

**Low Melting Sugar – Urea - Salt Mixtures as Solvents for Organic Reactions****Supporting Information****Table S-1.** Melting points of mixtures of carbohydrates, citric acid, sorbitol, urea and inorganic salts in different composition

Melting point	Fructose	Urea	Dimethylurea	NH <sub>4</sub> Cl	NaCl
65 °C	60	40			
67 °C	50	50			
73 °C	70	20			10
71 °C	60	20			20
78 °C	60	30			10
78 °C	50	25			25
71 °C	50	40			10
73 °C	50	30			20
73 °C	50	20			30
75 °C	70		30		
71 °C	60		40		
72 °C	50		50		
75 °C	40		60		
77 °C	30		70		
73 °C	60		30	10	
71 °C	50		40	10	
72 °C	50		30	20	

  

Melting point	Maltose	Dimethylurea	NaCl	NH <sub>4</sub> Cl
83 °C	30	70		
82 °C	60	30	10	
84 °C	50	40	10	
83 °C	50	30	20	
84 °C	50	40	10	
73 °C	50	40		10

Melting point	Glucose	Dimethylurea	Urea	NH <sub>4</sub> Cl	CaCl <sub>2</sub>
92 °C	60	40			
89 °C	50	50			
88 °C	40	60			
87 °C	30	70			
81 °C	60	30		10	
75 °C	50	40		10	
89 °C	50	40		10	
78 °C	60		30	10	
84 °C	50		25	25	
76 °C	50		40	10	
77 °C	50		30	20	
75 °C	50		40		10

Melting point	Mannose	Dimethylurea
92 °C	60	40
75 °C	30	70

Melting point	Lactose	Dimethylurea	NH <sub>4</sub> Cl
88 °C	60	30	10
86 °C	50	40	10

Melting point	Citric acid	Dimethylurea
65 °C	40	60
64 °C	30	70

Melting point	Sorbit	Dimethylurea	Urea	NH <sub>4</sub> Cl
77 °C	40	60		
76 °C	30	70		
67 °C	70		20	10

Melting point	Mannitol	Dimethylurea	NH <sub>4</sub> Cl
89 °C	50	40	10

Melting point	α Cyclodex.	Dimethylurea
77 °C	30	70

**Table S-2.** *Endo-exo* ratios of the reaction of **1** with **2a** and **2b** in different melts and with addition of LiClO<sub>4</sub> and Ce(OTf)<sub>3</sub>.

Composition of reaction melt	M.P. [°C]	Endo/exo ratio <sup>1</sup>					
		1 + 2a		1 + 2a + 1 equiv. LiClO <sub>4</sub>	1 + 2b + 1 equiv. LiClO <sub>4</sub>	1 + 2a + 10 mol% Ce(OTf) <sub>3</sub>	1 + 2b + 10 mol% Ce(OTf) <sub>3</sub>
Fructose / Urea (60:40)	65°C	2.7 : 1	2.3 : 1	2.3 : 1	Dec. <sup>2</sup>	2.3 : 1	2.7 : 1
Fructose / Urea / NaCl (70:20:10)	73°C	2.6 : 1	2.8 : 1	3.2 : 1	3.3 : 1	3.8 : 1	2.9 : 1
Fructose / DMU <sup>3</sup> (70:30)	71°C	2.9 : 1	3.0 : 1	3.0 : 1	3.4 : 1	3.4 : 1	3.1 : 1
Maltose / DMU (30:70)	83°C	3.3 : 1	3.9:1	3.6 : 1	3.4 : 1	3.6 : 1	3.3 : 1
Maltose / DMU / NaCl (50:40:10)	84°C	2.2 : 1	3.5 : 1	3.5 : 1	3.7 : 1	3.2 : 1	3.2 : 1
Maltose / DMU / NH <sub>4</sub> Cl (50:40:10)	73°C	3.1 : 1	2.6 : 1	3.2 : 1	3.3 : 1	3.8 : 1	3.1 : 1
Mannose / DMU (30 : 70)	75°C	3.4 : 1	3.1 : 1	3.8 : 1	3.8 : 1	3.2 : 1	3.8 : 1
Lactose / DMU / NH <sub>4</sub> Cl (60:30:10)	88°C	3.6 : 1	2.1 : 1	3.1 : 1	4.5 : 1	3.6 : 1	2.4 : 1
Glucose / DMU (60 : 40)	92°C	3 : 1	2.4 : 1	3.0 : 1	2.4 : 1	3.3 : 1	3.0 : 1
Glucose / Dimethy.Urea 30 : 70	87°C	3.5 : 1	4.1 : 1	4.1 : 1	5.2 : 1	3.5 : 1	3.3 : 1
Glucose / DMU / NH <sub>4</sub> Cl (50:40:10)	75°C	2.5 : 1	3 : 1	4.1 : 1	3.3 : 1	3.4 : 1	2.8 : 1
Mannitol / DMU / NH <sub>4</sub> Cl (50:40:10)	89°C	2.65 : 1	3.5 : 1	3.76 : 1	3.8 : 1	3.44 : 1	4.0 : 1
α-Cyclodextrine / DMU (30:70)	77°C	3.5 : 1	3.6 : 1	2.8 : 1	3.8 : 1	-	3.3 : 1
Citric Acid / DMU (40:60)	65°C	3.6 : 1	2.8 : 1	4.5 : 1	3.4 : 1	3.8 : 1	4.0 : 1
Glucose / Urea / NH <sub>4</sub> Cl (60:30:10)	78°C	2.5 : 1	3 : 1	2.6 : 1	2.9 . 1	2.5 : 1	2.5 : 1
Glucose / Urea / CaCl <sub>2</sub> (50:40:10)	75°C	3.2 : 1	2.6 : 1	2.3 : 1	2.7 : 1	3.3 : 1	2.6 : 1
Fructose / DMU / NH <sub>4</sub> Cl (60:30:10)	73°C	3.7 : 1	2.7 : 1	3.4 : 1	2.3 : 1	3.7 : 1	3.0 : 1
Sorbitol / DMU (40:60)	77°C	3.7 : 1	4.4 : 1	4.0 : 1	4.0 : 1	3.7 : 1	3.1 : 1
Sorbitol / DMU / NH <sub>4</sub> Cl (70:20:10)	67°C	5.0 : 1	3.7 : 1	3.2 : 1	2.5 : 1	3.1 : 1	2.5 : 1

<sup>1</sup>Determined by gas chromatography. <sup>2</sup>Decomposition of reaction mixture. <sup>3</sup>N,N-dimethylurea.