



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

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

641 140

⑳ Gesuchsnummer: 3395/79

⑦③ Inhaber:  
Mitsui Toatsu Chemicals, Incorporated,  
Chiyoda-ku/Tokyo (JP)

㉒ Anmeldungsdatum: 10.04.1979

③① Priorität(en): 17.04.1978 JP 53-44267  
31.08.1978 JP 53-105619  
19.01.1979 JP 54-3992

⑦② Erfinder:  
Tadamitsu Kiyoura, Kamakura/Kanagawa-ken  
(JP)

㉔ Patent erteilt: 15.02.1984

④⑤ Patentschrift  
veröffentlicht: 15.02.1984

⑦④ Vertreter:  
Dr. A.R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich

⑤④ **Verfahren zur Herstellung eines Salzes der Pyruvinsäure.**

⑤⑦ Salze der Pyruvinsäure werden durch Oxidierung von Milchsäuresalzen erhalten. Dabei wird das Milchsäuresalz mit einem sauerstoffhaltigen Gas in einem Wasser enthaltenden Lösungsmittel in Anwesenheit eines Katalysators umgesetzt. Der dabei verwendete Katalysator umfasst

- a) mindestens eine Komponente aus der Gruppe von Platin und Palladium und
- b) mindestens eine Komponente aus der Gruppe von Blei, Zinn, Tellur, Indium, Wismut und Verbindungen dieser Elemente.

Das erhaltene Pyruvat wird in Form eines Feststoffes durch Konzentrierung der katalysatorfreien Reaktionsmischung und durch anschliessende Versetzung derselben mit Isopropylalkohol isoliert.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines Salzes der Pyruvinsäure, durch Oxydation eines Salzes der Milchsäure, gekennzeichnet durch Oxydierung der Milchsäure mit sauerstoffhaltigem Gas in einem Wasser enthaltenden Lösungsmittel in Anwesenheit eines Katalysators, der

- a) mindestens eine Komponente aus der Gruppe von Platin und Palladium und
- b) mindestens eine Komponente aus der Gruppe von Blei, Zinn, Tellur, Indium, Wismut und Verbindungen dieser Elemente umfasst.

2. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, in dem die Komponenten a) und b) auf Träger abgelagert sind, wobei die Träger aus der Gruppe von Aktivkohle und Tonerde ausgewählt sind.

3. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, in dem der Katalysator aus Aktivkohlepulver besteht, welches 0,5 bis 10 Gew.-%, berechnet auf das Pulvergewicht, und mindestens eine Komponente aus der Gruppe von Platin und Palladium und von 0,5 bis 10 Gew.-%, berechnet auf das Pulvergewicht, von mindestens einer Komponente aus der Gruppe von Blei, Wismut und Verbindungen dieser Elemente eingebaut enthält.

4. Verfahren gemäss Patentanspruch 3, in dem der Katalysator aus Aktivkohlepulver besteht, das 1 bis 5 Gew.-% Platin und 1 bis 5 Gew.-% Wismut oder Wismutverbindungen eingebaut enthält.

5. Verfahren gemäss Patentanspruch 3, in dem der Katalysator aus Aktivkohlepulver besteht, das 1 bis 5 Gew.-% Platin und 1 bis 5 Gew.-% Blei oder Bleiverbindungen eingebaut enthält.

6. Verfahren gemäss Patentanspruch 3, in dem der Katalysator Aktivkohlepulver umfasst, das 1 bis 5 Gew.-% Palladium und 1 bis 5 Gew.-% Blei oder Bleiverbindungen eingebaut enthält.

7. Verfahren gemäss Patentanspruch 3, in dem der Katalysator Aktivkohlepulver umfasst, welches 1 bis 5 Gew.-% Palladium und 1 bis 5 Gew.-% Wismut oder Wismutverbindungen eingebaut enthält.

8. Verfahren gemäss Patentanspruch 3, in dem der Katalysator Aktivkohlepulver umfasst, welches 1 bis 5 Gew.-% von mindestens einer Komponente aus der Gruppe von Platin oder Palladium und 1 bis 5 Gew.-% von mindestens einer Komponente aus der Gruppe von Bleiverbindungen und Wismutverbindungen eingebaut enthält.

9. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, in dem das Wasser enthaltende Lösungsmittel Wasser ist.

10. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, in dem die Konzentration des Milchsäuresalzes im Wasser enthaltenden Lösungsmittel im Bereich von 2 bis 30 Gew.-% liegt.

11. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, in dem die Konzentration des Milchsäuresalzes im Bereich von 5 bis 20 Gew.-% liegt.

12. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, in dem das Milchsäuresalz Natriumlactat ist.

13. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, in dem die Oxydationsreaktion bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 100°C ausgeführt wird.

14. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, in dem die Oxydationsreaktion unter einem totalen Druck zwischen Atmosphärendruck und ca. 5 bar und unter einem Partialdruck von Sauerstoff zwischen ca. 0,2 bis ca. 1 bar ausgeführt wird.

15. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, in dem das sauerstoffhaltige Gas Luft ist.

16. Verfahren nach Patentanspruch 1 zur Herstellung eines festen Salzes der Pyruvinsäure mittels Oxydation eines Salzes der Milchsäure, gekennzeichnet durch Oxydierung des

Milchsäuresalzes mit einem Sauerstoff enthaltenden Gas in einem Wasser enthaltenden Lösungsmittel, in Anwesenheit eines Katalysators, der a) mindestens eine Komponente aus der Gruppe von Platin und Palladium und b) mindestens eine Komponente aus der Gruppe von Blei, Zinn, Tellur, Indium, Wismut und Verbindungen dieser Elemente umfasst, durch Entfernung des Katalysators aus der Reaktionsmischung und durch Ausfällung des erhaltenen Pyruvates aus der Reaktionsmischung mittels Zugabe von Isopropylalkohol in einer Menge von 2- bis 10mal dem Volumen der Reaktionsmischung.

17. Verfahren gemäss Patentanspruch 16, in dem, vor der Zugabe des Isopropylalkohols, die katalysatorfreie Reaktionsmischung konzentriert wird bis zu einer Konzentration des Pyruvates im Bereich von 20 bis 70 Gew.-%.

18. Verfahren gemäss Patentanspruch 16, in dem der Katalysator aus Aktivkohlepulver besteht, das mindestens eine Komponente aus der Gruppe von Platin und Palladium und mindestens eine Komponente aus der Gruppe von Bleiverbindungen und Wismutverbindungen eingebaut enthält.

19. Verfahren gemäss Patentanspruch 16, in dem die Oxydationsreaktion bei Temperaturen zwischen 35 und 70°C und unter Drücken zwischen Atmosphärendruck und ca. 5 bar ausgeführt wird.

20. Verfahren gemäss Patentanspruch 16, in dem die Menge Isopropylalkohol, die zur Ausfällung zugegeben wird, zwischen 4- und 6mal dem Volumen der Reaktionsmischung entspricht.

21. Verfahren gemäss Patentanspruch 17, in dem die katalysatorfreie Reaktionsmischung bis zu einer Pyruvatkonzentration von 30 bis 50 Gew.-% konzentriert wird.

Die Erfindung betrifft eine neues Verfahren zur Herstellung von Salzen der Pyruvinsäure mittels Oxydation von Milchsäuresalzen.

Pyruvinsäure und ihre Salze sind wichtige intermediäre Verbindungen auf dem Weg des Carbohydrat-Metabolismus innerhalb des lebenden Körpers. Industriell sind die genannten Verbindungen wichtig als Ausgangsmaterialien für die Herstellung von L-Tryptophan mittels eines Fermentationsprozesses, in dem Indol, Pyruvinsäuresalz und Ammoniak in Anwesenheit von Tryptophanase reagiert werden. Zusätzlich sind die genannten Verbindungen von grösster Wichtigkeit bei der Herstellung von L-Cystein ebenfalls mittels eines Fermentationsprozesses, ausgehend von Pyruvinsäuresalz, Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Die gleichen Verbindungen werden auch eingesetzt in der Herstellung von L-DOPA mittels eines Fermentationsprozesses auf Basis von Katechol, Pyruvinsäuresalz und Ammoniak. Gemäss dem Stand der Technik sind einige Herstellungsverfahren für Pyruvinsäure und ihre Salze bekannt. Beispielsweise umfassen diese Verfahren erstens: eine Methode, in welcher Natriumcyanid und Acetylchlorid zu Acetylcyanid reagiert werden und das letztere anschliessend hydrolysiert wird, zweitens: eine Methode, in welcher Weinsäure in Anwesenheit von Kaliumhydrogensulfat einer trockenen Destillation unterzogen wird, drittens: eine Fermentationsmethode, ausgehend von Milchsäure, viertens: eine Methode, in welcher Milchsäure oxydiert wird, beispielsweise mit Kaliumpermanganat und fünftens: eine Methode, in welcher Propylenglykol oxydiert wird.

Alle die genannten Prozesse haben jedoch verschiedene Nachteile. Speziell ist die Methode 1) im Hinblick auf die Ausgangsmaterialien sehr unwirtschaftlich; ebenso ist die Ausbeute an dem gesuchten Produkt tief und es bilden sich

erhebliche Mengen Nebenprodukte, was zu aufwendigen und teuren Trennprozessen führt. In der Methode 2) bedeutet die Weinsäure als Ausgangsmaterial einen erheblichen wirtschaftlichen Aufwand und das Hilfsmaterial, das Kaliumhydrogensulfat, wird ebenfalls in grossen Mengen gebraucht. Auch die Ausbeute ist nicht so hoch, wie dies wünschbar wäre. In der Methode 3) wird als Nebenprodukt immer  $\alpha$ -Ketoglutarsäure gebildet. Die Methode 4) verwendet, wie gesagt, Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel, was einmal voraussetzt, dass die Verbindung in grossen Mengen vorliegt, dann aus dem Reaktionsprozess abgetrennt wird und in komplizierten und aufwendigen Verfahren wieder aufoxydiert werden muss. Das Verfahren 5) schliesslich führt zu sehr vielen Nebenprodukten wie Lactaten, es ist daher für eine industrielle Anwendung nicht geeignet.

Es ist daher ein Zweck dieser Erfindung, ein neues, verbessertes Verfahren zur Herstellung von Pyruvinsäuresalzen zu schaffen, das die obengenannten Nachteile nicht aufweist.

Es ist ein weiterer Zweck dieser Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Pyruvinsäuresalzen mittels Oxydation von Milchsäuresalzen in einem Wasser enthaltenden Lösungsmittel in Anwesenheit eines neuen Katalysators zu schaffen.

Es ist ein weiteres Ziel dieser Erfindung, eine neue Methode zur Isolierung der erhaltenen Pyruvate aus der Reaktionsmischung zu schaffen.

Alle diese Zwecke der vorliegenden Erfindung werden gemäss den Definierungen des erfindungsgemässen Verfahrens in den Patentansprüchen 1 und 16 spezifiziert.

Die im erfindungsgemässen Verfahren einzusetzenden Katalysatoren sind diejenigen, die a) mindestens eine Komponente aus der Gruppe von Platin und Palladium und b) mindestens eine Komponente aus der Gruppe von Blei, Zinn, Tellur, Indium, Wismut und Verbindungen dieser Elemente enthalten.

Die Komponente aus der Gruppe von Platin und Palladium wird im folgenden als Platinmetallkomponente, die Komponente aus der Gruppe von Blei, Zinn, Tellur, Indium, Wismut und Verbindungen dieser Elemente wird im folgenden als Zusatzkomponente bezeichnet.

Unter den Katalysatoren, die Kombinationen aus Edelmetallen und basischen Metallen enthalten, ist der Lindlar-Katalysator bekannt. In diesem Katalysator wird Palladium mit Bleiacetat soweit deaktiviert, dass acetylenische Dreifachbindungen zu äthylenischen Doppelbindungen hydriert werden können, die letzteren jedoch nicht zu Einfachbindungen weiter hydriert werden. Der «Vergiftungseffekt» der Bleiverbindungen wird also verwendet, um die katalytische Aktivität des Edelmetalles zu reduzieren und dadurch die Selektivität zur Herstellung eines ganz spezifischen Reaktionsproduktes zu erhöhen.

Im Katalysator der erfindungsgemässen Umsetzung wird Platin und/oder Palladium zusammen mit beispielsweise Bleiverbindungen als Zusatzkomponente kombiniert. Im Gegensatz zum Lindlar-Katalysator aber bedeutet eine allfällige Kombination mit Blei als Zusatzkomponente tatsächlich eine Erhöhung der katalytischen Aktivität des Platinmetalles in der katalysierten Reaktion. Dadurch wird die Aufnahme von Sauerstoff erhöht. Im erfindungsgemässen Katalysator wird also das basische Metall nicht zur Erhöhung der Selektivität der gewünschten Reaktionsprodukte durch dessen Vergiftungseinwirkung eingesetzt. Der Einsatz der Zusatzkomponente dient vielmehr der Erhöhung der katalytischen Aktivität des Platinmetalles. Als Resultat liegt ein Katalysator vor, welcher die Herstellung von Pyruvaten aus Lactaten möglich macht; dies in einer so guten Ausbeute, wie dies in den Verfahren gemäss dem Stand der Technik nicht erreicht wird.

Es ist wesentlich für die Herstellung von Pyruvaten mit guten Ausbeuten, dass der Katalysator, der im erfindungsgemässen Prozess eingesetzt wird, die oben definierten Zusatzkomponenten, zusammen mit Platin und/oder Palladium enthält. Falls konventionelle Katalysatoren mit Platin und/oder Palladium allein als Metalle oder auf Träger eingesetzt werden, ist die Ausbeute an gesuchten Pyruvaten extrem tief oder es findet gar kein Umsatz statt.

Die genannten Katalysatorkomponenten können grundsätzlich ohne Träger eingesetzt werden. Vom Standpunkt der industriellen Anwendung jedoch ist es vorteilhaft, wenn sie auf einem Träger eingesetzt werden. Für diesen Einsatz mögliche und vorteilhafte Träger umfassen beispielsweise: Aktivkohle, Tonerde, Silikaerde, Bimstein, Magnesia und ähnliche. Praktisch sind vor allem Aktivkohle und Tonerde von Bedeutung.

Wenn nur eine Komponente von den Platinmetallkomponenten auf den Träger aufgebracht wird, sollte die Menge zwischen 0,1 und 20 Gew.-%, vorteilhafterweise 0,5 bis 10 Gew.-%, noch vorteilhafterweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Träger, betragen. Wenn mindestens eine Zusatzkomponente aus der Gruppe von Blei, Zinn, Tellur, Indium, Wismut und Verbindungen dieser Elemente auf einen Träger aufgebracht wird, immer zusammen mit den obengenannten Platinmetallkomponenten, sollte der Anteil der Zusatzkomponente – bezogen auf das Gewicht des Trägers – im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-% liegen. Vorteilhafterweise liegt dieser Bereich im Bereich von 0,5 bis 10 Gew.-%, noch vorteilhafterweise zwischen 1 und 5 Gew.-%. Die Platinmetallkomponente wird normalerweise in Form des Elementes eingesetzt. Die Komponente kann aber auch in Form von Verbindungen, wie z.B. Oxiden, vorliegen. Die Zusatzkomponente kann entweder in elementarer Form oder in Form von Verbindungen eingesetzt werden. Geeignete Verbindungen umfassen beispielsweise Oxide, Hydroxide, Nitrate, Sulfate, Halogenide, Carbonate, organische Säuren und ähnliche.

Die im erfindungsgemässen Verfahren einzusetzenden Katalysatoren können mittels bekannter Verfahren hergestellt werden. Ein geeigneter Katalysator kann z.B. dadurch erhalten werden, dass eine wässrige Lösung von Chloroplatinsäure und eine wässrige Lösung von Bleinitrat in den gewünschten Proportionen gemischt wird, ein geeigneter Träger mit dieser Lösung imprägniert wird und der imprägnierte Träger anschliessend mittels eines geeigneten Stoffes, wie z.B. Formalin, reduziert wird.

Auch im Handel erhältliche Edelmetallkatalysatoren können im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden, falls ihnen mindestens eine Zusatzkomponente zugegeben wird. Dies kann z.B. mittels geeigneter Imprägnierungstechniken geschehen. Ein geeigneter Katalysator kann z.B. dadurch hergestellt werden, dass ein im Handel erhältlicher Katalysator auf Aktivkohlepulver mit Palladium in einer wässrigen Lösung von Bleiacetat oder Bleinitrat imprägniert wird. Ebenso möglich ist die Variante, dass ein im Handel erhältlicher Katalysator auf Aktivkohlepulver mit Platin derart eingesetzt wird, dass vor der Oxidationsreaktion dieser Katalysator in eine Reaktionsmischung gegeben wird, der zusätzlich die Zusatzkomponente in Form eines wasserlöslichen Salzes zugesetzt worden war.

Die Katalysatormenge ist nicht kritisch. In den Fällen von Suspensionssystemen, bei denen Katalysatoren der obigen Art auf Träger eingesetzt werden, liegen diese normalerweise im Bereich von 5 bis 100 g pro Liter Reaktionsmischung vor. Der Katalysator kann nach jedem Reaktionszyklus abfiltriert werden und mehrere Male über eine lange Periode hinweg eingesetzt werden. Die Milchsäuresalze als Ausgangsmaterialien im erfindungsgemässen Verfahren werden industriell in grossem Mass produziert. Deren Herstellung erfolgt aus

Acetaldehyd und Cyansäure; die Salze werden zu relativ tiefen Preisen geliefert. Sie umfassen beispielsweise Alkalimetallsalze wie Natriumlactat und Kaliumlactat, Erdalkalimetallsalze, wie Calciumlactat, Ammoniumlactat und ähnliche. Die üblichste Verbindung in diesem Zusammenhang ist natürlich Natriumlactat.

Das Wasser enthaltende Lösungsmittel, das im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden kann, umfasst Wasser und Mischungen von Wasser mit anderen Lösungsmitteln. Diese können mit Wasser mischbar sein, wie beispielsweise Dimethylformamid, Diäthylenglykoläther, Dioxan und tert.-Butylalkohol. Unter diesen Lösungsmitteln ist Wasser speziell bevorzugt.

Die Konzentration der Milchsäuresalze in Wasser enthaltenden Lösungsmitteln sollte im Bereich von 2 bis 30 Gew.-%, vorteilhafterweise im Bereich von 5 bis 20 Gew.-%, liegen. Falls die Konzentration unter den oben gegebenen Limiten liegt, wird ein grosser Aufwand für die anfolgende Konzentration der Reaktionsmischung benötigt. Falls die Konzentration der Ausgangsstoffe über den oben genannten Limiten liegt, wird die Reaktionsgeschwindigkeit reduziert und eventuelle Nebenreaktionen ermöglicht.

Das sauerstoffhaltige Gas, das im erfindungsgemässen Prozess eingesetzt werden kann, umfasst technischen Sauerstoff, Luft, Sauerstoff-Luftgemische oder auch Gemische von Sauerstoff mit anderen inerten Gasen, wie z.B. Stickstoff. Unter diesen Gasen ist Luft das bevorzugte Sauerstoff enthaltende Gas.

Die Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens ist möglich bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 100°C, vorteilhafterweise zwischen 35 und 70°C. Falls die Reaktionstemperatur unterhalb der oben gegebenen Limiten liegt, ist die Reaktionsgeschwindigkeit für praktische Zwecke zu klein. Falls die Reaktionstemperatur oberhalb der obigen Limiten liegt, sind Bildungen von Nebenprodukten möglich, wodurch die Ausbeute an gesuchten Produkten erniedrigt wird.

Der Reaktionsdruck kann zwischen Atmosphärendruck und ca. 10 Bar liegen; vorzugsweise liegt er zwischen Atmosphärendruck und ca. 5 Bar. Atmosphärendruck wird normalerweise bevorzugt bei normalen Ausführungen des erfindungsgemässen Verfahrens. Der Partialdruck von Sauerstoff kann zwischen ca. 0,2 bis ca. 2 Bar betragen; vorteilhafterweise liegt der genannte Druck zwischen ca. 0,2 und 1 Bar. Es können aber auch Sauerstoffdrücke unterhalb ca. 0,2 Bar verwendet werden. Hohe Sauerstoffpartialdrücke erhöhen zwar die Bildungsgeschwindigkeit der gesuchten Produkte, sie erniedrigen aber auch schneller die katalytische Aktivität. Höhere Sauerstoffdrücke als die oben genannten sind also unerwünscht.

Die Umsetzungszeit für die Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens hängt im wesentlichen von der Menge des eingesetzten Katalysators und der Reaktionstemperatur ab. Bei Batch-Verfahren variiert die Zeit normalerweise zwischen 0,5 und 5 Stunden.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann entweder kontinuierlich oder in Einzelansätzen ausgeführt werden. Typische Ausführungsformen verwenden dabei einen Tankreaktor mit Rührwerk oder eine Gas-Flüssig austauschkolonne. Der eingesetzte Katalysator liegt dann als Suspension vor. Der Katalysator kann aber auch als fixierte Schicht eingesetzt werden.

Nach Abschluss der Oxidationsreaktion wird der feste Katalysator aus der Reaktionsmischung ausfiltriert. Das Filtrat wird konzentriert, wodurch eine wässrige Lösung mit den gewünschten Pyruvaten erhalten wird. Diese wässrige Pyruvatlösung kann nun direkt für die Herstellung von verschiedenen Aminosäuren durch Enzyme eingesetzt werden. Die erhaltenen Pyruvate können aber auch in freie Pyruvinsäure

umgesetzt werden; dies mittels konventioneller Verfahren. Beispielsweise können die wässrigen Pyruvatlösungen mit einer Säure versetzt werden oder mit einem Ionenaustauscherharz in Kontakt gebracht werden.

Das gewünschte Pyruvat, beispielsweise das Natriumpyruvat, wird vorzugsweise aus der oben genannten wässrigen Pyruvatlösung gemäss der unten angegebenen Methode isoliert. Im allgemeinen zeigen Pyruvate ungenügende thermische Stabilität. Wenn ein Pyruvat mittels Oxidation des entsprechenden Lactats hergestellt wird, ist es daher schwierig, ein ganz reines, festes Pyruvat aus der Reaktionsmischung einfach dadurch zu gewinnen, dass das darin enthaltene Wasser verdampft wird und die Lösung zur Trockne gebracht wird. Das Pyruvat kann nämlich dabei wegen der auftretenden Temperaturen polymerisieren oder decarboxylieren, wodurch sich Acetate als Nebenprodukte bilden.

Gemäss dieser Erfahrung wird die genannte Schwierigkeit dadurch überwunden, dass die wässrige Pyruvatlösung mit Isopropylalkohol gemischt wird. Speziell kann das erwünschte Pyruvat als Feststoff isoliert werden, indem der wässrigen Pyruvatlösung so viel Isopropylalkohol zugemischt wird, dass das Pyruvat ausgefällt wird, dass der ausgefallene Feststoff abfiltriert wird und dass dieser dann gewaschen und getrocknet wird.

Der zugesetzte Stoff zur Ausfällung der Pyruvate aus der wässrigen Pyruvatlösung muss Isopropylalkohol sein. Falls tiefere Alkohole als Isopropylalkohol eingesetzt werden, beispielsweise Methanol, Äthanol oder Butanol, ist es unmöglich, das gewünschte Pyruvat vollständig aus der wässrigen Lösung auszufällen. Die Ausbeute wird dadurch stark verringert.

Die wässrigen Pyruvatlösungen, die bei der Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens erhalten werden, enthalten normalerweise kleinere Mengen an Acetaten als Nebenprodukte und auch nicht reagierte Lactate. Die Trennung von Pyruvaten von Acetaten und Lactaten hat sich als schwierig herausgestellt. Gemäss der vorliegenden Erfindung jedoch bewirkt die Ausfällung der Pyruvate mit Isopropylalkohol zugleich auch eine Abtrennung der genannten Salze von Acetaten und Lactaten. Die beiden letzteren Verbindungen haben nämlich eine relativ gute Löslichkeit in Isopropylalkohol.

Falls die wässrige Pyruvatlösung stark verfärbt ist, kann sie mit einem Entfärbungsmittel behandelt werden. Ein Beispiel eines solchen Entfärbungsmittels ist z.B. Aktivkohle. Die Entfärbung geschieht vorteilhafterweise vor der Ausfällung des Pyruvates mit Isopropylalkohol. Falls diese Zwischenbehandlung nicht gemacht wird, kann das erhaltene Produkt gefärbt sein.

Die Konzentration der wässrigen Pyruvatlösung an Salzen vor der Zugabe des Isopropylalkohols soll im Bereich von 20 bis 70 Gew.-% und vorteilhafterweise von 30 bis 50 Gew.-% liegen. Der eingesetzte Isopropylalkohol muss nicht von höchster Reinheit sein und kann einen gewissen Anteil an Wasser enthalten. Dementsprechend kann die erhaltene Mischung aus Isopropylalkohol und Wasser nach dem Abscheiden der Pyruvate einfach dadurch getrennt werden, dass das Gemisch destilliert wird. Erhalten wird dabei ein azeotropes Gemisch aus 88% Isopropylalkohol und 12% Wasser. Dieses kann dann wieder im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden. Spezielle Extraktions- und Destillationsverfahren sind als nicht vonnöten.

Die Menge des eingesetzten Isopropylalkohols liegt im Bereich von 1 bis 10 Volumenteilen und vorteilhafterweise im Bereich von 4 bis 6 Volumenteilen pro Volumen wässriger Pyruvatlösung.

Bei Ausführung der erfindungsgemässen Ausfällung wird das Isopropylalkohol gerührt und die wässrige Pyruvatlö-

sung dazugegeben. Unter fortwährendem Rühren fällt nun das weisse Pyruvat als Feststoff aus. Nach Abschluss der Ausfällung wird das Rührwerk abgestellt und der Feststoff mittels Filtration gewonnen. Der Feststoff wird dann mit wasserfreiem Isopropylalkohol oder Aceton gewaschen und anschliessend luftgetrocknet. Die Lufttrocknung sollte dabei bei Temperaturen von nicht über 60°C geschehen; sie kann natürlich auch unter reduziertem Druck geschehen. Die vorliegende Erfindung wird nun anhand der folgenden Beispiele weiter illustriert.

#### Beispiel 1

Als Reaktor wurde ein 1-Liter-Zylinder aus rostfreiem Stahl verwendet, welcher mit einem Ablenkblech, mit einem Turbinenblattrührwerk und mit einem Lufteintrittsrohr versehen war. In den Reaktor wurde eine wässrige Lösung gegeben, die folgende Bestandteile enthielt: 11,2 g Natriumlactat in 150 g Wasser und 2,5 g Katalysator aus Aktivkohlepulver mit darin eingebauten 3 Gew.-% Platin und 5 Gew.-% Bleinitrat.

Die Reaktionsmischung wurde bei einer Temperatur von 45°C durch Einblasen von Luft mit einer Geschwindigkeit von 150 ml pro Minute und mit einer Rührgeschwindigkeit von 600 r.p.m. umgesetzt.

Nach 2 Stunden zeigte die Analyse mittels Hochgeschwindigkeitsflüssigkeitschromatographie, dass praktisch das gesamte Natriumlactat aus der Lösung verschwunden war. Daher wurde die Umsetzung abgestellt und der Katalysator aus der Reaktionsmischung mittels Filtration entfernt. Das Filtrat war eine farblose und klare Lösung. Mittels Analyse durch Hochgeschwindigkeitsflüssigkeitschromatographie wurde festgestellt, dass das Filtrat 10 g Natriumpyruvat enthielt. Die Lösung wurde über eine Ionenaustauschkolonne gegeben, um das Pyruvat in freie Pyruvinsäure umzusetzen. Anschliessend wurde die Lösung konzentriert. Die Pyruvinsäure wurde dann nachher als Kondensationsprodukt mit o-Phenylendiamin ausgefällt. Das NMR-Spektrum der erhaltenen Verbindung wies eindeutig auf Pyruvinsäure hin.

#### Beispiel 2

In einen Reaktor des Typs Gas-Flüssigkeits-Kontaktierungskolonnen wurden 200 g einer wässrigen Lösung gegeben, die 10 Gew.-% Natriumlactat und 4 g eines Katalysators enthielt, der aus Aktivkohlepulver bestand, das 2 Gew.-% Platin und 3 Gew.-% Bleicarbonat eingebaut enthielt. Die Reaktionsmischung wurde 1,5 Stunden lang auf 65°C gehalten, wobei Luft unter Atmosphärendruck durchgeblasen wurde.

Nach dem Abschluss der Reaktion wurde der Katalysator mittels Filtration aus der Reaktionsmischung abgetrennt. Die Analyse der so erhaltenen Lösung mittels Hochgeschwindigkeitsflüssigkeitschromatographie zeigte, dass 90% des Natriumlactates umgesetzt waren und dass die Selektivität zu Natriumpyruvat 85% betrug. 5% absolut hatten zu Natriumacetat geführt.

Die obige Lösung wurde unter reduziertem Druck konzentriert zu einem Endgewicht von 50 g. Dazu wurden dann 100 g Isopropylalkohol gegeben und gerührt. Der weisse ausgefallene Feststoff wurde mittels Filtration abgetrennt und bei 45°C unter reduziertem Druck getrocknet. Erhalten wurden schliesslich 13,7 g des weissen, pulverförmigen Feststoffes. Das NMR-Spektrum dieses Feststoffes, gelöst in schwerem Wasser, zeigte, dass es aus Natriumpyruvat hoher Reinheit und mit einem sehr niedrigen Gehalt an Natriumlactat und Natriumacetat bestand.

#### Beispiel 3

In den gleichen Reaktor wie in Beispiel 1 wurden 240 g der folgenden wässrigen Lösung gegeben: 24,0 g Natriumlactat in

destilliertem Wasser und 5 g eines Katalysators aus Aktivkohlepulver, das 2 Gew.-% Platin und 5 Gew.-% Wismuthydroxid eingebaut enthielt. Die Reaktionsmischung wurde mit einem aussen angebrachten Wasserbad auf 64°C gehalten.

5 Während der Reaktionsdauer wurde Luft mit einer Geschwindigkeit von 150 ml/Min. durchgeblasen und mit einer Geschwindigkeit von 700 r.p.m. gerührt.

Nach 2½ Stunden zeigte die Hochgeschwindigkeitsflüssigkeitschromatographie an, dass 90% und mehr an Natriumlactat umgesetzt war. An diesem Zeitpunkt wurde die Reaktion abgestellt und der Katalysator mittels Filtration aus der Reaktionsmischung entfernt. Das Filtrat bestand aus einer klaren und farblosen Lösung. Es enthielt aufgrund einer Hochgeschwindigkeitsflüssigkeitschromatographie 20 g Natriumpyruvat, 1 g Pyruvinsäure, 2 g unreaktiertes Natriumlactat und 0,2 g Natriumacetat. Diese Lösung wurde nun auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens eingedampft. Ihr NMR-Spektrum zeigte ein Absorptionspeak des Methylprotons in Pyruvinsäure und bestätigte derart die Bildung des Pyruvats.

#### Beispiel 4

Das Verfahren des Beispiels 1 wurde wiederholt unter Einsatz des gleichen Apparates und der gleichen Reaktionsbedingungen mit der Ausnahme, dass als Katalysator Tonerdepulver eingesetzt wurde, welches 2 Gew.-% Palladium und 5 Gew.-% Wismuthydroxid eingebaut enthielt. Gemäss Hochgeschwindigkeitsflüssigkeitschromatographie wies die erhaltene Lösung 14 g Natriumpyruvat, 6 g nichtreaktiertes Natriumlactat und 2 g kondensierte Pyruvinsäure auf.

#### Beispiel 5

In den Reaktor des Beispiels 1 wurde die folgende wässrige Lösung eingegeben: 11,2 g Natriumlactat in 150 g Wasser und 2 g eines Katalysators aus Aktivkohlepulver, das 0,5 Gew.-% Platin, 2 Gew.-% Palladium und 3 Gew.-% Bleicarbonat eingebaut enthielt.

Die Reaktionsmischung wurde auf 60°C gehalten. Während der Reaktion wurde Luft mit einer Geschwindigkeit von 250 ml/Min. durchgeblasen, und gerührt wurde mit einer Geschwindigkeit von 650 r.p.m.

Zwei Stunden nach Reaktionsbeginn zeigte die Analyse einen Umsetzungsgrad des Natriumlactates von über 90% an. Gefunden wurden 9,5 g Natriumpyruvat in der erhaltenen Reaktionsmischung.

#### Beispiele 6 bis 9

Das Vorgehen des Beispiels 1 wurde wiederholt unter Einsatz desselben Apparates und derselben Reaktionsbedingungen, mit Ausnahme, dass die Reaktionstemperatur 60°C betrug und der Katalysator 1,5 g im Handel erhältliches Aktivkohlepulver mit 2 Gew.-% Platin und die unten aufgegebenen Zusatzkomponenten eingebaut enthielt. Die entsprechenden Resultate sind ebenfalls unten tabellarisch zusammengestellt.

Beispiel	Katalysator	Ausbeute an Natriumpyruvat (g)	Zusätzliche Produkte
6	Pt-Pb-Sn auf C	9,5	30 mg Bleiacetat 10 mg Zinnoxchlorid
7	Bt-Bi-Te auf C	9,8	30 mg Wismutnitrat 10 mg Tellursäure
8	Pt-Pb-In auf C	9,0	30 mg Bleinitrat 5 mg Indiumchlorid
9	Pt auf C	0,85	

*Beispiel 10*

In einen Reaktor des Typs Gas-Flüssigkeits-Kontaktierungskolonnen wurden 200 g der folgenden wässrigen Lösung gegeben: 7 Gew.-% Natriumlactat und 3 g Katalysator aus Aktivkohlepulver, das 3 Gew.-% Platin und 3 Gew.-% Bleicarbonat eingebaut enthält. Die Reaktionsmischung wurde auf einer Temperatur von 65°C gehalten; während der gesamten Reaktionszeit wurde Luft durch die Kolonne geblasen. 70 Minuten nach Reaktionsbeginn wurde nachgewiesen, dass der Umsetzungsgrad des Natriumlactates 90% betrug; die Selektivität an Bildung von Natriumpyruvat betrug 89%.

In diesem Reaktor trat die Luftleitung durch eine Sinter-

metallplatte in das Reaktorvolumen ein. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionsmischung durch die genannte Sintermetallplatte abgesaugt; der Katalysator verblieb also im Reaktor ohne irgendwelche Verluste.

5  
Anschließend wurden noch einmal 200 g an wässriger Lösung mit 7 Gew.-% Natriumlactat in denselben Reaktor gegeben und wieder unter den gleichen Reaktionsbedingungen umgesetzt. Diese Umsetzung wurde 24mal wiederholt. Bei der 24. Umsetzung wurde nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden gefunden, dass der Umsetzungsgrad von Natriumlactat 90% und die Selektivität in bezug auf Bildung von Natriumpyruvat 84% betragen.