

Zur Darstellung des Valerolactons

von

M. S. Losanitsch.

Mitteilung aus dem I. chemischen Institut der Universität zu Belgrad.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Februar 1914.)

Wir verfügen heute zur Darstellung des Valerolactons über mehrere Methoden, die sich auf die Reduktion der Lävulinsäure zu γ -Oxyvaleriansäure gründen, welche durch Wasserabspaltung in das Valerolacton übergeht. Beim älteren, von Fittig und Wolff¹ angegebenen, von Neugebauer² modifizierten Verfahren wird die Reduktion mit Natriumamalgam bewirkt. Das Lacton entsteht zwar in guter Ausbeute (bis 70%), die Methode ist aber umständlich und zeitraubend, was besonders empfunden wird, wenn es sich um Herstellung größerer Mengen Valerolactons handelt, da für je einen Teil Lävulinsäure 30 Teile an 4% Natriumamalgam erforderlich sind und die Reduktion 14 Tage in Anspruch nimmt. In der jüngsten Zeit sind noch zwei neue Methoden beschrieben worden.

Sabatier³ gibt an, daß nach seinem bekannten Verfahren bei 250° die Lävulinsäure glatt zum Valerolacton reduziert wird. J. Tafel⁴ führt die Reduktion in alkalischer Lösung auf elektrolytischem Wege durch und nach darauffolgendem Kochen

¹ Liebig's Annalen, 208, 106.

² Liebig's Annalen, 227, 100.

³ Chem. Centr., I, 833 (1909).

⁴ Chem. Centr., II, 668 (1911).

der angesäuerten Lösung wird das Valerolacton in einer Ausbeute von etwa 60% gewonnen. Es schien mir deshalb geboten, um das Valerolacton in besserer Ausbeute oder auf bequemerem Wege leichter zugänglich zu machen, nach anderen Reduktionsmitteln zu suchen; die saueren gaben wenig Aussicht auf Erfolg, da sie bekanntlich die Reduktion bis zur Valeriansäure herbeiführen.¹ Die bisher in vielen Fällen erfolgreich angewandte Reduktion mit metallischem Natrium und absolutem Alkohol führte auch hier zum Ziele und die dabei entstandene 4-Pentanol-säure als Natriumsalz läßt sich glatt in das Valerolacton umwandeln. Es ist bemerkenswert, daß sich die fertigen Lactone durch dasselbe Reduktionsmittel in die zugehörigen Glykole überführen lassen.²

29 g Lävulinsäure ($\frac{1}{4}$ Mol), in 200 cm^3 absolutem Alkohol gelöst, werden am Rückflußkühler in einem Ölbad zum Sieden erhitzt und in die Lösung 46 g ($4 \times 2 \times 23/4$) metallisches Natrium im Laufe einer Viertelstunde eingetragen. Wenn durch Nachgießen von absolutem Alkohol das eingetragene Natrium sich in einer weiteren Viertelstunde gelöst hat, wird die Lösung etwas abgekühlt, mit 400 cm^3 Wasser versetzt und der Alkohol vollständig abdestilliert. Der erkaltete Rückstand wird mit etwas mehr 50% Schwefelsäure als nötig versetzt, fünf Minuten im Sieden erhalten und die Lösung erschöpfend ausgeäthert (etwa zehnmal mit je 50 cm^3 Äther oder in einem Extraktionsapparat für Flüssigkeiten). Die mit ausgeglühtem Kaliumcarbonat getrockneten ätherischen Auszüge lassen nach Abdampfen des Äthers das Lacton zurück, von welchem beim Destillieren bis 205° nur einige Tropfen übergehen; das übrige destilliert von 205·5 bis 206·5° (korr.).

Die Ausbeuten hängen von der Stärke des angewandten Alkohols und der Vollkommenheit des Ausätherns ab, da das Lacton in Wasser leicht löslich ist. Bei der Anwendung von absolutem Alkohol und zehnmalem Ausschütteln mit 50 cm^3 Äther ergaben 18 Versuche 314·7 g Valerolacton, was einer

¹ Vergl. die erwähnten Arbeiten von Fittig und Wolff und T. Tafel, dagegen ist das Valerolacton selbst gegenüber starker Jodwasserstoffsäure unempfindlich, vergl. Leuchs und Möbis, Berl. Ber., 42, 1238.

² Semmler, Berl. Ber., 39, 2851.

Ausbeute von 70·0% entspricht. Als der Hagemann'sche Extraktionsapparat für Flüssigkeiten in Anwendung gebracht wurde, erhielt man unter sonst gleichen Bedingungen bei 14 Versuchen 288 g Lacton oder 82·4%. Als der absolute Alkohol durch 94% ersetzt wurde, sank die Ausbeute auf nur 66·8%.

Reines Valerolacton $Kp_{749} = 206\cdot0$ bis $206\cdot3^\circ$ (korr.); $Kp_{16} = 91^\circ$ (korr.). Die für vorliegende Versuche erforderliche Lävulinsäure wurde mit leichter Modifikation nach dem Conrad'schen Verfahren dargestellt.¹ Er erhielt aus 500 g Rohrzucker gegen 70 g Lävulinsäure, die zwischen 230 und 250° siedete; nach der zu beschreibenden Arbeitsweise gewinnt man die Säure, welche innerhalb weniger Grade destilliert, in 30 bis 35% höherer Ausbeute.²

500 g Rohrzucker, in einem Liter Wasser gelöst und mit 200 cm^3 rauchender Salzsäure versetzt, werden in einem, in einem Bade mit siedendem Wasser sich befindenden Kolben unter zeitweiligem Umschütteln zehn Stunden lang erhitzt, wobei der allergrößte Teil der Huminsubstanzen zur Abscheidung gelangt. Dieselben werden scharf abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen, das Filtrat in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade auf 400 bis 500 cm^3 eingedampft, abermals abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und in einem Extraktionsapparat für Flüssigkeiten mit Äther behandelt. Zum Erzielen einer Ausbeute von 135 bis 140 g an Rohprodukt ist eine durchgreifende Extraktion erforderlich, die 3 bis 4 Tage dauert; in den ersten zwölf Stunden bekommt man etwa 80 g und in den vierten nur 5 g Rohsäure. Bei der Destillation im Vakuum geht zunächst wässrige Salzsäure, dann unter 15 mm zwischen 140 und 150° die Säure selbst über. Solche Lävulinsäure ist etwas salzsäurehaltig, bräunt sich stark beim Stehen und geht bei der zweiten Destillation unter 14 mm Quecksilberdruck ohne nennenswerten Vorlauf zum größten Teil von 143 bis 147° über. Es ist vorteilhaft, das Abdestillieren des Vorlaufs

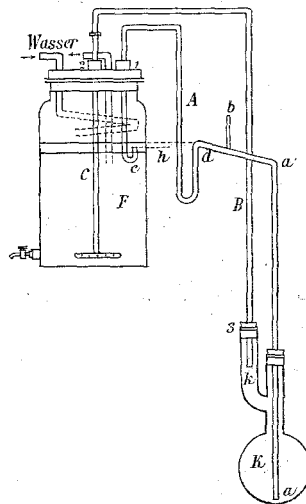
¹ Berl. Ber., 11, 2178.

² Neugebauer erhält nach seiner Abänderung des Conrad'schen Verfahrens in 21 Versuchen nur 35 bis 45 g Lävulinsäure (Liebig's Ann., 227, 99).

sehr langsam vorzunehmen und durch längeres Verweilen der Säure auf 110° von Salzsäure durch etwas verstärkten Luftstrom möglichst zu befreien. Dieses Produkt ändert kaum die Farbe auch nach monatelangem Stehen, obgleich es noch Spuren von Salzsäure enthält. Es erstarrt fast restlos beim Stehen oder Eintragen eines Krystalsplitters.

Die Ausbeute an einmal destilliertem Produkt beträgt bis 95 g, an zweimal destilliertem bis 92 g; aus dem Vorlaufe werden noch etwa 4 g reiner Säure gewonnen.

Ich erlaube mir im folgenden einen Apparat zum Extrahieren größerer Mengen von Flüssigkeiten zu beschreiben, den ich mit Erfolg bei der Darstellung von Lävulinsäure benutzte. Er zeichnet sich durch wirksame Extraktion und große Stabilität aus und läßt sich mit den in jedem Laboratorium zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln herstellen.



Eine etwa 5 l fassende weithalsige Flasche *F* zur Aufnahme der zu extrahierenden Flüssigkeit ist mit einem passenden Holzdeckel mit fünf Bohrungen zu 2 cm versehen. In zwei derselben werden die Glasröhren *A* und *B* befestigt, durch zwei

andere wird die K hlschlange¹ aus Blei geführt und die letzte dient zum Fällen des Apparates. Durch die Röhre *B*, die durch einen Schriff mit der Röhre *C* verbunden ist, die bis zum Boden der Flasche *F* reicht und mit einer Spirale mit mehreren Öffnungen endet, werden die  therd mpfe zugeführt, welche nach der Kondensation mit dem aufgenommenen Extrakt durch die Abflu r hre *A* in einen Claisen'schen Destillierkolben oder einen Kolben mit zwei Tuben, der sich in einem Wasserbade befindet, herabflie en.

Das Ende der Röhre *A* ist nach oben umgebogen, damit der sich eventuell bildende Schaum nicht mitgerissen wird. Die Länge des Teiles *aa'* beträgt etwa 50 *cm* und dient als Steigröhre.

Der Gebrauch eines Kolbens nach Erlenmeyer ist weniger zweckmäßig, da dadurch die Beweglichkeit einzelner Apparateile leidet, außerdem ist auch das Dichten weniger vollkommen, da die größeren Korkstopfen für  therd mpfe oft durchlässig sind. Der Apparat wird folgendermaßen in Betrieb gesetzt.

Die Flasche *F* wird mit der Flüssigkeit gef llt, die Röhre *A* so gestellt, daß ihr gebogenes Ende um etwa $\frac{1}{2}$ *cm* aus der Flüssigkeit herausragt und mit einem in zwei gespaltenen Korkstopfen (1) befestigt; das andere Ende der Röhre reicht fast bis zum Boden des Kolbens *K*. Durch Einschieben oder Herausziehen der Röhre *B* aus dem Korkstopfen (3) wird dieselbe mit der Röhre *C* und dem Kolben *K* verbunden; durch Drehen des letzteren um die Röhre *A* lässt sich immer eine Stelle finden, in welcher diese Verbindung ohne Spannung erfolgt.

Wenn man zur Arbeit mit einer anderen Flüssigkeitsmenge schreitet, so wird die Röhre *A*, ohne von dem Kolben getrennt zu werden, in der richtigen Höhe befestigt, dann die Röhre *B* wie oben verbunden. Damit das letztere bewirkt werden kann, haben die Röhre *B* und der Teil *k* des Kolbens entsprechende Verlängerung erfahren.

¹ In der Zeichnung nur angedeutet.

Nachdem der Apparat aufgestellt ist, werden der Kolben K und die Flasche F mit Äther beschickt, durch Ansaugen bei b der Teil cd der Röhre A mit Äther gefüllt und das Bad erwärmt.

Der Apparat funktioniert ohne Störungen. Die Höhe der angesammelten Ätherschicht in F hängt von der Niveaudifferenz h ab, welche durch Ausprobieren ermittelt wird.
