

Zur Bewältigung dieser Probleme haben wir erstmals die guten Lösungseigenschaften von komprimierten Gasen im überkritischen Zustand^[1] in einer Strömungsapparatur ausgenutzt. Mit dieser Methode gelang es – unseres Wissens erstmals – beim thermischen Abbau von Chitin^[2] das Primärprodukt 2-Acetamido-1,6-anhydro-2-desoxy- β -D-glucopyranose^[3], einen als Ausgangsstoff für die Synthese physiologisch wirksamer Oligosaccharide bedeutsamen Aminosucker^[4], nachzuweisen und im präparativen Maßstab zu isolieren. Weiterhin konnte Cellulose zu 98 % abgebaut werden.

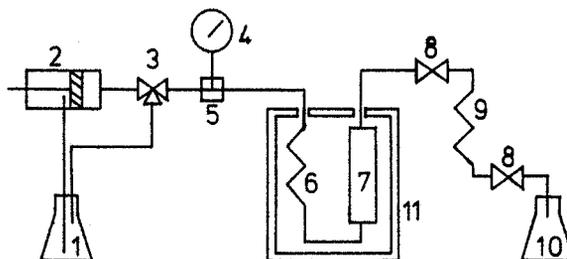


Abb. 1. Schematischer Aufbau der Apparatur. 1 Lösungsmittelvorratsgefäß, 2 Hochdruckpumpe bis 500 bar (HPLC-Pumpe), 3 Überdruckventil, 4 Manometer bis 600 bar, 5 T-Stück, 6 Vorwärmkapillare (Durchmesser 1.6 mm), 7 Reaktor ($V=50$ ml), 8 Ventil, 9 Wärmeaustauscher (Kapillare mit 1.6 mm Durchmesser), 10 Auffanggefäß, 11 GC-Ofen.

Thermischer Abbau von Cellulose und Chitin in überkritischem Aceton

Von Peter Köll und Jürgen Metzger^[*]

Beim thermischen Abbau von Polysacchariden ist die schnelle Abführung der Primärprodukte aus der Reaktionszone eine entscheidende Voraussetzung für die präparative und gegebenenfalls technische Anwendung dieser Reaktion unter dem Aspekt der Gewinnung möglichst einheitlicher Produkte. Herkömmliche Pyrolyseverfahren führen insbesondere bei größeren Ansätzen zu Sekundärreaktionen mit starker Verkohlung. Dies kann auch durch Arbeiten im Vakuum nicht vollständig verhindert werden; außerdem wird dabei die Pyrolyse durch den schlechten Wärmeübergang erschwert.

[*] Prof. Dr. P. Köll, Dr. J. Metzger
Fachbereich 4 (Naturwissenschaften) der Universität
Ammerländer Heerstraße 67-99, D-2900 Oldenburg

Die verwendete Apparatur (Abb. 1) wurde im wesentlichen aus HPLC-Ausrüstungsteilen zusammengesetzt; zum Heizen diente ein GC-Ofen. Aceton ($T_c=508.5$ K, $P_c=47$ bar) erwies sich als aprotisches Lösungsmittel als besonders vorteilhaft. In einem typischen Versuch wurden 18 g mikrokristalline Cellulose (Merck; Trockengewicht 17.1 g) in eine präparative HPLC-Säule eingebracht und bei einem Druck von 250 bar mit Aceton bei einer durchschnittlichen Strömungsgeschwindigkeit von 4.5 ml/min behandelt. Die Anfangstemperatur von 250°C wurde bis zum Ende des Abbaus (nach 10h) langsam auf 340°C gesteigert. Es verblieb lediglich ein Extraktionsrückstand von 0.36 g (2.1 %). Einengen der Acetonlösung im Vakuum ergab 18.3 g eines dunklen Sirups, der, wie die Dünnschichtchromatographie zeigte, im wesentlichen aus niedermolekularen Produkten bestand. Die Massenbilanz übersteigt 100 %, da in geringem Maße auch schwerflüchtige Kondensa-

tionsprodukte des Acetons entstehen. Da die Gasentwicklung während der Reaktion jedoch sehr gering ist, kann angenommen werden, daß tatsächlich annähernd 98 % der Cellulose verflüssigt wurden. Durch Vergleich mit authentischem Material ließen sich als Hauptprodukte insbesondere Anhydrozucker identifizieren. Folgende Anteile (bezogen auf eingesetzte Cellulose) wurden durch quantitative Gaschromatographie der Acetate bestimmt (Carlo Erba Fractovap 2300, Säule 2 m XE 60, $T=473$ K, Einspritzblock 523 K, 20 ml He/min, Triacetyl-1,6-anhydrogalactofuranose als interner Standard):

38.8 % 1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose („Glucosan“), 4.3 % 1,6-Anhydro- β -D-glucofuranose, 4.0 % 1,4:3,6-Dianhydro- α -D-glucopyranose, ca. 1 % 1,6-Anhydro-3,4-didesoxy- β -glycerohex-3-enopyranos-2-ulose.

Die Glucosan-Ausbeute kann im Vergleich zur Ausbeute bei der Vakuumpyrolyse als ausgezeichnet gelten^[5]. Die Cellulose wird von Aceton trotz der hohen Temperatur außerordentlich schonend abgebaut. So besitzt der Rückstand bei 50proz. Zersetzung nach Diffraktometeraufnahmen noch die Kristallinität der eingesetzten Cellulose. Auch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten in diesem Stadium keine tiefgreifenden Veränderungen der ursprünglichen Struktur.

Chitin (Fluka, pract., Aschegehalt 5 %; 15.0 g) wurde in gleicher Weise wie Cellulose im Temperaturbereich 250–340 °C bei 250 bar durch Aceton bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 5.0 ml/min während 7.5 h abgebaut. Der Rückstand betrug 2.3 g (15.3 %). Einengen der Acetonlösung lieferte 16.4 g eines leichtbeweglichen schwarzen Öls. In diesem Öl konnten durch GC/MS-Kopplung Acetamid und Diacetamid identifiziert werden. Weiterhin zeigte die Dünnschichtchromatographie die Anwesenheit der 1,6-Anhydro-3,4-didesoxy- β -D-glycerohex-3-enopyranos-2-ulose. Verteilung des Sirups zwischen Wasser und Chloroform lieferte 4.1 g wasserlöslichen Anteil und 12.3 g Chloroformextrakt. Aus dem wasserlöslichen Anteil konnten durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Aceton als Eluierungsmittel 0.8 g (5.6 %) der Hauptzuckerkomponente 2-Acetamido-1,6-anhydro-2-desoxy- β -D-glucopyranose^[3] kristallin gewonnen werden. Der tatsächliche Anteil dieses Zuckers im Pyrolysat ist höher; allerdings ist die weitergehende Kristallisation durch Verunreinigung mit Acetamid erschwert. Trotzdem kann die Ausbeute im Hinblick auf die gute Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials und die relativ einfache Reaktionsführung und Isolierung als präparativ interessant gelten.

Eingegangen am 21. Juli 1978 [Z 54]

- [1] P. F. M. Paul, W. S. Wise: The Principles of Gas Extraction. Mills and Boon, London 1971.
- [2] R. A. A. Muzzarelli: Chitin. Pergamon Press, Oxford 1977.
- [3] F. Micheel, E. Michaelis, Chem. Ber. 96, 1959 (1963).
- [4] Y. Rabinsohn, A. J. Acher, D. Shapiro, J. Org. Chem. 38, 202 (1973); F. Schmitt, P. Sinay, Carbohydr. Res. 29, 99 (1973).
- [5] F. Shafizadeh, Y. L. Fu, Carbohydr. Res. 29, 113 (1973); F. Shafizadeh, Adv. Carbohydr. Res. 23, 419 (1968).