



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 C 31/18

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

629 168

⑮① Gesuchsnummer: 9556/77

⑮② Anmeldungsdatum: 03.08.1977

⑮③ Priorität(en): 06.08.1976 DE 2635396

⑮④ Patent erteilt: 15.04.1982

⑮⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.04.1982

⑮⑦ Inhaber:
BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a.Rh.
(DE)

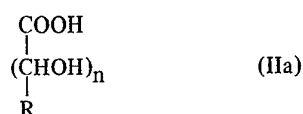
⑮⑦② Erfinder:
Dr.-Chem. Herbert Scholz, Ludwigshafen a.Rh.
(DE)
Dr.-Chem. Joachim Paust, Neuhofen (DE)

⑮⑦④ Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

⑮④ **Verfahren zur Herstellung von Zuckeralkoholen.**

⑮⑦ Zuckeralkohole der Formel I werden durch Hydrierung von γ - oder δ -Lactonen von Aldonsäuren oder Aldarsäuren der Formel IIa hergestellt. Die Symbole in den Formeln haben die im Patentanspruch angegebene Bedeutung.

Zur Hydrierung wird als Kontaktmaterial ein Mischoxid aus 20 bis 95 Gew.-% Kupferoxid und 5 bis 80 Gew.-% Chromoxid und/oder Aluminiumoxid verwendet. Man arbeitet bei einer Temperatur von 70 bis 200°C.



PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Herstellung von Zuckeralkoholen der Formel I



in der n einen Wert von 2 bis 5 bedeutet, durch Hydrierung von γ - oder δ -Lactonen, die sich von Aldonsäuren oder Aldarsäuren der Formel IIa



in der R eine $-\text{CH}_2\text{OH}$ oder $-\text{COOH}$ -Gruppe bedeutet, ableiten, mit Wasserstoff an Kupferoxid enthaltenden Kontakten, dadurch gekennzeichnet, dass man als Kontaktmaterial Mischoxide aus 20 bis 95 Gew.-% Kupferoxid und 5 bis 80 Gew.-% Chromoxid und/oder Aluminiumoxid verwendet, und die Hydrierung bei einer Temperatur von 70 bis 200°C vornimmt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Zuckeralkoholen der Formel I



in der n einen Wert von 2 bis 5 bedeutet.

Derartige Zuckeralkohole können durch Reduktion der entsprechenden Aldosen hergestellt werden (J. Stanek et al. «The Monosaccharides», Academic Press, London, 1963, Seite 626), jedoch bilden sich hierbei leicht Zuckersäuren bzw. die Lactone dieser Säuren (Chemikerzeitung, Band 99, 1975, Seite 450), ganz abgesehen davon, dass einige Aldosen nur schwer zugänglich sind.

Weiterhin lassen sich die Zuckeralkohole der Formel I durch katalytische Hydrierung von Aldonsäurelactonen an Platinoxidkontakten (J. Am. Chem. Soc., Band 57, 1935, Seite 2204f.) herstellen, jedoch eignet sich diese Methode sowohl wegen des teuren Katalysators als auch wegen unbefriedigender Ausbeuten nicht für Synthesen im technischen Massstab. D-Gluconsäurelacton wurde schliesslich mittels Kupferoxid und Chromoxid enthaltender Katalysatoren bei 250°C hydriert, jedoch erhielt man hierbei kein Sorbit sondern lediglich Propandiol und Äthylenglykol als Spaltprodukte.

Da die Zuckeralkohole der Formel I u. a. als Zuckerersatz für Diabetiker, als Zwischenprodukte für Vitamine, (z. B. Sorbit für Vitamin C) sonstige physiologisch wirksame Stoffe und auch z. B. für die Herstellung von Alkydharzen und Sprengstoffen grosse Bedeutung haben, lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, diese Verbindungen technisch und wirtschaftlich besser zugänglich zu machen.

Demgemäss wurde ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Zuckeralkoholen der Formel I



in der n einen Wert von 2 bis 5 bedeutet, durch Hydrierung von γ - oder δ -Lactonen (II) die sich von Aldonsäuren oder Aldarsäuren der Formel IIa



in der R eine $-\text{CH}_2\text{OH}$ oder $-\text{COOH}$ -Gruppe bedeutet, ableiten, mit Wasserstoff an Kupferoxid enthaltenden Kontakten gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man als Kontaktmaterial Mischoxide aus 20 bis 95 Gew.-% Kupferoxid und 5 bis 80 Gew.-% Chromoxid und/oder Aluminiumoxid verwendet, und dass man die Hydrierung bei einer Temperatur von 70 bis 200°C vornimmt.

Die erfindungsgemäss als Katalysatoren zu verwenden- den Cu-Cr-Mischoxide sind aus Organic Reactions, Band 8 (1954), S. 8ff. bekannt. Wie dieser Arbeit zu entnehmen ist, handelt es sich bei den «Mischoxiden» weder um eine mechanische Mischung von Cu- und Cr-Oxid noch um Kupferchromit, sondern um Verbindungen zwischen diesen Grenzzuständen. Da es vermutlich auf eine Mischung der Oxide im atomaren Bereich ankommt, damit zwischen den Cu- und Cr-Atomen eine Wechselwirkung stattfinden kann, stellt man die Mischoxide am besten durch gemeinsames Ausfällen aus Cu-Salze und Chromate enthaltenden wässrigen Lösungen mit Basen wie Ammoniak her. Näheres hierzu ist in der vorstehend genannten Arbeit sowie in der Monographie von F. Zymalkowski, «Katalytische Hydrierung» (Enke-Verlag, Stuttgart) S. 32ff. beschrieben. Das gleiche gilt sinngemäss für Cu und Al oder Cu, Cr und Al enthaltende Kontakte. Darüber hinaus kann es sich empfehlen, zusätzlich bis zu 10% der Menge der definitionsgemässen Mischoxide Promotoren, hauptsächlich Bariumoxid, mitzuverwenden.

Die zunächst erhaltenen basischen Mischoxide gehen durch Erhitzen in Gegenwart von Luft in die Oxide über. Da diese Oxide ihre volle katalytische Wirksamkeit erst nach einer gewissen Anlaufphase unter hydrierenden Bedingungen entfalten, ist es zweckmässig, sie vor ihrer bestimmungsgemässen Verwendung bei 150 bis 250°C und 0,01 bis 100 bar Wasserstoffpartialdruck etwa 2 bis 8 Stunden lang der Einwirkung von Wasserstoff auszusetzen. Derartig vorbehandelte Katalysatoren sind dann von Anfang an voll wirksam. Die aktive Kontaktmasse kann nach den üblichen Techniken auch auf Trägermaterialien wie Kieselgel aufgebracht werden.

Unter den Kontakten werden diejenigen bevorzugt, in denen das Atomverhältnis von Cu zu Cr und/oder Al im Bereich von 1 : 1 liegt, also etwa bis zu den Grenzen 1 : 0,7 bis 1 : 1,5.

Die für praktische Verhältnisse erforderliche Katalysatormenge beträgt vorzugsweise 1 bis 100 g aktives Metalloxid pro Mol des zu hydrierenden Lactons II.

Innerhalb des angegebenen Temperaturbereichs von 70 bis 200°C arbeitet man bevorzugt bei 120 bis 150°C. Der Wasserstoffdruck ist nicht kritisch und kann im weiten Bereich von 1 bis 1000 bar liegen. In aller Regel liegt das ver-

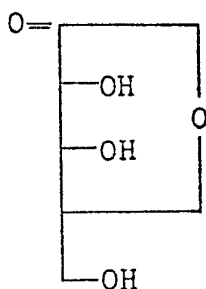
fahrenstechnische Optimum jedoch zwischen 100 und 300 bar.

Da es sich um eine heterogene Katalyse handelt, ist es zur Erzielung befriedigender Raum-Zeit-Ausbeuten zweckmässig, dass die Ausgangsverbindungen II und die Verfahrensprodukte I in homogener flüssiger Phase vorliegen. Es empfiehlt sich daher meistens, inerte Lösungsmittel wie Wasser oder Dioxan mitzuverwenden. Auch niedere Alkohole wie Methanol, Äthanol, Propanole oder Butanole eignen sich. Geeignete Lösungsmittel sowie ihre Mengen lassen sich durch einige Vorversuche leicht ermitteln.

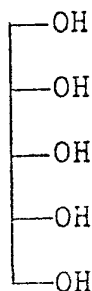
Als Ausgangsverbindungen II kommen γ -Lactone oder δ -Lactone (mit D,L- oder DL-Konfiguration) von Aldonsäuren mit 4 bis 7 C-Atomen, wie Gluconsäure, Mannonsäure, Gulonsäure, Galactonsäure, Allonsäure, Altronsäure, Heptonsäure, Ribonsäure, Arabonsäure, Xylonsäure, Lyxonsäure, Erythronsäure und Threonsäure in Betracht, darunter vor allem das D-Gluconsäure- γ -lacton, das D-Gluconsäure- δ -lacton, das D-Mannonsäure- γ -lacton, das D-Mannonsäure- δ -lacton, das D-Ribonsäure- γ -lacton und das D-Arabonsäure- γ -lacton sowie Lactone von Aldarsäuren (Zuckersäuren) wie der D-Zuckersäure, der D-Mannonzuckersäure und der Schleimsäure. Die genannten Lactone sind literaturbekannt und z. T. handelsüblich und vielfach leichter zugänglich als die entsprechenden Aldosen, aus denen man die Zuckeralkohole I bisher hergestellt hat. Bei der letztgenannten Reaktion fallen indes die Lactone II als Nebenprodukte an, die nach dem erfindungsgemässen Verfahren sodann ebenfalls in die erwünschte Verbindung I überführt werden können.

In allen Fällen erhält man die entsprechenden Zuckeralkohole in 70 bis 95%igen Ausbeuten; der Rest besteht fast ausschliesslich aus den epimeren Alkoholen, die sich unter den Reaktionsbedingungen bilden. Die Aufarbeitung auf die reinen Verfahrensprodukte erfolgt, sofern dies erforderlich ist, auf übliche Weise durch Umkristallisation.

Beispiel 1
29,6 g (0,2 Mol) D-Ribonsäure- γ -lacton



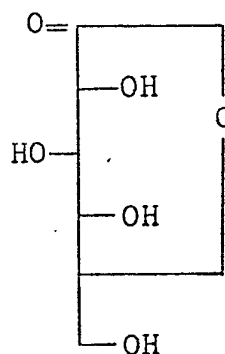
wurden in 150 ml Dioxan im Laufe von 48 Stunden bei 120°C und 170 bar Wasserstoffdruck mittel 6 g eines Mischoxid-Kontaktes aus 45% Kupferoxid und 55% Chrom-III-oxid hydriert. Nach Einengung der katalysatorfreien Lösung, Abtrennung der gebildeten Kristalle und Umkristallisation aus 250 ml Äthanol fiel das Verfahrensprodukt, Ribit



in 89%iger Ausbeute an. Der Rest bestand aus isomeren C₅-Zuckeralkoholen.

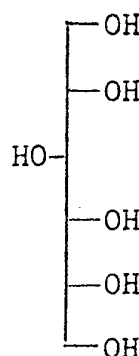
Der Katalysator wurde durch Fällen zunächst basischer Oxide aus wässrigen Cu-Nitrat/Na-Chromat-Lösungen mit Ammoniak und Überführung dieser basischen Oxide in die Oxide unter Erhitzen in Gegenwart von Luft hergestellt.

Beispiel 2
74,2 g (0,4 Mol) D-Gluconsäure- δ -lacton

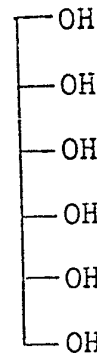


wurden in 150 ml Dioxan bei 135°C und 250 bar Wasserstoffdruck im Laufe von 48 Stunden an 18 g eines unter hydrierenden Bedingungen (200 bar H₂; 200°C; 8 h) vorbehandelten Kontaktes aus 52% Kupferoxid und 48% Aluminiumoxid hydriert. Die übliche Aufarbeitung lieferte 70% Sorbit und 15% Mannit.

Der Katalysator wurde wie unter Beispiel 1 angegeben hergestellt.

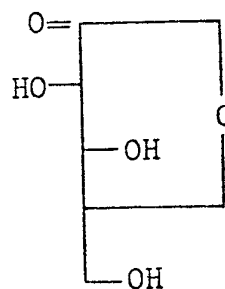


Sorbit



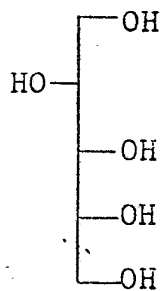
Mannit

Beispiel 3
38 g (0,257 Mol) D-Arabonsäure- γ -lacton



wurden in 250 ml Dioxan bei 120°C und 170 bar Wasserstoffdruck mittels 10 g des in Beispiel 2 genannten Kontaktes hydriert. Der nach Entfernung des Katalysators und des

Lösungsmittels verbliebene Rückstand bestand hauptsächlich aus D-Arabit



und etwas Ribit.