

Note

Praktische Darstellung von 1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose durch Vakuum- pyrolyse von Stärke. Kriterien für den Bau eines Stahlreaktors*

MILOSLAV ČERNÝ, TOMÁŠ TRNKA

Institut für Organische Chemie, Karls-Universität, 128 40 Prag 2 (Tschechoslowakei)

UND HARTMUT REDLICH

Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg, 2000 Hamburg 13 (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen am 5. August 1987; angenommen am 14. September 1987)

1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose kann heute als eine wichtige Substanz in der Kohlenhydratchemie betrachtet werden. Ihre Verwendung in der Synthese von modifizierten Sacchariden, z.B. von Desoxy-, Halogen-, Aminosacchariden, Oligosacchariden und auch von Polysacchariden wurde in Übersichtsartikeln^{1–4} beschrieben. Zudem hat sich diese Verbindung in den letzten Jahren als ein geeigneter Ausgangsstoff erwiesen, der in wertvolle Synthone zur Synthese von verschiedenen Naturstoffen einfach umgewandelt werden kann^{5–10}.

Obwohl das Prinzip der Stärkepyrolyse schon sehr lange bekannt ist¹ und obwohl einige andere synthetische Verfahren zur Darstellung von 1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose ausgearbeitet worden sind^{11,12}, lassen immer wiederkehrende Anfragen zur preiswerten Verfügbarkeit dieser Verbindung es sinnvoll erscheinen, allgemeine Kriterien zum Bau einer Stärkepyrolyseapparatur, wie sie in Prag und Hamburg seit etwa zwei Jahrzehnten entwickelt und betrieben wird, darzulegen.

Die nachstehend beschriebene Anlage zeichnet sich gegenüber älteren Beschreibungen von aus Glas aufgebauten Apparaturen durch folgende Vorzüge aus: Das wohl wichtigste Kriterium ist die sehr hohe Betriebssicherheit im Vergleich zu Glasapparaturen, gerade unter den als kritisch anzusehenden Vakuumarbeitsbedingungen. Auch die Lebensdauer dieser Anlage beträgt ein Vielfaches im Vergleich. Weiterhin sind Reinigungsmöglichkeiten, Reparaturen und Wartungsarbeiten sehr viel einfacher durchzuführen. Auch ist die Menge der zur Pyrolyse einzusetzenden Stärke deutlich größer als dies im Allgemeinen in gläsernen Anlagen möglich ist. Pro Pyrolyse von ~ 1 kg Stärke werden etwa 100–200 g 1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose erhalten.

*Herrn Professor Dr. Hans Paulsen gewidmet.

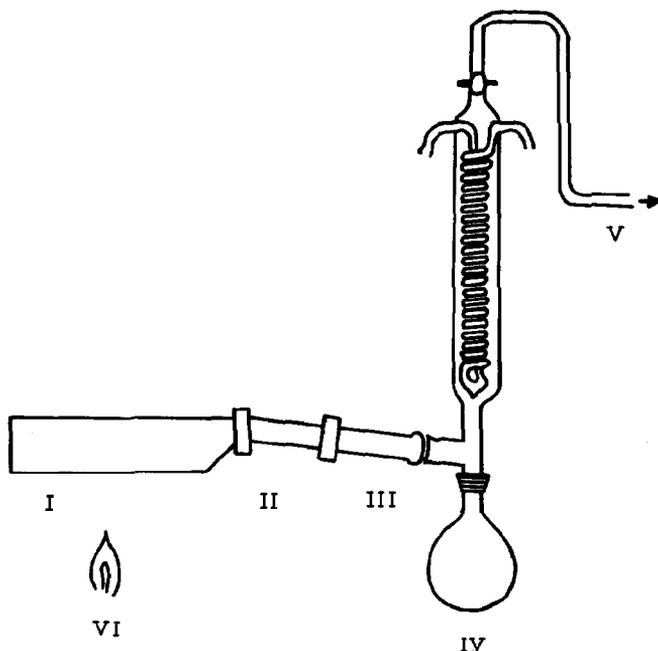


Abb. 1. Schematischer Aufbau der Vakuumpyrolyseapparatur.

Allgemeine Beschreibung und Aufbau der Vakuumpyrolyseapparatur. — Die Anlage besteht aus einem Stahlreaktor (I), einem Übergangrohr aus Stahl (II) und Glas (III), einer Kondensationsvorrichtung mit Auffangkolben (IV), einer Wasserstrahlpumpeneinrichtung mit Druckmanometer (V) und einer Heizung (VI). (Abb. 1. Alle Angaben in den Abb. in mm.)

Der pfannenförmige Reaktor ist grossen Wärme- und Druckbelastungen ausgesetzt, so dass eine solide Konstruktion, wenn möglich mit zusätzlichen Aussteifungen, nötig ist. Das benutzte Baumaterial sollte hochwertiger Stahl sein (in Deutschland z.B. V2a), der korrosionsbeständig ist und eine geringe Wärmeleitfähigkeit aufweist; die Wandstärke des Reaktors sollte mindestens 3–4 mm ausmachen. Von grosser Wichtigkeit ist der in Abb. 2 angedeutete Steg, der ein vorzeitiges Abfließen des Pyrolysates verhindert.

Um das Gerät nach der Pyrolyse reinigen zu können, ist es notwendig, direkt am Reaktor eine Öffnungsmöglichkeit zu haben. Es hat sich bewährt, an den Reaktor zunächst ein weiteres Stahlrohr ausgewinkelt ($\sim 20^\circ$) anzuschliessen, das z.B. durch einen Flansch oder durch eine grosse Überwurfmutter am Reaktor befestigt werden kann. Als Dichtung hat sich ein Kupfering von ~ 1 mm Dicke bewährt. Der Übergang vom Reaktor zum Rohr sollte ganz glatt sein (Abb. 3).

Der Übergang vom Stahlrohr (II) zum Glasrohr (III) sollte mit genau passenden Planschliffen gemacht werden, dazwischen wird mit einer Silicongummi- oder Teflon-Dichtung abgedichtet. Die Planschliffe werden mit einem Flansch oder

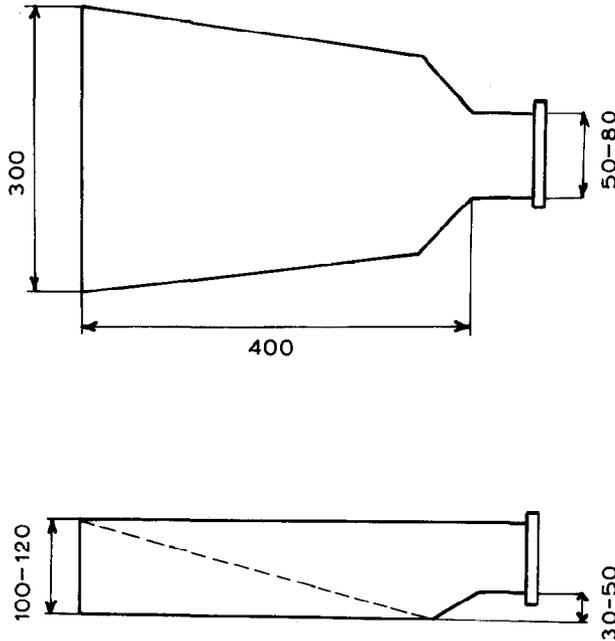


Abb. 2. Stahlreaktor.

einer festen Überwurfmutter zusammengehalten. Am anderen Ende des Glasrohrs sollte vorteilhafterweise ein Kugelschliff sein, der mit einer starken Klammer und einer Feststellvorrichtung festgesetzt werden kann. Das Rohr im Übergangsstück sollte eine Neigung von $\sim 20^\circ$ haben. Ein grosser Intensivkühler und ein Kolben $\sim 1-2$ L sind empfehlenswert.

Das Vakuum sollte durch vier Wasserstrahlpumpen mit möglichst grosser Saugleistung realisiert werden. Wichtig ist, dass der Schliff am oberen Teil des Kühlers einen grossen Durchmesser hat, damit der wirksame Querschnitt nicht zu klein wird. Ein Anschluss für ein Manometer sollte eine ständige Kontrolle des Unterdrucks ermöglichen.

Die Pfanne des Reaktors wird horizontal orientiert aufgebaut und gut befestigt. Die intensive Heizung wird mit 4-6 Gasbrennern (Bunsen) durchgeführt,

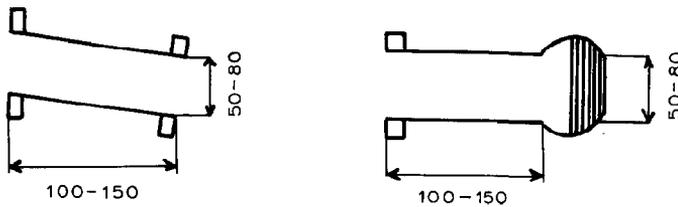


Abb. 3. Übergang aus Stahl- und Glasrohr.

wobei die Brenner auf einer beweglichen Platte stehen sollten (labor boys), so dass die Intensität der Wärmezufuhr reguliert werden kann.

Betrieb der Anlage. — Füllung der Stärke. Stärke (~1 kg) wird in die Pfanne so eingeladen, dass sie schräg liegen kann, s. Abb. 2. Es werden zuerst die Rohre und dann der Rest der Anlage zusammengebaut.

Anheizen. Zuerst wird die Apparatur evakuiert (1,3 kPa), dann vorsichtig auf 150–200° erwärmt. Zu Anfang der Pyrolyse kann man starken Dampfanfall und die Drucksteigerung (13 kPa) beobachten. Wenn der Druck wieder fällt (~2,5 kPa), wird stärker geheizt bis max. 350–450° je nach den zu erprobenden Eigenschaften der jeweiligen Anlage. Die Pyrolyse soll so schnell geführt werden wie möglich, aber das Vakuum soll immer besser als 6,5 kPa sein. Das Produkt der Pyrolyse, ein hellbrauner bis brauner Sirup, fließt das Ableitungsrohr hinunter.

Abbruch der Pyrolyse. Das Ende der Pyrolyse erkennt man daran, dass sich trotz erheblicher Wärmezufuhr das Vakuum ständig verbessert und das Ableitungsrohr sich abkühlt. Man lässt die Pyrolyseapparatur abkühlen und belüftet sie dann vorsichtig (bei vorzeitiger Belüftung könnten sich die glühende Kohlenreste heftig entzünden). Der Pyrolyserückstand kann von den Pfannenwänden ziemlich leicht abgekratzt werden.

Aufarbeitung der Pyrolyseprodukte. — Das Kondensat wird mit Wasser (2 Vol.) versetzt, erwärmt, mit Aktivkohle (~50 g) kurz eingekocht und dann über Nacht stehengelassen. Nach dem Abfiltrieren durch eine dicke Schicht von Filtrierschnitzeln wird die Lösung zu einem hellbraunen Sirup am Rotationsverdampfer stark eingeeengt. Der warme Rückstand wird in ein Becherglas gegossen und mit dem gleichen Volumen Aceton verdünnt. Nach ein- bis zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird die auskristallisierte 1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose scharf abgesaugt und mit wenig eiskaltem Aceton gewaschen. Das rohe Produkt kann zur weiteren Reinigung aus heissem Ethanol–Aceton umkristallisiert werden.

Die Stärke. — Nach unseren Erfahrungen hat sich für die Pyrolyse als beste eine gekörnte Weizenstärke bewährt. Versuche mit Reisstärke oder Kartoffelstärke führten zu schlechteren Ausbeuten. Auch kleine Verunreinigungen der Stärke können die Ausbeute deutlich herabsetzen¹. Deshalb empfiehlt es sich noch vor der Durchführung der Pyrolyse im grossen Maßstab, die in Frage kommende Stärke in einer gläsernen Pyrolyseapparatur zu überprüfen und eventuell zu reinigen¹.

Beispiel für eine Pyrolyse von Weizenstärke. — Einwaage an gekörnter Weizenstärke 800 g; Pyrolysedauer 50–60 min; erhaltener Sirup 270 g (~34% bezogen auf die eingewogene Stärke). Ausbeute an roher 1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose: 125–150 g (15–18.5%). Nach Umkristallisieren aus heissem Ethanol–Aceton bekommt man durchschnittlich 130 g des ausreichend reinen Produkts vom Schmp. 173–175°, $[\alpha]_D^{20} -65^\circ$ (Wasser); Lit.¹³ Schmp. 178°, $[\alpha]_D^{20} -66.5^\circ$ (Wasser). Das rohe Produkt ist zur Darstellung von 1,6-Anhydro-2,4-di-*O-p*-toluolsulfonyl- β -D-glucopyranose¹⁴ gut geeignet.

LITERATUR

- 1 M. ČERNÝ UND J. STANĚK, JR., *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 34 (1977) 23–177.
- 2 C. SCHUERCH, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 39 (1981) 157–212.
- 3 H. PAULSEN, *Chem. Soc. Rev.*, 13 (1984) 15–45.
- 4 H. PAULSEN, *New Synthetic Methodology and Functionally Interesting Compounds*, Kodasha, Tokyo, 1986, SS. 243–270.
- 5 P. J. HODGES UND G. PROCTER, *Tetrahedron Lett.*, 26 (1985) 4111–4114.
- 6 A. F. SVIRIDOV, in I. V. TORGOV (Ed.), *Progress Chimii Uglevodov*, Nauka, Moskau, 1985, SS. 202–229.
- 7 R. BAKER, R. HUGH, O. BOYES, D. M. P. BROOM, J. A. DEVLIN UND C. J. SWAIN, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 829–831.
- 8 B. FRASER-REID, L. MAGDZINSKI UND B. MOLINO, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 731–734.
- 9 J. GODOY, S. V. LEY UND B. LYGO, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 1381–1382.
- 10 A. G. KELLY UND J. S. ROBERTS, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 228–229.
- 11 M. KLOOSTERMAN, M. J. DEES, G. A. VAN DER MAREL UND J. H. VAN BOOM, *Recl. Chim. Pays-Bas*, 104 (1985) 116–119.
- 12 M. AKAGI, S. TEJIMA UND M. HAGA, *Chem. Pharm. Bull.*, 10 (1962) 905–909.
- 13 C. TANRET, *C. R. Acad. Sci., Ser C*, 119 (1984) 158–161.
- 14 M. ČERNÝ, V. GUT UND J. PACÁK, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 26 (1961) 2542–2550.