

Im T_s -Diagramm für CO_2 (Abb. 5) sieht man an der schraffierten Fläche innerhalb des überkritischen Gebietes sehr deutlich, wie groß der Fahrbereich einer Pilotanlage für die Naturstoffextraktion sein muß, damit die Betriebszustände für die spätere Produktionsanlage optimiert werden können. Mit den so bestimmten Betriebszuständen und Fahrzeiten für die einzelnen Prozeßschritte läßt sich der Verlauf von Druck und Temperatur über die Zeit auftragen, wie es beispielhaft in Abbildung 6 für den bereits erläuterten einstufigen Extraktionsprozeß geschehen ist.

Eingegangen am 14. Juni 1978 [A 235]

- [1] K. Zosel, DOS 1493190 (1963), Studiengesellschaft Kohle.
- [2] O. Vitzthum, P. Hubert, W. Sirtl, DBP 2127618 (1971) (Br. Pat. 1388581 (1975)), Hag AG.
- [3] O. Vitzthum, P. Hubert, DBP 2127611 (1971) (Br. Pat. 1336511 (1973)), Studiengesellschaft Kohle.
- [4] W. Roselius, O. Vitzthum, P. Hubert, DAS 2141205 (1971), Hag AG.
- [5] F. Cramer, Chem.-Ing.-Tech. 27, 484 (1955).
- [6] M. P. Vukalovich, V. Altunin: Thermophysical Properties of Carbon Dioxide. Collet's, London 1968.
- [7] N. B. Vargaftik: Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases. 2. Aufl. Hemisphere Publishing, London 1955.
- [8] IUPAC: International Tables of the Fluid State Carbon Dioxide. Pergamon Press, Oxford 1973.

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Thermischer Abbau von Cellulose und Chitin in überkritischem Aceton

Von Peter Köll und Jürgen Metzger^[*]

Beim thermischen Abbau von Polysacchariden ist die schnelle Abfuhr 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

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 Aminozucker^[4], nachzuweisen und im präparativen Maßstab zu isolieren. Weiterhin konnte Cellulose zu 98 % abgebaut werden.

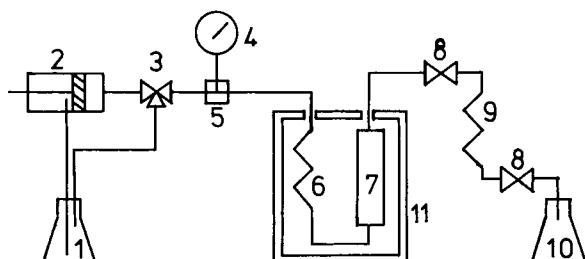


Abb. 1. Schematischer Aufbau der Apparatur. 1 Lösungsmittelvorratsgefäß, 2 Hochdruckpumpe bis 500 bar (HPLC-Pumpe), 3 Überdruckventil, 4 Manometer bis 600 bar, 5 T-Stück, 6 Vorwärmkapillare (Durchmesser 1.6 mm), 7 Reaktor ($V=50$ ml), 8 Ventil, 9 Wärmeaustauscher (Kapillare mit 1.6 mm Durchmesser), 10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

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 aprotonisches 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 10 h) 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, $T=473\text{ K}$, 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.

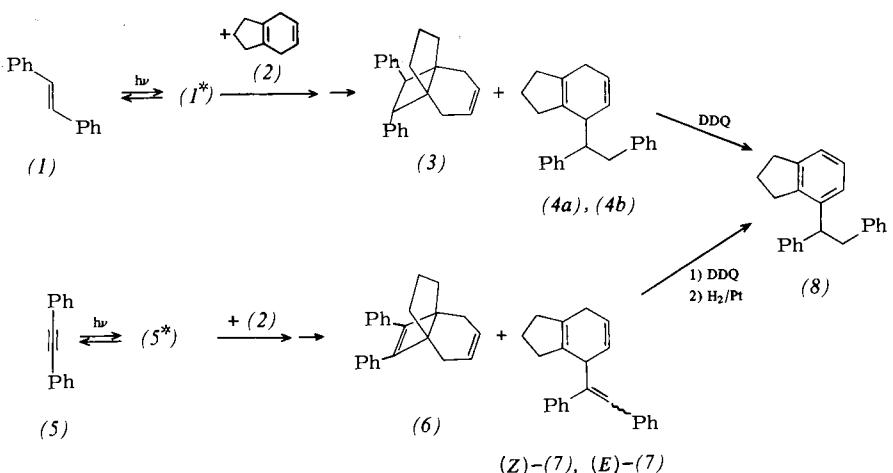
Die Glucosan-Ausbeute kann im Vergleich zur Ausbeute bei der Vakuumpyrolyse als ausgezeichnet gelten^[5]. Die Cellu-

- [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).

Eine neue photochemische Propellansynthese^[**]

Von Gerd Kaupp und Michael Stark^[*]

Die bisherigen photochemischen Propellansynthesen^[1] nutzen intramolekulare [2+2]^[1,2], [4+2]^[11] und [4+4]-Cycloadditionen^[3] oder Afsangreaktionen zweifach überbrückter elektronisch angeregter konjugierter Alkene mit einfachen Alkenen^[1,4]. Wir konnten jetzt acyclische Chromophore nach der Lichtabsorption mit bicyclischen Alkenen zu Propellanan abfangen.



lose 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 Dünnenschichtchromatographie die Anwesenheit der 1,6-Anhydro-3,4-didesoxy- β -D-glycero-hex-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).

Tabelle 1. Eigenschaften von (3), (6), (8), (9) und (10). Diese Verbindungen ergeben korrekte Elementaranalysen.

	Fp [°C]	$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4 , δ)	UV (CH_3CN) [nm] ($\log \epsilon$)
(3) [a]	76	7.3–6.9 (10 H, m), 6.0–5.5 (2 H, m), 3.77 (1 H, AB, $J=10.5\text{ Hz}$, $\Delta\nu_{1/2}=3.5\text{ Hz}$), 3.51 (1 H, BA, $\Delta\nu_{1/2}=2\text{ Hz}$), 2.51 (1 H, dd, $J=16, 6\text{ Hz}$), 2.15–1.1 (9 H, m)	
(6) [b]	79	7.5–6.95 (10 H, m), 5.9–5.6 (2 H, m), 2.7–2.35 (2 H, m), 2.2–1.5 (6 H, m), 1.5–1.0 (2 H, m)	226 (4.23), 286 (4.02), 293 (sh, 4.01), 310 (sh, 3.93), 330 (sh, 3.59)
(8)		7.2–6.75 (13 H, m), 4.14 (1 H, t, $J=7.5\text{ Hz}$), 3.22 (2 H, d, $J=7.5\text{ Hz}$), 2.77 (2 H, t, $J=7\text{ Hz}$), 2.50 (2 H, t, $J=7\text{ Hz}$), 1.83 (2 H, quin., $J=7\text{ Hz}$)	
(9)	122	7.3–6.9 (10 H, m), 5.95–5.5 (4 H, m), 3.89 (2 H, s), 2.23 (2 H, dAB, $J=16.5, 5.5\text{ Hz}$), 1.99 (2 H, br. AB, $J=16.5\text{ Hz}$), 1.88 (2 H, dBA), 1.64 (2 H, br. BA, $\Delta\nu_{1/2}$ ca. 7 Hz)	226, 268 (sh), 275, 283 (sh), 294 (sh), 310 (sh), 332 (sh)
(10) [c]	85	7.25–6.95 (10 H, m), 5.9–5.55 (4 H, m), 2.35 (4 H, br. AB, $J=16\text{ Hz}$, $\Delta\nu_{1/2}$ ca. 9 Hz), 2.08 (4 H, br. BA, $\Delta\nu_{1/2}=3.5\text{ Hz}$)	226, 268 (sh), 275, 283 (sh), 294 (sh), 310 (sh), 332 (sh)

[a] $^{13}\text{C-NMR}$ (90.5 MHz, CDCl_3): $\delta=141.5, 140.6$ (quart., arom. C), 129.4, 127.4 (olefin. C), 128.1, 128.0, 127.8, 127.0 (σ -, m -arom. C), 125.9, 125.7 (p -arom. C), 50.8, 49.4 (Brückenkopf-C), 46.9, 45.3 (benzyl. C), 41.7, 37.2, 35.1, 30.3, 24.9 (allyl. und aliph. C). [b] Fluoreszenz (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}^{\text{Kor}}$ =380 nm, $\Phi_{\text{FI}}=0.60$. [c] Fluoreszenz (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}^{\text{Kor}}$ =380 nm.

[*] Univ.-Doz. Dr. G. Kaupp, Dipl.-Chem. M. Stark
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.