Lävulin 酸に関する研究 (第1報)* 糖類の加圧酸分解による Lävulin 酸の製造

清水 純夫, 武居 三吉 (京都大學農學部農産製造學研究室)

昭和 24 年 9 月 5 日 受理

Untersuchungen über Lävulinsäure.

I. Bereitung der Lävulinsäure aus Zucker mit Säure unter dem Druck.

Von Sumio SHIMIZU u. Sankichi TAKEI. (Aus d. Agr. Chem. Labor. d. Universität Kyoto)

糖類が酸分解により Lävulin 酸を生成することは GROTE u. TOLLENS⁽¹⁾ 等の発見以來 CONRAD⁽²⁾, FITTIG u. WOLFF⁽³⁾ 並びに THOMAS u. SCHÜTTE⁽⁴⁾ 等の研究があるが何れも収量は芳しくない。其の後藪田氏⁽⁵⁾は加圧釜中で蔗糖 100 g に 1.5 % 鹽酸 300 cc を加え 153~157° で 3 時間反應させ Lävulin 酸 37.5 g 即ち理論収量の 55.3% を得た。今日迄報告された所ではこの収量が最も良い。余等は糖フミン質及び糖の反應中間物質の副生を出来るだけ少くして多數の實驗を行つた結果、蔗糖 100 g に對し Lävulin 酸 44 g 即ち理論収量の 64% までを得たので、以下に各種の條件が Lävulin 酸及びフミン物質の生成に及ぼす影響を述べる。

茲に得られた Lävulin 酸は 137~140°/10 mm で溜出し氷冷すれば結晶化する程度の純度である。この外に前溜分及び後溜分中に若干存在する Lävulin 酸は含めていない。フミン物質は 100° 乾燥による恒量である。又使用した蔗糖は耕地白糖であつた。

實 驗

鹽酸の濃度と Lävulin 酸の収量 (Tabelle 1):

條件: 蔗糖濃度 10% (100 g 蔗糖+鹽酸液 900 g), 反應溫度 170°±3°, 反應時間 1 時間

Tabelle 1.

HCl(%)	Lävulinsäure(g)	Lävulinsäure(%)	Huminsubst. (g)
0.5	36.0	53	15
1.0	39.3	58	17
1.5	39.3	58	16
2.0	41.0	60.4	15
3.0	39.6	58	15
5.0	42.0	62	14.5

Lävulin 酸及び Humin 質の生成量は鹽酸 0.5% では少し低下するが 1~5% までは大きな差違は認められない。

蔗糖濃度と Lävulin 酸の収量 (Tabelle 2):

蔗糖濃度が Lävulin 酸の収量に及ぼす影響に就いては THOMAS 等も藪田氏も考慮していないが余等の研究結果では蔗糖の酸分解に於ては壓力と共に蔗糖の反應系中の濃度は Lävulin 酸の収量を決定する大きな要因をなしている。THOMAS 等の濃度は大略 30%, 藪田氏の濃度は 25% である。

條件: 鹽酸 1% 溶液にて蔗糖 100 g を用いて以下に示す蔗糖濃度の溶液とする。反應溫度 170°±3°, 反應時間 1 時間。

Tabelle 2.

Sucrose(g)	Sucrose(%)	Lävulinsäure(g)	Lävulinsäure(%)	Huminsubst. (g)
100	5	42.0	62	12
//	10	38.6	57	17
//	15	39.0	58	17
//	20	37.3	55	20
//	25**	35.3	53	22
//	30***	33.0	48	26

* 本研究は戦時中 (昭 17.6) の學術振興會内, 南方過剩資源利用研究會の研究として實施したもの的一部分である。 ** 藪田氏はこの糖濃度 (25%) で Lävulin 酸 55.3% を得た。

*** THOMAS はこの糖濃度 (30%) で Lävulin 酸 43% を得た。

Tabelle 2 によれば蔗糖濃度が高くなるにつれて Lävulin 酸は減少し, Humin 質が増加することが明らかに知られる。即ち蔗糖の酸分解に於ては Humin 質の生成を抑制する條件が Lävulin 酸の収量を増加させるものと考えられる。

反應溫度と Lävulin 酸の収量 (Tablle 3):

反應溫度は加壓の程度と同一でありこの問題は Thomas により詳細に研究されたものであるが 7 氣壓以上には及んでいないので 10 氣壓の場合を含めた余等の實驗結果を示すと Tabelle 3 の如くである。

條件: 鹽酸 1%, 蔗糖濃度 10% (蔗糖 100 g を用う), 反應時間 1 時間

Tabelle 3

Temp. (°C)	Druck (Atm)	Lävulinsäure (g)	Lävulinsäure (%)	Huminsubst. (g)
100	1.0	16.3	24	9
130~150	2.6~3.0	25.7	38	10
150~160	5~6	35.9	53	15
170	7~8	38~40	57~60	16
180	10	39.0	58	16

Tabelle 3 によると溫度 150~160° までは Lävulin 酸の収量が急速に上昇するがそれ以上壓力を加えても餘り効果は認められず, この點は THOMAS と全く同一の結果を示している。

反應時間と Lävulin 酸の収量 (Tabelle 4):

條件: 鹽酸濃度 1%, 蔗糖濃度 10% (蔗糖 100 g を用う), 反應溫度 170°±3°。

Tabelle 4

Reaktionsdauer (min.)	Lävulinsäure (g)	Lävulinsäure (%)	Huminsubst. (g)
30	38	57	16.5
60	38~41	57~60	17.0
120	40	59	17.0

こゝに云う反應時間は溫度が 170° に達してからの時間であつてそれまでに平均 30~40 分を要している。藪田氏は 3 時間反應させているが, 余等の實驗では反應時間を長くしても著明な効果は認められず, この點は既に THOMAS 等の報告と一致している。又 30 分のものは 60 分のものと殆んど變らないから加壓條件のもとにあつては蔗糖の分解は極めて急速に行われることが知れる。

以上は主として蔗糖に関する實驗であるがこれを工業用 Dextrin に用いた場合にも同様な結果が認められた。たゞ収量は Dextrin の純度の關係からして蔗糖の場合の 80% 程度であつて反應時間はやゝ長くして 2 時間の方が収量が良い。

摘 要 考 察

(1) 鹽酸の濃度に就いて THOMAS は 6~10% がよいとし, 藪田氏の場合は 1.5% であるが, 余等の實驗結果では 1~5% までは大差なく, この點に於て鹽酸節約上 1% で充分である。従つて大體この結果は藪田氏のものと一致している。

(2) 藪田氏は反應時間を 3 時間としているが余等の實驗結果では 1 時間で充分でありこの點では THOMAS 等と一致している。尙又 30 分處理でも 1 時間のものと大差ないことが判明した。Dextrin の場合には 1 時間より 2 時間の方が収量が良い。

(3) 加壓の程度は今日迄 7 氣壓以上の効果は未だ實驗されていない。この點に關する余等の實驗結果は最高 10 氣壓の場合に於て Lävulin 酸の収量の増加は殆んど認められず, 6 氣壓以下では急減することを確認したがこの點は THOMAS 等と一致している。結局壓力は 7 氣壓前後即ち溫度 165~170° が適當であると考えられる。

(4) 蔗糖濃度は低い程 Lävulin 酸の収量は良い。然し實際には反應後濃縮を行わねばならないので極端に濃度を下げることは出来ない。又この場合糖濃度が低くなると Humin 質の収量は減少する。逆に濃度が高ければ Humin 質の量は増大する。

(5) 以上のように蔗糖 100 g と 1.5% 鹽酸 2000 cc を 170° で 1 時間加壓分解して Lävulin 酸 64% (44 g)

と蟻酸 12 g 及び Humin 質 13 g を得たが、これは今日迄の最高収量である薮田氏の 55.3% を著しく増すには至っていない。又この方法は工業用 Dextrin に適用しても同様な結果が得られることを確認した。

(6) どの条件に於ても Humin 質が増加するにつれて Lävulin 酸の収量は低下して行くのが見られる。この傾向は糖濃度を變化させる場合に於て明示されている。従つて Lävulin 酸の収量を増大させる条件は Humin 質の生成を出来るだけ抑制する条件と一致する。

- (1) *Ann.*, 175, 181 (1875)
- (2) *Ber.*, 11, 2178 (1878)
- (3) *Ann.*, 208, 104 (1881)
- (4) *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 2324 (1931)
- (5) 學術協會報告, 4, 411 (昭 15)

Résumé

Nach unserer wiederholten Untersuchungen können wir als eine besten Bedingung für Lävulinsäuredarstellung aus Zucker nachfolgenden Data empfehlen. 100 g Zucker (Sucrose) werden mit 2000 cc Salzsäure (1.5%) unter dem Druck auf 170° eine Stunde gekocht, so erhält man 44 g Lävulinsäure (64% d. Th.), 12 g Ameisensäure und 13 g Huminsubstanz.

Lävulin 酸 に 關 す る 研 究

(第2 報) Lävulin 酸から Cyclopentan 核化合物の合成

清水 純 夫 (京都大學農學部農産製造學研究室)

昭和 24 年 9 月 5 日 受 理

Untersuchungen über Lävulinsäure.

II. Synthese einiger Cyclopentanverbindungen aus Lävulinsäure.

Von Sumio SHIMIZU (Aus d. Agr. Chem. Labor. d. Universität Kyoto)

Lävulinsäureäthylester から Cyclopentadien 類及びその水素添加物の合成

Lävulinsäureäthylester を Natriumalkoholat で 2 分子縮合させて Cyclopentadien 類を合成することに就いては既に古く 1903 年 P. DUDEN 及び R. FREYDAG⁽¹⁾ の報告がある。DUDEN 等は Lävulinester [I] の縮合によつて得られる融點 218° の物質に 4-Methyl-cyclopentadien-1-carbon-2-propionsäure [II] の式を假定している。その理由とする所はこの物質が Dien 化合物の特長である Fulven 誘導體を生ずる事と Lävulin 酸はアルカリ性縮合に於て多くの場合 Methyl 基が活性であるという二つの事實に基いている。

本物質が DUDEN 等の假定する 4-Methyl-cyclopentadien-dicarbonssäure であるならばその骨格は 1934 年 KÖGL によつて始めて明かにされた植物ホルモンの實體である Auxin-a 及び -b の構造に類似しているから本物質から誘導される二、三の水素添加物の性質を研究してみた。又この Dien 化合物は甚だ酸化劑に弱くそのまゝでは酸化開裂により二重結合の位置を決定する事が困難であるので本物質の構造を確定する上からも水素添加物を合成しその酸化分解を行う必要がある。

先づ Lävulinester [I] の Natrium-alkoholat による縮合反應を種々條件を變化して多數の實驗を試みたが大部分は鹽を生成するか、樹脂化し、目的の融點 218° の Dien-dicarbon 酸 [II] は好収量で得られない。即ち Ester 100 g から僅かに約 5 g を得るに過ぎず DUDEN 等の収量に優るに至っていない。[II] は 230°/mm で乾溜を行うと容易に 1 分子の脱炭酸して Cyclopentadien-monocarbonssäure (III) になる。この物質は融點 65° で空氣中でも容易に樹脂化し易い性質を示し、この點も DUDEN 等の記載と一致している。[III] を Pd-BaSO₄ 觸媒で水添すると 1 分子の水素を吸収して Dihydro 化合物 [IV] を生ずるが其の後は水素は吸収されない。然しこゝで觸媒を PtO₂ に變えて再び水添すれば更に 1 分子の水素を吸収して Tetrahydro 化合物 [V] を得る。[III] を始めから PtO₂ を用いて水添しても 2 分子の水素を吸収し同一の化合物 [V] を得る。