, s (3H), an **C1**;
 $\delta = 3.52$ ppm, m (2H), an **C2**; $\delta = 3.59$ - 3.64 ppm, m (8H), an **C3-C6**; $\delta = 4.17$ - 4.35 ppm, m (2H), an **C7**; $\delta = 5.40$ ppm, t (1H), an **C2**; $\delta = 9.10$ ppm, m (1H), an **C8'**.

^{13}C -NMR; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (MHz, CDCl_3):

$\delta = 13.90$ ppm **C23**; $\delta = 22.49$ ppm **C22**; $\delta = 24.58$ ppm **C12**; $\delta = 28.87$ - 31.74 ppm **C13-C21**;
 $\delta = 33.65$ ppm **C11**; $\delta = 35.91$ ppm **C9'**; $\delta = 58.65$ ppm **C1**; $\delta = 64.43$ ppm **C7**; $\delta = 67.96$ ppm

C9; $\delta = 68.54, 70.16, 70.24, 70.47, 71.66$ ppm **C2-C6**; $\delta = 168.74$ ppm **C8'**; $\delta = 172.14$ ppm **C8**; $\delta = 172.56$ ppm **C10**.

ESI- Massenspektrum:

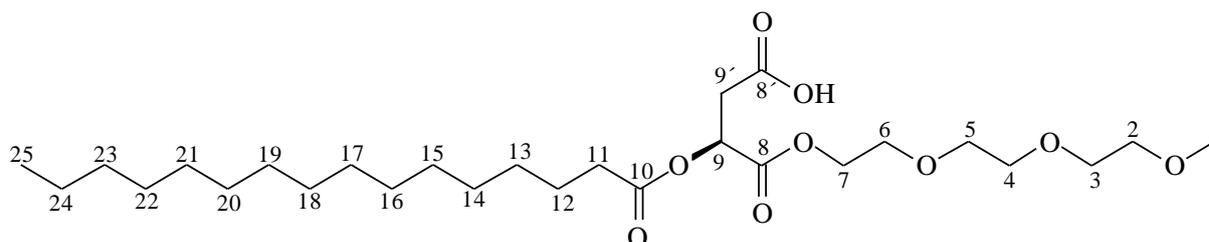
berechnet: 489.3069Da [M-H]⁻, gefunden: 489.3070Da [M-H]⁻.

5.3.10.5 Synthese von (S)-12-Oxo-13-(palmitoyloxy)-2,5,8,11-tetraoxapentadecan-15-säure (96).

Nach AAV 16 wurden 5.1g (14.4mmol) **5** in Gegenwart von 3g Molekularsieb (3Å, Pulver) in 100ml Chloroform gelöst und mit 2.3ml (14.4mmol) Triethylenglykolmonomethylether umgesetzt.

Ausbeute: 7.1g hellgelbes Öl (95 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan/Essigsäure (30/10/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.35.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

$\delta = 0.82$ ppm, t (3H), an **C25**; $\delta = 1.20$ ppm, m (24H), an **C13-C24**; $\delta = 1.58$ ppm, m (2H), an **C12**; $\delta = 2.33$ ppm, dt (2H), an **C11**; $\delta = 2.83$ ppm, d (2H), an **C9'**; $\delta = 3.32$ ppm, s (3H), an **C1**; $\delta = 3.52$ ppm, m (2H), an **C2**; $\delta = 3.59- 3.64$ ppm, m (8H), an **C3-C6**; $\delta = 4.17- 4.35$ ppm, m (2H), an **C7**; $\delta = 5.40$ ppm, t (1H), an **C2**; $\delta = 10.17$ ppm, m (1H), an **C8'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (MHz, CDCl₃):

$\delta = 13.90$ ppm **C25**; $\delta = 22.49$ ppm **C24**; $\delta = 24.57$ ppm **C12**; $\delta = 28.87- 31.74$ ppm **C13-C23**; $\delta = 33.64$ ppm **C11**; $\delta = 35.97$ ppm **C9'**; $\delta = 58.65$ ppm **C1**; $\delta = 64.40$ ppm **C7**; $\delta = 67.99$ ppm **C9**; $\delta = 68.54, 70.16, 70.23, 70.44, 71.64$ ppm an **C2-C6**; $\delta = 168.75$ ppm **C8'**; $\delta = 172.26$ ppm **C8**; $\delta = 172.54$ ppm **C10**.

ES⁻- Massenspektrum:

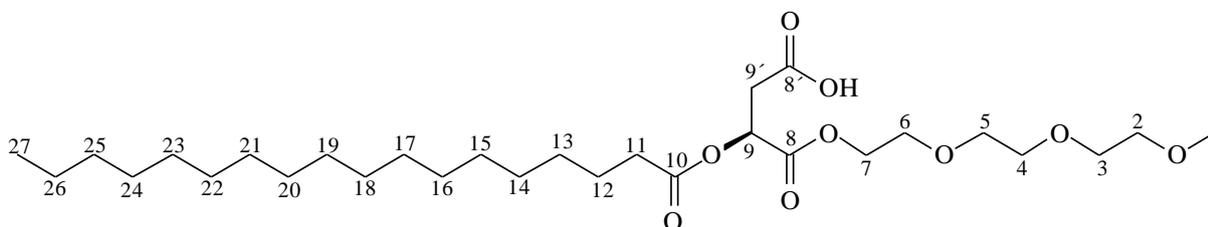
berechnet: 517.3382Da [M-H]⁻, gefunden: 517.3392Da [M-H]⁻.

5.3.10.6 Synthese von (S)-12-Oxo-13-(stearoyloxy)-2,5,8,11-tetraoxapentadecan-15-säure (97).

Nach AAV 16 wurden 3.0g (7.8mmol) **6** in Gegenwart von 3g Molekularsieb (3Å, Pulver) in 100ml Chloroform gelöst und mit 1.26ml (7.8mmol) Triethylglykolmonomethylether umgesetzt.

Ausbeute: 4.0g hochviskoses Öl (91 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan/Essigsäure (30/10/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.37.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.83 ppm, t (3H), an **C27**; δ = 1.21 ppm, m (28H), an **C13-C26**; δ = 1.60 ppm, m (2H, an **C12**); δ = 2.34 ppm, dt (2H), an **C11**; δ = 2.85 ppm, d (2H), an **C9'**; δ = 3.34 ppm, s (3H), an **C1**; δ = 3.53 ppm, m (2H), an **C2**; δ = 3.61- 3.65 ppm, m (8H), an **C3-C6**; δ = 4.18- 4.37 ppm, m (2H), an **C7**; δ = 5.42 ppm, t (1H), an **C2**; δ = 9.83 ppm, m (1H), an **C8'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (MHz, CDCl₃):

δ = 13.96 ppm **C27**; δ = 22.55 ppm **C26**; δ = 24.63 ppm **C12**; δ = 28.93- 31.79 ppm **C13-C25**; δ = 33.71 ppm **C11**; δ = 36.05 ppm **C9'**; δ = 58.71 ppm **C1**; δ = 64.47 ppm **C7**; δ = 68.02 ppm **C9**; δ = 68.59, 70.20, 70.27, 70.53, 71.69 ppm **C2-C6**; δ = 168.78 ppm **C8'**; δ = 172.25 ppm **C8**; δ = 172.61 ppm **C10**.

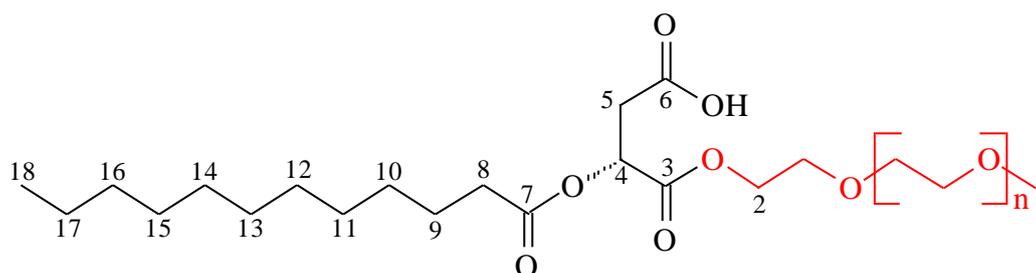
ESI⁻- Massenspektrum:

berechnet: 545.3695Da [M-H]⁻, gefunden: 545.3683Da [M-H]⁻.

5.3.10.7 Synthese von (98).

Nach AAV 16 wurden 5.0g (17mmol) **6** in Gegenwart von 3g Molekularsieb (3Å, Pulver) in 100ml Chloroform gelöst und mit 5.9ml Polyethylenglykolmonomethylether (Av.MW. 350Da) umgesetzt.

Ausbeute: 9.7g hellgelbes Öl (92% d. Th.)



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

$\delta = 0.82$ ppm, t (3H), an **C18**; $\delta = 1.20$ ppm, m (16H), an **C10-C17**; $\delta = 1.58$ ppm, m (2H), an **C9**; $\delta = 2.32$ ppm, m (2H), an **C8**; $\delta = 2.82$ ppm, d (2H), an **C5**; $\delta = 3.32$ ppm, s (3H), an **C1**; $\delta = 3.49- 3.61$ ppm, m (26H), an die PEG-Kette; $\delta = 4.19- 4.32$ ppm, m (2H), an **C2**; $\delta = 5.39$ ppm, t (1H), an **C4**; $\delta = 9.08$ ppm, m (1H), an **C6**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (MHz, CDCl₃):

$\delta = 13.90$ ppm **C18**; $\delta = 22.47$ ppm **C17**; $\delta = 24.56$ ppm **C9**; $\delta = 28.85- 31.70$ ppm **C10-C16**; $\delta = 33.64$ ppm **C8**; $\delta = 35.86$ ppm **C5**; $\delta = 58.75$ ppm **C1**; $\delta = 64.41, 68.50, 70.27, 70.35, 70.49$ und 71.73 ppm an die PEG-Kette; $\delta = 68.02$ ppm **C4**; $\delta = 168.73$ ppm **C7**; $\delta = 171.19, 171.22$ und 171.27 ppm **C4**; $\delta = 172.53$ ppm **C6**.

5.3.11 Synthese von Kombinationsprodukten aus *O,O'*-diacylierten Weinsäure-anhydriden mit Triethylenglykol

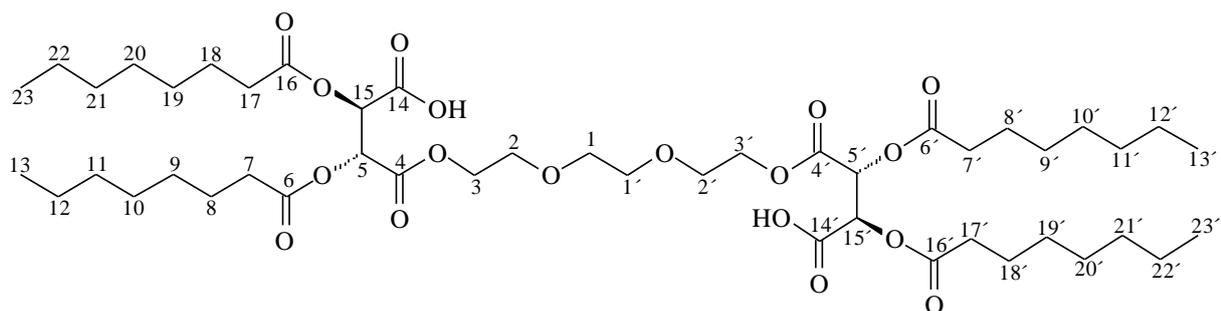
5.3.11.1 Synthese von (2*R*,3*S*,16*S*,17*R*)-2,3,16,17-Tetrakis(octanoyloxy)-4,15-dioxo-5,8,11,14-tetraoxaoctadecane-1,18-disäure (99).

Nach AAV 17 wurden 5.44g (14.15mmol) **7** in Gegenwart von 3g Molekularsieb (3Å, Pulver) in 100ml Chloroform gelöst und mit 943µl (7.07mmol) Triethylenglykol umgesetzt.

Das so erhaltene Rohprodukt wurde über Kieselgel chromatographiert (Ethylacetat/ *n*-Hexan /Ameisensäure 10:10:0.25).

Ausbeute: 3.3g Öl (51 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/*n*-Hexan/Ameisensäure (10/10/0.25); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.36.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.87 ppm, t (12H), (an C13, C23, C13' und C23'); δ = 1.26 ppm, m (32H), (an C9-C12, C19-C22, C9'-C12' und C19'-C22'); δ = 1.61 ppm, m (8H), (an C8, C18, C8' und C18'); δ = 2.38 ppm, m (8H), (an C7, C17, C7' und C17'); δ = 3.63, 3.69 ppm, m (8H), (an C1, C2, C1' und C2'); δ = 4.28- 4.32 ppm, m (4H), an C3+C3'; δ = 5.59 ppm, m (4H), (an C5, C15, C5' und C15'); δ = 10.37 ppm, m (2H), an C14+C14'.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (MHz, CDCl₃):

δ = 13.97 ppm (C13, C23, C13' und C23'); δ = 22.54 ppm (C12, C22, C12' und C22'); δ = 24.67 ppm (C8, C18, C8' und C18'); δ = 28.83 ppm (C11, C21, C11' und C21'); δ = 28.89, 28.92 ppm (C10, C20, C10' und C20'); δ = 31.60 ppm (C9, C19, C9' und C19'); δ = 33.64, 33.68 ppm (C7, C17, C7' und C17'); δ = 64.82 ppm C3+C3'; δ = 68.62 C2+C2'; δ = 70.28

C1+C1'; $\delta = 70.80, 70.95$ ppm (**C5, C15, C5'** und **C15'**); $\delta = 166.06$ ppm **C14+C14'**; $\delta = 169.91$ ppm **C4+C4'**; $\delta = 172.58, 172.64$ ppm (**C6, C16, C6'** und **C16'**).

ESI- Massenspektrum:

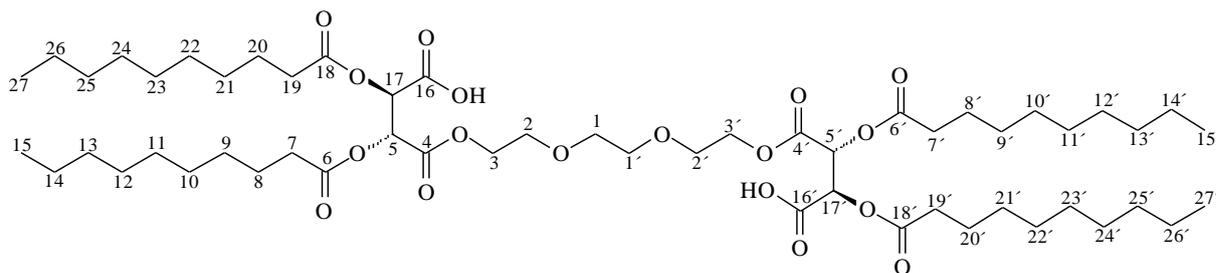
berechnet: 917.5115Da[M-H]⁻, gefunden: 917.5107Da [M-H]⁻.

5.3.11.2 Synthese von (2*R*,3*S*,16*S*,17*R*)-2,3,16,17-Tetrakis(decanoyloxy)-4,15-dioxo-5,8,11,14-tetraoxaoctadecane-1,18-disäure (100).

Nach AAV 17 wurden 4.69g (10.65mmol) **8** in Gegenwart von 3g Molekularsieb (3Å, Pulver) in 100ml Chloroform gelöst und mit 711µl (5.32mmol) Triethylenglykol umgesetzt.

Ausbeute: 4.9g Öl (90 % d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan/Essigsäure (60/10/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.31.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

$\delta = 0.86$ ppm, t (12H), (an **C15, C27, C15'** und **C27'**); $\delta = 1.25$ ppm, m (48H), (an **C9-C14, C21-C26, C9'-C14'** und **C21'-C26'**); $\delta = 1.59$ ppm, m (8H), (an **C8, C20, C8'** und **C20'**); $\delta = 2.36$ ppm, m (8H), (an **C7, C19, C7'** und **C19'**); $\delta = 3.61, 3.69$ ppm, m (8H), (an **C1, C2, C1'** und **C2'**); $\delta = 4.29$ ppm, m (4H), an **C3+C3'**; $\delta = 5.55$ ppm, m (4H), (an **C5, C17, C5'** und **C17'**); $\delta = 11.26$ ppm, m (2H), an **C16+C16'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (MHz, CDCl₃):

$\delta = 14.01$ ppm (**C15, C27, C15'** und **C27'**); $\delta = 22.61$ ppm (**C14, C26, C14'** und **C26'**); $\delta = 24.68$ ppm (**C8, C20, C8'** und **C20'**); $\delta = 29.00- 31.83$ ppm (**C9- C13, C21-C25, C9'-C13'** und **C21'-C25'**); $\delta = 33.65, 33.80$ ppm (**C7, C19, C7'** und **C19'**); $\delta = 64.75$ ppm **C3+C3'**; $\delta = 68.74$ **C2+C2'**; $\delta = 70.24$ **C1+C1'**; $\delta = 71.19, 71.44$ ppm (**C5, C17, C5'** und **C17'**); $\delta = 166.54$ ppm **C16+C16'**; $\delta = 170.10$ ppm **C4+C4'**; $\delta = 172.77, 172.82$ ppm (**C6, C18, C6'** und **C18'**).

ESI- Massenspektrum:

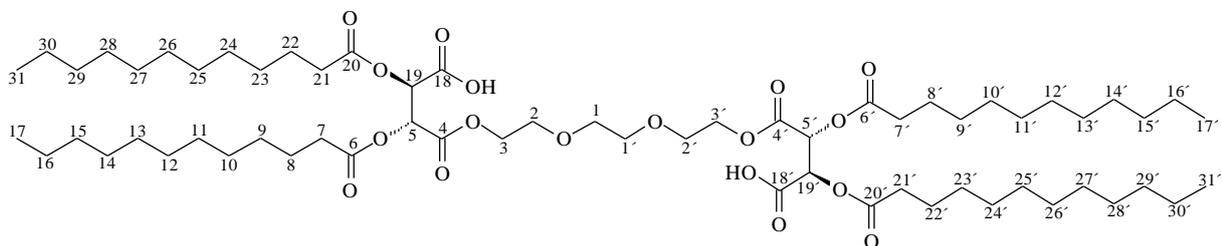
berechnet: 1029.6367Da [M-H]⁻, gefunden: 1029.6391Da [M-H]⁻.

5.3.11.3 Synthese von (2R,3S,16S,17R)-2,3,16,17-Tetrakis(dodecanoyloxy)-4,15-dioxo-5,8,11,14-tetraoxaoctadecane-1,18-disäure (101).

Nach AAV 17 wurden 3.55g (7.15mmol) **9** in Gegenwart von 3g Molekularsieb (3Å, Pulver) in 100ml Chloroform gelöst und mit 477µl (3.57mmol) Triethylenglykol umgesetzt.

Ausbeute: 3.6g Öl (87% d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan/Essigsäure (40/10/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.33.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.85 ppm, t (12H), an (**C17, C31, C17'** und **C31'**); δ = 1.24 ppm, m (64H), (an **C9- C15, C23-C30, C9'-C15'** und **C23'-C30'**); δ = 1.59 ppm, m (8H), (an **C8, C22, C8'** und **C22'**); δ = 2.38 ppm, m (8H), (an **C7, C21, C7'** und **C21'**); δ = 3.62, 3.68 ppm, m (8H), (an **C1, C2, C1'** und **C2'**); δ = 4.27 ppm, m (4H), an **C3+C3'**; δ = 5.59 ppm, m (4H) (an **C5, C19, C5'** und **C19'**); δ = 10.36 ppm, m (2H) an **C18+C18'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (MHz, CDCl₃):

δ = 14.03 ppm (**C17, C31, C17'** und **C31'**); δ = 22.68 ppm (**C16, C30, C16'** und **C30'**); δ = 24.68 ppm (**C8, C22, C8'** und **C22'**); δ = 28.98- 31.87 ppm (**C9-C15, C23-C29, C9'-C15', C23'-C29'**); δ = 33.65, 33.69 ppm (**C7, C21, C7'** und **C21'**); δ = 64.80 ppm **C3+C3'**; δ = 68.62 **C2+C2'**; δ = 70.25 **C1+C1'**; δ = 70.79, 70.97 ppm (**C5, C19, C5'** und **C19'**); δ = 166.02 ppm **C18+C18'**; δ = 169.38 ppm **C4+C4'**; δ = 172.58, 172.64 ppm (**C6, C20, C6'** und **C20'**).

ESI- Massenspektrum:

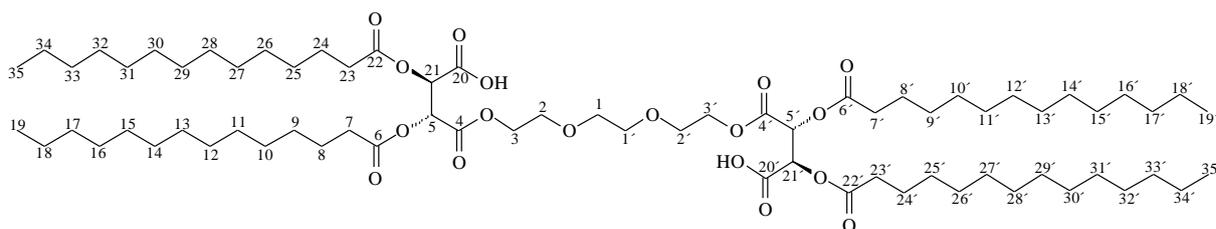
berechnet: 1141.7619Da [M-H]⁻, gefunden: 1141.7591Da [M-H]⁻.

5.3.11.4 Synthese von (2R,3S,16S,17R)-4,15-Dioxo-2,3,16,17-tetrakis(tetradecanoyloxy)-5,8,11,14-tetraoxaoctadecane-1,18-disäure (102).

Nach AAV 17 wurden 2.2g (4.02mmol) **10** in Gegenwart von 3g Molekularsieb (3Å, Pulver) in 100ml Chloroform gelöst und mit 268µl (2.0mmol) Triethylenglykol umgesetzt.

Ausbeute: 2.1g Öl (83% d. Th.)

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan/Essigsäure (30/10/1); **Detektion:** KMnO₄-Lsg; **R_f:** 0.34.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.87 ppm, t (12H), (an **C19**, **C35**, **C19'** und **C35'**); δ = 1.25 ppm, m (80H), (an **C9-C18**, **C25-C34**, **C9'-C18'** und **C25'-C34'**); δ = 1.60 ppm, m (8H), (an **C8**, **C24**, **C8'** und **C24'**); δ = 2.39 ppm, m (8H), an (**C7**, **C23**, **C7'** und **C23'**); δ = 3.63, 3.69 ppm, m (8H), (an **C1**, **C2**, **C1'** und **C2'**); δ = 4.30 ppm, m (4H) an **C3+C3'**; δ = 5.57 ppm, m (4H), (an **C5**, **C21**, **C5'** und **C21'**); δ = 8.20 ppm, m (2H), an **C20+C20'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (MHz, CDCl₃):

δ = 14.04 ppm (**C19**, **C35**, **C19'** und **C35'**); δ = 22.64 ppm (**C18**, **C34**, **C18'** und **C34'**); δ = 24.70 ppm (**C8**, **C24**, **C8'** und **C24'**); δ = 29.02- 31.89 ppm (**C9-C17**, **C25-C33**, **C9'-C17'** und **C25'-C33'**); δ = 33.66, 33.77 ppm (**C7**, **C23**, **C7'** und **C23'**); δ = 64.83 ppm **C3+C3'**; δ = 68.68 **C2+C2'**; δ = 70.30 **C1+C1'**; δ = 71.07, 71.14 ppm (**C5**, **C21**, **C5'** und **C21'**); δ = 166.30 ppm **C20+C20'**; δ = 169.74 ppm **C4+C4'**; δ = 172.72, 172.74 ppm (**C6**, **C22**, **C6'** und **C22'**).

ESI- Massenspektrum:

berechnet: 1253.8871Da [M-H]⁻, gefunden: 1253.8901Da [M-H]⁻.

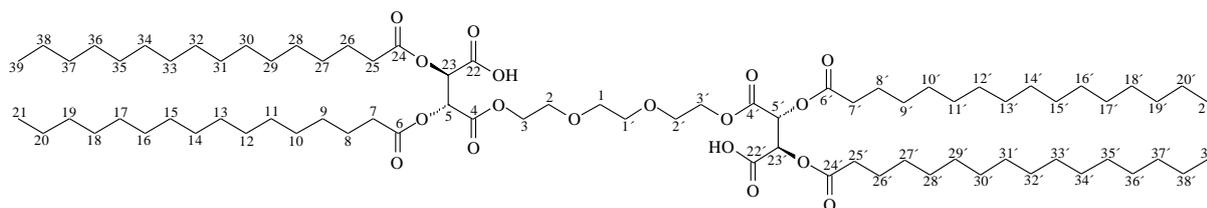
5.3.11.5 Synthese von (2*R*,3*S*,16*S*,17*R*)-4,15-Dioxo-2,3,16,17-tetrakis(palmitoyloxy)-5,8,11,14-tetraoxaoctadecane-1,18-disäure (103).

Nach AAV 17 wurden 2.5g (4.1mmol) **11** in Gegenwart von 3g Molekularsieb (3Å, Pulver) in 100ml Chloroform gelöst und mit 274µl (2.05mmol) Triethylenglykol umgesetzt.

Ausbeute: 2.5g farbloser Feststoff (90% d. Th.)

Schmelzpunkt: 46- 47 °C

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan/Essigsäure (30/10/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.36.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.87 ppm, t (12H), an (C21, C39, C21' und C39'); δ = 1.25 ppm, m (96H), (an C9-C20, C27-C38, C9'-C20' und C27'-C38'); δ = 1.60 ppm, m (8H), (an C8, C26, C8' und C26'); δ = 2.39 ppm, m (8H), (an C7, C25, C7' und C25'); δ = 3.63, 3.70 ppm, m (8H), (an C1, C2, C1' und C2'); δ = 4.30 ppm, m (4H), an C3+C3'; δ = 5.57 ppm, m (4H), (an C5, C23, C5' und C23'); δ = 8.75 ppm, m (2H), an C22+C22'.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (MHz, CDCl₃):

δ = 14.05 ppm (C21, C39, C21' und C39'); δ = 22.66 ppm (C20, C38, C20' und C38'); δ = 24.71, 24.75 ppm (C8, C26, C8' und C26'); δ = 29.02- 31.91 ppm (C9-C19, C27-C37, C9'-C19' und C27'-C37'); δ = 33.68 ppm (C7, C25, C7' und C25'); δ = 64.82 ppm C3+C3'; δ = 68.70 C2+C2'; δ = 70.28 C1+C1'; δ = 71.10 ppm (C5, C23, C5' und C23'); δ = 166.32 ppm C22+C22'; δ = 169.81 ppm C4+C4'; δ = 172.70, 172.75 ppm (C6, C24, C6' und C24').

ESI- Massenspektrum:

berechnet: 1366.0123Da [M-H]⁻, gefunden: 1366.0137Da [M-H]⁻.

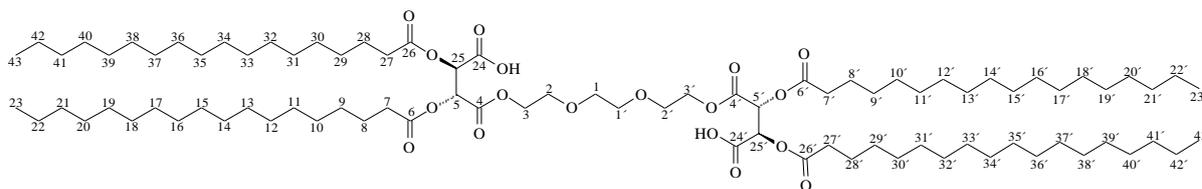
5.3.11.6 Synthese von (2*R*,3*S*,16*S*,17*R*)-4,15-Dioxo-2,3,16,17-tetrakis(stearoyloxy)-5,8,11,14-tetraoxaoctadecane-1,18-disäure (104).

Nach AAV 17 wurden 3.45g (5.19mmol) **12** in Gegenwart von 3g Molekularsieb (3Å, Pulver) in 100ml Chloroform gelöst und mit 347µl (2.59mmol) Triethylglykol umgesetzt.

Ausbeute: 3.3g farbloser Feststoff (86 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 59 - 60 °C

DC: Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan/Essigsäure (30/10/1); Detektion: KMnO₄-Lsg; R_f: 0.37.



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.88 ppm, t (12H), an (**C23, C43, C23'** und **C43'**); δ = 1.25 ppm, m (112H), (an **C9-C22, C29-C42, C9'-C22'** und **C29'-C42'**); δ = 1.62 ppm, m (8H), an (**C8, C28, C8'** und **C28'**); δ = 2.40 ppm, m (8H), an (**C7, C27, C7'** und **C27'**); δ = 3.66, 3.72 ppm, m (8H), (an **C1, C2, C1'** und **C2'**); δ = 4.23- 4.42 ppm, m (4H), an **C3+C3'**; δ = 5.56 ppm, m (4H) an (**C5, C25, C5'** und **C25'**); δ = 8.62 ppm, m (2H) an **C24+C24'**.

¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (100,625 MHz, CDCl₃):

δ = 14.06 ppm (**C23, C43, C23'** und **C43'**); δ = 22.66 ppm (**C22, C42, C22'** und **C42'**); δ = 24.71 ppm (**C8, C28, C8'** und **C28'**); δ = 29.02- 31.91ppm (**C9-C21, C29-C41, C9'-C21'** und **C29'-C41'**); δ = 33.68, 33.72 ppm (**C7, C27, C7'** und **C27'**); δ = 64.76 ppm **C3+C3'**; δ = 68.62 **C2+C2'**; δ = 70.20 **C1+C1'**; δ = 70.83, 71.04 ppm (**C5, C25, C5'** und **C25'**); δ = 165.98 ppm **C24+C24'**; δ = 168.87 ppm **C4+C4'**; δ = 172.63 ppm (**C6, C26, C6'** und **C26'**).

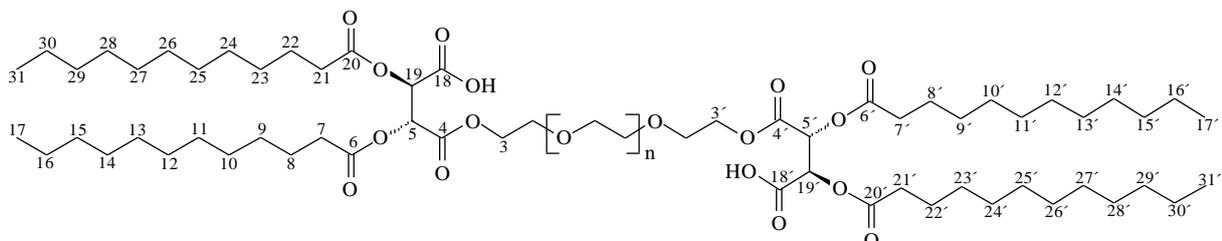
ESI- Massenspektrum:

berechnet: 1480.1521Da [M+H]⁺, gefunden: 1480.2021Da [M+H]⁺.

5.3.11.7 Synthese von (105).

Nach AAV 17 wurden 4.5g (9mmol) **9** in Gegenwart von 3g Molekularsieb (3Å, Pulver) in 100ml Chloroform gelöst und mit 1.8ml Polyethylenglykol (Av.MW. 400Da) umgesetzt.

Ausbeute: 5.4g hochviskos gelbes Öl (87% d. Th.)



¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃):

δ = 0.87 ppm, t (12H), an (C17, C31, C17' und C31'); δ = 1.25 ppm, m (64H), (an C9-C16, C23-C30, C9'-C16' und C23'-C30'); δ = 1.64 ppm, m (8H), an (C8, C22, C8' und C22'); δ = 2.39 ppm, m (8H), an (C7, C21, C7' und C21'); δ = 3.64, 3.68 ppm, m (28H), an die PEG-Kette; δ = 4.18-4.39 ppm, m (4H), an C3+C3'; δ = 5.52 ppm, m (4H), an (C5, C19, C5' und C19'); δ = 9.85 ppm, m (2H), an C18+C18'.

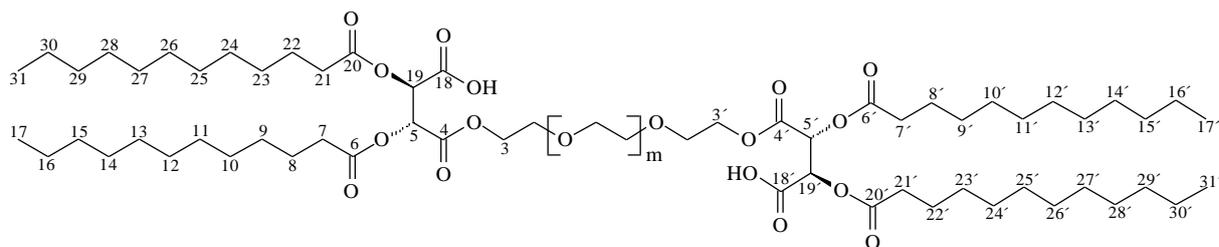
¹³C-NMR; DEPT; COSY ¹H/¹³C (MHz, CDCl₃):

δ = 14.00 ppm (C17, C31, C17' und C31'); δ = 22.58 ppm (C16, C30, C16' und C30'); δ = 24.64, 24.67 ppm (C8, C22, C8' und C22'); δ = 28.91- 31.81 ppm (C9-C15, C23-C29, C9'-C15' und C23'-C29'); δ = 33.60, 33.63 ppm (C7, C21, C7' und C21'); δ = 64.94 ppm C3+C3'; δ = 68.35 C2+C2'; δ = 69.94- 71.14 an die PEG-Kette; δ = 165.96 ppm C18+C18'; δ = 167.87-167.97 ppm C4+C4'; δ = 172.33, 172.49 ppm (C6, C20, C6' und C20').

5.3.11.8 Synthese von (106).

Nach AAV 17 wurden 3g (6mmol) **9** in Gegenwart von 3g Molekularsieb (3Å, Pulver) in 100ml Chloroform gelöst und mit 4.5ml Polyethylenglykol (Av.MW. 1500Da) umgesetzt.

Ausbeute: 6.7g Öl (90% d. Th.)



$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.82$ ppm, t (12H), an (**C17, C31, C17'** und **C31'**); $\delta = 1.20$ ppm, m (64H), (an **C9-C16, C23-C30, C9'-C16'** und **C23'-C30'**); $\delta = 1.56$ ppm, m (8H), an (**C8, C22, C8'** und **C22'**); $\delta = 2.33$ ppm, m (8H), an (**C7, C21, C7'** und **C21'**); $\delta = 3.59, 3.61$ ppm, m (8H), an die PEG-Kette; $\delta = 4.17- 4.29$ ppm, m (4H), an **C3+C3'**; $\delta = 5.53$ ppm, m (4H), an (**C5, C19, C5'** und **C19'**).

$^{13}\text{C-NMR}$; DEPT; COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (MHz, CDCl_3):

$\delta = 13.87$ ppm (**C17, C31, C17'** und **C31'**); $\delta = 22.42$ ppm (**C16, C30, C16'** und **C30'**); $\delta = 24.49, 24.55$ ppm (**C8, C22, C8'** und **C22'**); $\delta = 28.79- 31.66$ ppm (**C9-C15, C23-C29, C9'-C15'** und **C23'-C29'**); $\delta = 33.43, 33.56$ ppm (**C7, C21, C7'** und **C21'**); $\delta = 64.57$ ppm **C3+C3'**; $\delta = 68.36$ **C2+C2'**; $\delta = 70.14, 70.22, 70.29, 70.70$ und 71.11 an die PEG-Kette; $\delta = 166.26$ ppm **C18+C18'**; $\delta = 167.46$ ppm **C4+C4'**; $\delta = 172.17, 172.40$ ppm (**C6, C20, C6'** und **C20'**).

Literatur

- ¹ H. Zobelein, *Chem. Unserer Zeit*, **1992**, 26, 27-34
- ² M. Eggersdorfer, S. Warwel, G. Wulff, *Nachwachsende Rohstoffe - Perspektiven für die Chemie*, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim **1993**.
- ³ H. G. Hauthal, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **40**, **1992**, 996-1004.
- ⁴ M. Schwuger, R. Piorr, *Tenside Surf. Det.*, **24**, **1987**, 70-85.
- ⁵ H. Baumgart, A. Schlarb in: *Symposium Nachwachsende Rohstoffe - Perspektiven für die Chemie* (BML, Hrsg.), 1. Aufl., Landwirtschaftsverlag GmbH, Münster **1993**, 313-330.
- ⁶ C. Busch, W. Backe in: *Symposium Nachwachsende Rohstoffe - Perspektiven für die Chemie* (BML, Hrsg.), 1. Aufl., Landwirtschaftsverlag GmbH, Münster **1993**, 249-273
- ⁷ H. Eierdanz (Hrsg.), *Perspektiven nachwachsender Rohstoffe in der Chemie*, VCH-Verlag Weinheim, **1996**, 41
- ⁸ H. Mutlu, M. A. R. Meier, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **112**(1), **2010**, 10-30.
- ⁹ D. Peters, N. Holst, B. Herrmann, S. Lulies and H. Stolte; *Nachwachsende Rohstoffe in der Industrie*, 3 Aufl., Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., Gülzow **2010**, 12-25
- ¹⁰ A. Pel; *OCL.*, **8**, **2001**, 145-151
- ¹¹ W. P. Smith, *Int. J. Cosmet. Sci.*, **21**, **1999**, 33
- ¹² Y.-J. Wee, J.-N. Kim and H.-W. Ryn, *Food Technol. Biotechnol.*, **44**, **2006**, 163-172
- ¹³ S. C. Miyasaka, J. G. Buta, R. K. Howell, and C. D. Foy, *Plant Physiol.*, **96**, **1991**, 737-743
- ¹⁴ K. Täufel and F. Linow; *Fette, Seifen, Anstrichmittel*; **65** (10), **1963**, 795-799
- ¹⁵ T. Higuchi, H. Uno, I. Shimada; *J. Pharm Sci.*, **54** (2), **1965**, 302-305
- ¹⁶ G. M. Venkatesh, *Pharm. Dev. Technol.*, **3**(4), **1998**, 477-485.
- ¹⁷ M. S. El-Shahawi, S. E. Ghazy; *Transition Met. Chem.*, **17**, **1992**, 543-546
- ¹⁸ R. J. Motekaitis and A. E. Martell, *Inorg. Chem.*, **23**, **1984**, 18-23
- ¹⁹ S. E. Berger, C. V. Krolewski and L. C. Wize mann, *JAOCS*, **47**(5), **1970**, 168-170
- ²⁰ K. Kosswig, H. Stache, *Die Tenside*, Carl Hanser Verlag, München, Wien, **1993**
- ²¹ T. Lu, F. Han, G. Mao, G. Lin, J. Huang, X. Huang, Y. Wang, and H. Fu, *Langmuir*, **23** (6), **2007**, 2932-2936
- ²² F. M. Menger, K. D. Gabrielson, *Angew. Chem.*, **107**, **1995**, 2260-2278
- ²³ S. Santra, R. Tapeç, N. Theodoropoulou, J. Dobson, A. Hebard, and W. Tan, *Langmuir*, **17**, **2001**, 2900-2906
- ²⁴ G. G. Warr, R. Sen, D. F. Evans, J. E. Trend, *J. Phys. Chem.*, **92** (3), **1988**, 774-783

-
- ²⁵ S. Ajith, K. Rakshit, *J. Phys. Chem.*, *99* (40), **1995**, 14778-14783
- ²⁶ G. W. GRAY and P. A. Winsor, *Lyotropic Liquid Crystals*, *1*, **1976**, 1-12
- ²⁷ E. Alami, H. Levy, R. Zana, A. Skoulios, *Langmuir*, *9* (4), **1993**, 940-944
- ²⁸ C. C. Müller-Goymann, in *Lyotrope Flüssigkristalle: Grundlagen, Entwicklung, Anwendung*, H. Stegemeyer (Ed.), Steinkopff Verlag, Darmstadt. **1999**, 141
- ²⁹ R. Atkin, S. M. C. Bobillier and G. G. Warr, *J. Phys. Chem. B*, *114* (3), **2010**, 1350-1360
- ³⁰ M. T. Anderson, , S. J. Archbald, H. Dirkwager, W. A. Thomas; WO/2008/053037
- ³¹ J. Nowicki and J. Wasilewski, *Tenside Surf. Det.*, *42*, **2005**, 313-316
- ³² M.J. Schwuger: „Grenzflächenchemische und anwendungstechnische Eigenschaften von Alkylethersulfaten“, *Henkel-Referate*, *20*, **1984**, 23-28
- ³³ M. Zhu, W. Qiao, Y. Sun, H. Liu and Z. Li, *Tenside Surf. Det.*, *44*, **2007**, 226-229
- ³⁴ T. Banno, K. Toshima, K. Kawada and S. Matsumura, *J. Oleo Sci.*, *56* (9), **2007**, 493-499
- ³⁵ D. Bajpai and V. K. Tyagi, *Tenside Surf. Det.*, *45*, **2008**, 258-262
- ³⁶ J. M. Pestman, J. Kevelam, M. J. Blandamer, H. A. van Doren, R. M. Kellogg, and J. B. F. N. Engberts, *Langmuir*, *15* (6), **1999**, 2009–2014
- ³⁷ H. Kelkenberg, *Tenside Surf. Det.*, *25*, **1988**, 8-13
- ³⁸ D.K. Allen, B.Y. Tao, *J. Surf. Det.*, *2*, **1999**, 383-390
- ³⁹ G. Gawalek, *Tenside*, Akademie-Verlag Berlin, **1975**, 10-31
- ⁴⁰ P. L. Felgner, T. R. Gadek, M. Holm, R. Roman, H. W. Chan, M. Wenz, J. P. Northrop, G. M. Ringold, M. Danielsen, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, *84*, **1987**, 7413-7417
- ⁴¹ S. Sutthasupa, M. Shiotsuki, H. Matsuoka, T. Masuda, and F. Sanda, *Macromolecules*, *43* (4), **2010**, 1815-1822
- ⁴² C. Altieri, A. Bevilacqua, D. Cardillo and M. Sinigaglia, , *Int. J. Food Sci. Tech.*, *44*, **2009**, 359-366
- ⁴³ A. Corma, S. Iborra, S. Miquel and J. Primo, *J. Catal.*, *173*, **1998**, 315-321
- ⁴⁴ S. Wongsakul, P. Prasertsan, U. T. Bornscheuer, A. H-Kittikun, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, *105*, **2003**, 68-73
- ⁴⁵ M. Berger, K. Laumen, M.P. Schneider, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, *69*, **1992**, 955–960
- ⁴⁶ T. Blatt, S. Jaspers, U. Schönrock, U. Koop, Y. Wöhrmann, T. Raschke, C. Mummert, I. Kruse, T. Küper, G. M. Muhr (**2008**) German Patent WO2008101693 A2
- ⁴⁷ S. Y. Mhaskar, R. B. N. Prasad and G. Lakshminarayana, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, *67*, **1990**, 1015-1019
- ⁴⁸ R. Valivety, P. Jauregi, I. Gill, E. Vulfson, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, *74*, **1997**, 879-886

- ⁴⁹ P. Clapés, M. P. Infante, *Biocat. Biotrans.*, **20**, **2002**, 215-233
- ⁵⁰ K. Hill, O. Rhode, *Fett/Lipid*, **101**, **1999**, 25-33
- ⁵¹ J. A. Arcos, M. Bernabe, C. Otero, *Biotechnol. Bioeng.*, **57**, **1998**, 505-509
- ⁵² P. Nobmann, A. Smith, J. Dunne, G. henehan, P. Bourke; *Int. J. Food Microbiol.*, **128**, **2009**, 440-445
- ⁵³ M.P. Schneider, B. Haase, G. Machmüller; Enzymecatalyzed procedure for the preparation of monoesters of mono-, di- and oligosaccharides; German Patent: DE 19626943.1 (**1996**)
- ⁵⁴ T. Harada, N. Nishikito, Y. Moroi, R. Matuura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, **1981**, 2592-2597
- ⁵⁵ C. Frank, H. Frielinghaus, J. Allgaier and H. Prast; *Langmuir*, **23** (12), **2007**, 6526-6535
- ⁵⁶ K. Suga, T. Miyashige, T. Takada, S. Watanabe and M. Moriyama, *Aust. J. Chem.*, **21**, **1968**, 2333-2339
- ⁵⁷ G. T. Battaglini, J. L. Larson-Zobus and T. G. Baker, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **63**, **1986**, 1073-1077
- ⁵⁸ K. Schmid, A. Syldath, M. Neuss, D. Kischkel, T. Krohnen and H. Pawelczyk, Patent: EP19940906150 (**1997**)
- ⁵⁹ B. Farby, Tenside, *Chemie in unser Zeit*, **25**, **1991**, 214-222
- ⁶⁰ W. von Rybinski and K. Hill, *Angew. Chem.*, **110** (10), **1998**, 1394-1412
- ⁶¹ K. Hill, W. von Rybinski, G. Stoll, Alkyl Polyglycosides-Technology, Properties and Applications, VCH, Weinheim, **1997**.
- ⁶² F. M. Menger, C. A. Littau, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, **1991**, 1451-1452.
- ⁶³ M. J. Rosen, D. J. Tracy, *J. Surf. Det.*, **1**, **1998**, 547
- ⁶⁴ F. M. Menger, C.A. Littau,; *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, **1993**, 10083-10090
- ⁶⁵ R. Zana, J. Xia, in Gemini Surfactants: Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applications, (Eds.) Marcel Dekker, New York, **2003**, 331
- ⁶⁶ B. Aha, Bergische Universität Wuppertal, Dissertation **1999**
- ⁶⁷ P. Renouf, C. Mioskowski, L. Lebeau, *Tetrahedron Letters*, **39**, **1998**, 1357-1360
- ⁶⁸ C. A. Bunton, L. Robinson, J. Schaak, M. F. Stam, *J. Org. Chem.*, **36**, **1971**, 2346-2350
- ⁶⁹ R. Zana, Bolaform and dimeric (Gemini) Surfactants, 81-103, in Spec. Surfactants, ed. D. I. Robb, Publ. Blackie, London **1997**
- ⁷⁰ G. H. Escamilla, G. R. Newkome, *Angew. Chem.*, **106** (19), **1994**, 2013-2016
- ⁷¹ P.J.J.A. Buijnsters, C.L. García Rodríguez, E.L. Willighagen, N.A.J.M. Sommerdijk, A. Kremer, P. Camilleri, M.C. Feiters, R.J.M. Nolte, B. Zwanenburg, *Eur. J. Org. Chem.*, **8**, **2002**, 1397-1406

-
- ⁷² D. Shukla, V. K. Tyagi; *Tenside Surf. Det.*, 45 (2), **2008**, 72-75
- ⁷³ M. J. L. Castro, J. Kovensky, A. Fernandez Cirelli, *Langmuir*; 18, **2002**, 2477-2482
- ⁷⁴ V. Seredyuk, E. Alami, M. Nyden, K. Holmberg, A. V. Peresyphkin and F. M. Menger, *Colloids Surf., A* 203, **2002**, 245-258
- ⁷⁵ N. Jahan, N. Paul, C. P. Petropolis, D. G. Marangoni and T. B. Grindley, *J. Org. Chem.*, 74, **2009**, 7762-7773
- ⁷⁶ L. Pérez, J. L. Torres, A. Manresa, C. Solans, M. R. Infante, *Langmuir*, 12 (22), **1996**, 5296-5301
- ⁷⁷ Y. Zhu, A. Masuyama, M. Okahara, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 67 (7), **1990**, 459-463
- ⁷⁸ J. Yang, J. Xie, G. Chen, X. Chen, *Langmuir*, 25 (11), **2009**, 6100-6105
- ⁷⁹ F. L. Duivenvoorde, M. C. Feiters, S. J. van der Gaast, J. B. F. N. Engberts, *Langmuir*; 13, **1997**, 3737-3743
- ⁸⁰ M. C. Faustino Célia; R. T. Calado António; L. Garcia-Rio , *Biomacromolecules*, 10 (9), **2009**, 2508-2514
- ⁸¹ J. M. Pestman, K. R. Terpstra, M. C. A. Stuart, H. A. van Doren, A. Brisson, R. M. Kellogg, and J. B. F. N. Engberts, *Langmuir*, 13 (25), **1997**, 6857-6860
- ⁸² J. W. McBain, H. E. Martin, *J. Chem. Soc.*, 105, **1914**, 957
- ⁸³ G. S. Hartley, *Trans. Faraday Soc.*, 31, **1935**, 31
- ⁸⁴ F. M. Menger, *Acc. Chem. Res.*, 12, **1979**, 111-117
- ⁸⁵ P. Fromherz, *Nachr. Chem. Tech. Lab* , 29, **1981**, 537-540
- ⁸⁶ L. R. Fischer, D. G. Oakenfull, *Chem. Soc. Rev.*, 6, **1977**, 25-42
- ⁸⁷ ASTM Standard D1173, 2007. Standard Test Method for Foaming Properties of Surface-Active Agent. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007, DOI: 10.1520/D1173-07
- ⁸⁸ DIN 53902 Teil 1 (**1977**) Prüfung von Tensiden und Textilhilfsmitteln, Bestimmung des Schaumvermögens, Lochscheiben-Schlagverfahren
- ⁸⁹ T. Shida, Y. Homma, T. Misato, *Nippon Shokubutsu Byori Gakkaiho*, 47, **1981**, 175-181
- ⁹⁰ S. Seko, K. Seo, H. Nakano, H. Nihei, Y. Miyake, H. Suginaka, Toyo Jozo Co., Ltd., JP 63104915 A2 880510, CA 110 **1998** 121477
- ⁹¹ M. J. Bruce, Acidic Lipid Anhydrides, Patent: US3350413, **1967**
- ⁹² H. R. Jiles, R. Boyd, Cyclic Anhydrides of Acidic Lipids, Patent: 1051058, **1966**
- ⁹³ H. Auterhoff and I. Schwingel; *Arch. Pharmaz.*, 308 (8), **1975**, 583-587
- ⁹⁴ G. P. Liesen and C. N. Sukenik; *J. Org. Chem.*, 52, **1987**, 455-457

- ⁹⁵ K. Lange, M. P. Schneider; *O*-acylated hydroxy carboxylic acid anhydrides and a method for their preparation; German Patent: DE 102006014732 A1 (**2006**)
- ⁹⁶ M. Elsayed, Bergische Universität Wuppertal, Diplomarbeit 2001
- ⁹⁷ R. Ihizane, Bergische Universität Wuppertal, Diplomarbeit 2006
- ⁹⁸ P. E. Schulze, B. Acksteiner, B. Dusterberg, EP19860730051
- ⁹⁹ F. M. Menger, J. S. Keiper, *Angew. Chem.*, **112**, **2000**, 1980-1996
- ¹⁰⁰ M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1989**, Kap. 2, 3, 5
- ¹⁰¹ P. L. Du Nouy; *J. Gen. Physiol*, **1**, **1919**, 521-524
- ¹⁰² DIN 53902 Teil 1 (**1977**) Prüfung von Tensiden und Textilhilfsmitteln, Bestimmung des Schaumvermögens, Lochscheiben-Schlagverfahren
- ¹⁰³ R. A. García, R. van Grieken, J. Iglesias, V. Morales and D. Gordillo; *Chem. Mater.*, **2008**, **20** (9), 2964–2971
- ¹⁰⁴ G. Adam, D. Seebach; *Synthesis*, **1988**, 373-376
- ¹⁰⁵ W. R. Roush, L. Banfi; *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (12), **1988**, 3979-3982
- ¹⁰⁶ P. Sandler, W. Karo; (eds.) *Organic Functional Group Preparations Vol. III*, Academic Press, New York, **1972**, 129
- ¹⁰⁷ S.-J. Shiuey, J. J. Partridge, and M. R. Oskokovic; *J. Org. Chem.*, **53**, **1988**, 1040-1046
- ¹⁰⁸ C. M. Marson, R. C. Melling; *J. Org. Chem.*, **70**, **2005**, 9771-9779