

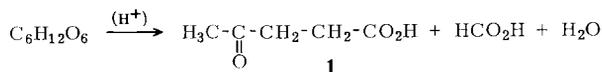
Jürgen Dahlmann

Notiz über die Darstellung von Lävulinsäure

Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 28. Juni 1968)

Lävulinsäure (**1**) wird meist aus Hexosen (bzw. aus Kohlenhydraten, die bei der Hydrolyse Hexosen liefern) durch Umsetzung mit Mineralsäuren¹⁾ dargestellt, wobei sich immer beträchtliche Mengen Huminstoffe bilden.



Wird diese Reaktion mit verdünnter Säure bei ca. 100° unter Normaldruck durchgeführt, so beträgt die Ausbeute nur 20–30%²⁾. Ausbeuten von 40–60% können dagegen erreicht werden, wenn unter Druck bei 140–250° gearbeitet wird^{3,4)}. Die Ausbeute erhöht sich noch, wenn Bromwasserstoffsäure^{4,5)} an Stelle von Salz- oder Schwefelsäure verwendet oder Natriumbromid⁶⁾ zugesetzt wird. Auch bei Ersatz der Mineralsäure durch stark saure Kationenaustauscher⁷⁾ werden befriedigende Ausbeuten erst bei höherer Temperatur unter Druck erreicht⁸⁾.

Ausgehend von Beobachtungen, die wir in anderem Zusammenhang bei der Glucosezersetzung mittels 15–25proz. Salzsäure gemacht haben⁹⁾, konnten wir nun aber **1** auch in einem wesentlich einfacheren drucklosen Verfahren mit guter Ausbeute aus den verschiedenartigsten Hexosen bzw. hexosehaltigen Materialien gewinnen: am besten eignet sich das bei ca. 110° siedende Azetrop Chlorwasserstoff/Wasser (ca. 20proz. Salzsäure)¹⁰⁾. Bei ca. 108° beträgt die Reaktionszeit bei mono- und dimeren Hexosen 4–5 Stdn., bei polymeren dagegen 6–8 Stdn.

Einen beträchtlichen Einfluß auf die Ausbeute hat die Hexosekonzentration bzw. die sich daraus ergebende intermediäre Konzentration an unbeständigen, reaktiven Zwischenprodukten in der Reaktionslösung.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, steigt die Ausbeute mit sinkender Hexosekonzentration, die besten Ergebnisse wurden bei einem Kohlenhydrat/Säure-Verhältnis von 1:10 erzielt.

- 1) L. F. Wiggins, *Advances Carbohydrate Chem.* **4**, 306 (1949).
- 2) B. F. McKenzie, *Org. Syntheses, Coll. Vol. I*, **1948** 335; C. H. G. Hands und F. R. Whitt, *J. Soc. chem. Ind.* **66**, 415 (1947).
- 3) R. W. Thomas und H. A. Schuette, *J. Amer. chem. Soc.* **53**, 2324 (1931); R. H. Leonhard, *Amer. Pat.* 2 840 605, C. A. **52**, 19140 (1958); H. C. Silberman, J. Giesen und F. Conradin, *Dtsch. Bundes-Pat.* 1049371 (1959), C. A. **55**, 11309 (1961).
- 4) Th. R. Frost und E. F. Kurth, *Tappi* **34**, 80 (1951).
- 5) Th. Ploetz, *Naturwissenschaften* **29**, 707 (1941).
- 6) W. N. Haworth und L. F. Wiggins, *Engl. Pat.* 583533, C. A. **41**, 3123 (1947).
- 7) B. C. Redmon, *Amer. Pat.* 2 738 367, C. A. **50**, 13990 (1956).
- 8) H. C. Silberman und M. Itin, *Schweiz. Pat.* 363650 (1962), C. **1963**, 12980.
- 9) A. Rieche und J. Dahlmann, *Mber. dtsch. Akad. Wiss. Berlin* **9**, 307 (1967).
- 10) J. Dahlmann, *Dtsch. Pat. (DDR)* 50591 (1966), D. A. S. 1278426.

Lävulinsäureausbeute in 20proz. Salzsäure bei ca. 108°

Ausgangsmaterial (jeweils 100 g)	Verhältnis Kohlenhydrat: Säure	Reaktionszeit (Stdn.)	(g)	Ausb. (% d. Th.)
Glucose (C ₆ H ₁₂ O ₆ · H ₂ O)	1 : 2.5	4.5—5	27.4	46.7
	1 : 5		31.2	53.2
	1 : 10		34.6—36.3	59—62
Saccharose	1 : 3	5	33.9	50.0
	1 : 10		42.4	62.5
Kartoffelstärke (Wassergehalt 11.7%)	1 : 10	6—7	36.1—38.0	57.1—60.1
Tapiokamehl (Stärkegehalt 68.4%)	1 : 10	6	34.0	69.4
Cellulignin (Cellulosegehalt 48.6%)	1 : 10	8	19—21	54.6—60.3

Stärkere Verdünnung ließe die Ausbeuten sicherlich noch weiter ansteigen; der prozentuale Gehalt von 1 in der Reaktionslösung würde dann aber sehr gering und die Aufarbeitung entsprechend aufwendig werden.

Eine gewisse Ausbeutesteigerung kann auch erreicht werden, wenn der Zucker portionsweise über einen größeren Zeitraum verteilt der Reaktionslösung zugesetzt wird. Es ergibt sich dann aber eine Verlängerung der Gesamtreaktionszeit. So erhält man z. B. aus Glucose, wenn man diese in kleinen Portionen innerhalb von 4 Stdn. in die 10fache Menge siedende 20proz. Salzsäure gibt und anschließend noch 3 Stdn. erhitzt, eine Lävulinsäureausbeute von ca. 65%.

Beschreibung der Versuche

Als allgemeines Beispiel sei die Darstellung von 1 aus Saccharose bei Einsatz von Zucker und Salzsäure im Verhältnis 1:10 beschrieben. Die Umsetzungen mit Glucose, Kartoffelstärke, Tapiokamehl und Cellulignin wurden ganz analog vorgenommen, lediglich die Reaktionszeiten wurden z. T. entsprechend den Angaben in der Tabelle geändert.

Lävulinsäure (1) aus Saccharose: 100 g Saccharose wurden mit 1000 g 20proz. Salzsäure 5 Stdn. entweder unter Rühren in einem Ölbad auf ca. 108° erhitzt oder unter Rückfluß gekocht. (Beim Kochen unter Rückfluß wurden meist noch ca. 10 ccm Toluol oder Xylol zugesetzt, um ein zu starkes Schäumen zu vermeiden.) Nach Abkühlen auf Raumtemperatur saugte man von den ausgeschiedenen Huminstoffen ab, wusch mit wenig warmem Wasser nach und engte die Lösung dann durch teilweises Abdestillieren der Salzsäure auf ca. 200 ccm ein.

Dabei schieden sich meist nochmals Huminstoffe ab, die Menge war aber gering, so daß sie nicht extra abgetrennt werden mußte. Aus der eingedampften Reaktionslösung wurde 1 mittels Äther, Methylenchlorid, Methylisobutylketon oder dgl. vollständig extrahiert. (Im Labor verwendet man am einfachsten Diäthyläther; bei Einsatz eines Perforators nach Kutschner-Stuedel waren dann zu einer annähernd vollständigen Extraktion 15—20 Stdn. erforderlich.) Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert und die zurückbleibende rohe Lävulinsäure i. Ölpumpenvak. aus einem Ölbad fraktioniert destilliert. Die bei 0.1 Torr

zwischen 94 und 115° übergehende Fraktion wurde abgetrennt und über eine Kolonne nochmals fraktioniert. Sdp._{0,1} 95–96°. (Die Destillation kann auch i. Wasserstrahlvak. erfolgen: bei der dann um ca. 50° höheren Temperatur tritt aber bereits in geringem Umfang Wasserabspaltung und Bildung von Angelicalacton ein.)

Das als helle, nur ganz schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit anfallende **1** kristallisiert nach längerem Stehenlassen oder nach Zugabe eines Impfkristalls. Schmp. 29–31°. Ausb. 42.4 g (62.5%).

[265/68]

© Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1968 — Printed in Germany.
Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München.
Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 694 Weinheim/Bergstraße, Pappelallee 3, Postfach 129/149 — Fernsprecher (06201) 3635
Fernschreiber 465516 vchwh d

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. — Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1.1.1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. — Preis jährlich DM 330. — zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 30. — (In diesen Preisen sind 5.5% Mehrwertsteuer enthalten). Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. — Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr. und Bad Homburg v. d. H.