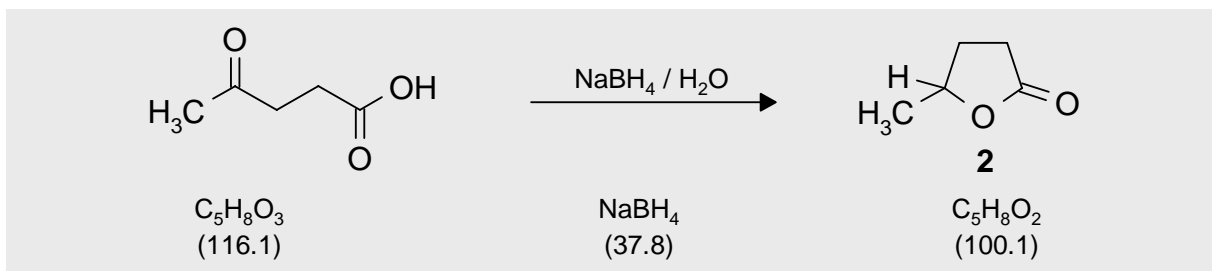


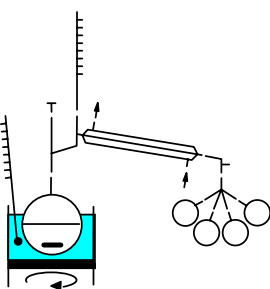
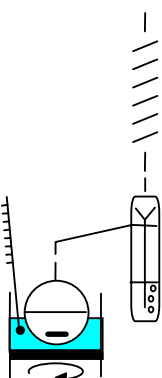
4.3.1.2 Reduktion von Lävulinsäure mit Natriumtetrahydroborat, Bildung von γ -Valerolacton (2)



Arbeitsmethoden: Kontinuierliche Flüssig-flüssig-Extraktion, Destillation

Chemikalien

Lävulinsäure	Schmp. 37 °C, Sdp. 245 °C, wasserlöslich.
Natriumtetrahydroborat	Farbloses, schwach hygroskopisches Salz. Giftig, reagiert mit Säuren, langsamer mit Wasser unter Wasserstoffentwicklung.
Natriumhydroxid	NaOH (40.0), Verursacht schwere Verätzungen . Sofort mit viel Wasser abspülen.
Konz. Salzsäure	38 %, $d = 1.19$ g/ml. Verursacht schwere Verätzungen . Sofort mit viel Wasser abspülen.
<i>tert</i> -Butylmethylether	Sdp. 55 °C, $d = 0.74$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.



Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem festgeklammerten 250-ml-Erlenmeyerkolben mit eingespanntem Tropftrichter, Innenthermometer und Magnetrührstab werden 0.10 mol (11.6 g) Lävulinsäure in 30 ml Wasser gelöst und portionsweise mit 0.15 mol (6.0 g) Natriumhydroxid versetzt; die Lösung muss alkalisch reagieren.¹

Nach dem Abkühlen im Eis/Kochsalz-Kältebad auf etwa 0 °C Innentemperatur tropft man unter kräftigem Rühren langsam die Lösung von 0.10 mol (3.78 g) Natriumtetrahydroborat in 40 ml 0.2 M Natronlauge zu. Die Innentemperatur darf dabei 40 °C nicht überschreiten. Nach beendeter Zugabe wird 30 min bei Raumtemperatur, anschließend noch 2 h bei 60 °C Innentemperatur gerührt.

Isolierung und Reinigung

Nach dem Erkalten wird die Reaktionsmischung mit konz. Salzsäure vorsichtig auf einen pH -Wert 1–2 gebracht² und im Flüssigkeitsextraktor über Nacht (12–15 h) mit *tert*-Butylmethylether kontinuierlich extrahiert ($\rightarrow E_1$).

Nach dem Abdestillieren des Solvens am Rotationsverdampfer ($\rightarrow R_1$) wird das Rohprodukt bei vermindertem Druck in einer kleinen Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen fraktionierend destilliert, Fraktionen mit gleichem Brechungsindex werden vereinigt (Destillationsrückstand $\rightarrow E_2$), Ausbeute Reinprodukt? Ausbeute an **2**: 65–80%, Sdp. 83–84 °C/16 hPa, $n_D^{20} = 1.4328$.

¹ Warum muss im Alkalischen gearbeitet werden?

² Die Neutralisation verläuft stark exotherm, gegebenenfalls muss im Eisbad gekühlt werden. Berechnen Sie die Menge der benötigten Salzsäure!

Hinweise zur Entsorgung (E), Recycling (R) der Lösungsmittel

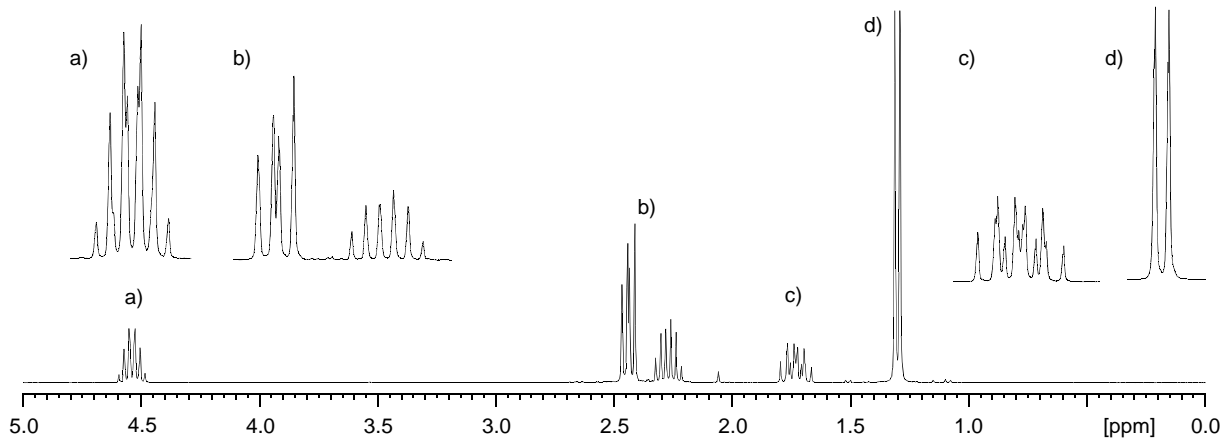
E₁: Wässrige Phase: Neutralisation → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).

E₂: Destillationsrückstand und verunreinigte Fraktionen in wenig Aceton aufnehmen → Entsorgung (RH).

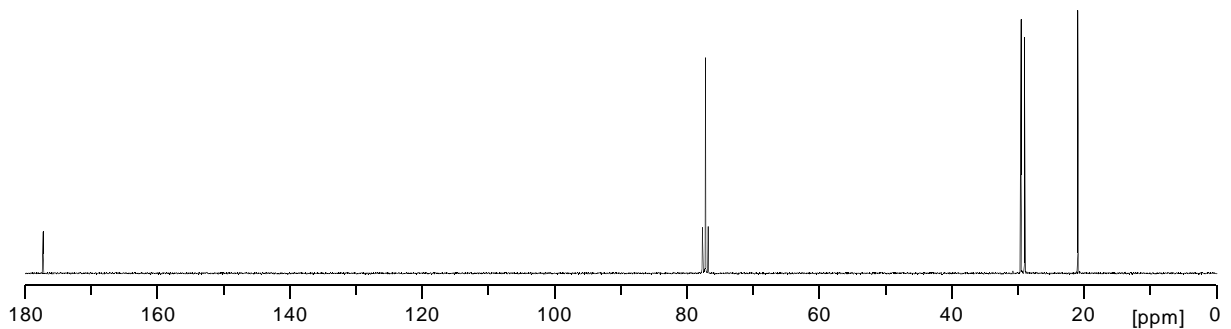
R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (*tert*-Butylmethylether).

Auswertung des Versuchs

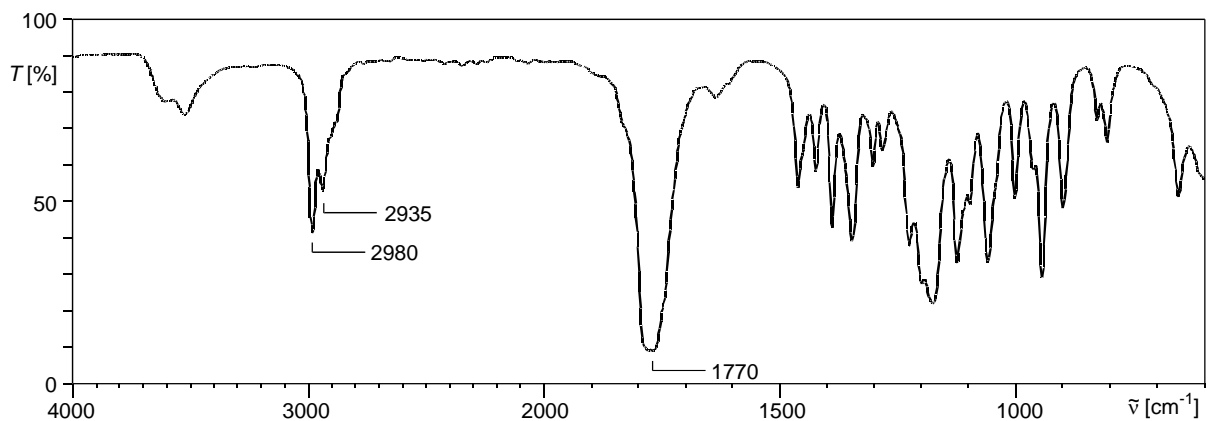
¹H-NMR-Spektrum von **2** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.30 (3 H), 1.65–1.80 (1 H), 2.26 (1 H), 2.40–2.47 (2 H), 4.54 (1 H).



¹³C-NMR Spektrum von **2** (300 MHz, CDCl₃): δ = 20.95 (CH₃), 29.01 (CH₂), 29.60 (CH₂), 77.26 (CH), 177.28 (C). Das Signal bei 77.26 fällt mit einem Lösungsmittelpick zusammen.

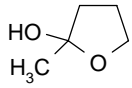


IR-Spektrum von **2** (Film):

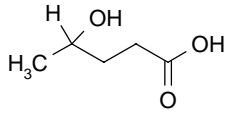


* Formulieren Sie den zu **2** führenden Reaktionsmechanismus.

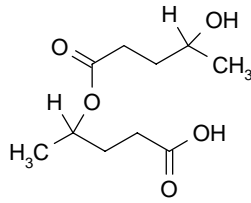
Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



A



B



C

- * Mit welchen spektroskopischen Daten und einfachen Versuchen lassen sich **A–C** ausschließen?
- * Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen. In welchem Zusammenhang stehen **2** und **B**?

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Wenn die Reduktionskraft ausreicht, ist NaBH_4 wegen seiner leichteren Handhabbarkeit (nicht empfindlich gegenüber Feuchtigkeit, nicht pyrophor!) das Reagens der Wahl. Durch Metallsalze (AlCl_3 , CdCl_2 , TiCl_4) oder Iod kann die Reaktivität von NaBH_4 so modifiziert werden, dass sie in speziellen Fällen der von LiAlH_4 äquivalent ist (siehe z.B. [Einführung zu 4.3.1](#)). Die Lactonbildung ist eine Folgereaktion des bei der Reduktion gebildeten sekundären Alkohols.