

TITLE PAGE

17. 2,2,3-Trimethylbutan und anders verzweigte Kohlenwasserstoffe durch Hydrierung von Trialkylelessigsäure.

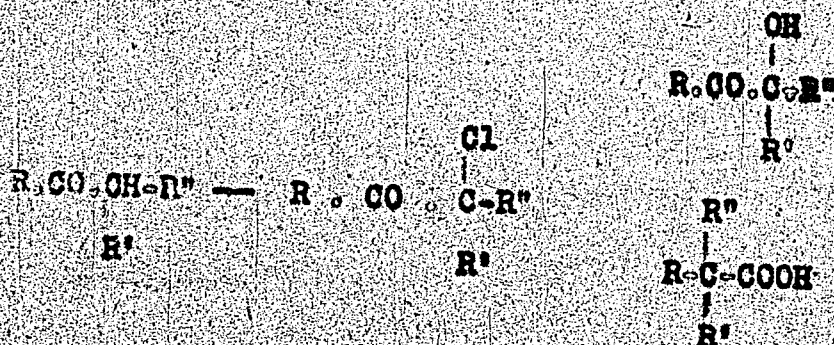
2,2,3-trimethylbutane and differently branched hydrocarbons by hydrogenation of trialkylacetic acid.

Frame Nos. 324 - 326

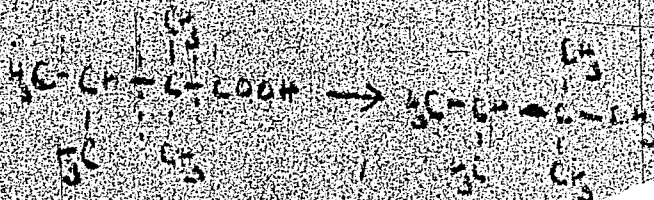
2,2,3-Trimethylbutan und andere verzweigte Kohlenwasserstoffe durch Hydrierung von Trialkylelessigsäure.

(17)

Wie aus der Literatur (J. 62 221/IVd/120 - 1943) ersichtlich ist, läßt sich Isopropylketon (Isobutyron) nach Einführung eines Atoms Cl (Monochlor-isobutyron) durch Behandlung mit Alkali in Mono-oxo-diisopropylketon bzw. in die Dimethylisopropylelessigsäure umwandeln. Arbeitet man dabei mit wässrigem, konzentriertem Alkali, so erhält man vorwiegend das Oxyisobutyron, neben wenig Dimethylisopropylelessigsäure; bei möglichst vollständigem Ausschluß von Wasser (Verwendung von gepulvertem Aetznatron in trockenem Benzol als Suspensionsmittel) dagegen kann man fast quantitativ die Dimethylisopropylelessigsäure gewinnen und etwas Oxyketon als Nebenprodukt. Wie gezeigt werden konnte, ist es auf diese Weise möglich, alle Ketone, die neben einem Alkylrest mit sec. C-Atom einen beliebigen zweiten Alkylrest enthalten, durch Alkalibehandlung in die Oxyketone bzw. Homologe der Trimethylelessigsäure umzuwandeln.



Es wurde ferner festgestellt, daß man durch erneute Behandlung der Oxyketone mit Alkali in Benzol unter Ausschluß von Wasser diese vollständig in die Trialkylelessigsäure überführen kann, jedoch in geringer Ausbeute an Säure als es bei der (Wasser ausschließenden) Hydrolyse des Chlorketons möglich ist. Da nachgewiesen werden konnte, daß beim Zusatz von wasserbindenden Mitteln zum Suspensionsmittel (Benzol), wie gepulvertem Na-Metall in wenigen Prozenten bezogen auf das angewandte Aetznatron, die Ausbeute an Säure nahezu quantitativ wird, darf angenommen werden, daß die Hydrolyse des Chlorketons und die Umagerung desselben zur Säure bei vollständigem Ausschluß von Wasser gewissermaßen in statu nascendi quantitativ zur Säure führt, bei Anwesenheit von Wasser jedoch n.T. auf der Zwischenstufe des Oxyketons stehen bleibt, welches als solches zwar ebenfalls, jedoch unter erschwerten Bedingungen in die Säure umgewandelt werden kann. Wendet man dieses Verfahren auf Diisopropylketon (Isobutyron) an, so bekommt man die Dimethylisopropylelessigsäure, deren C-Skelett dem des Kohlenwasserstoffes, 2,2,3-Trimethylbutan entspricht.



Isobutyron fällt bei der Fabrikation des Butylols entweder direkt oder möglicherweise als Oxydationsprodukt einer Alkoholfraktion des selben an und dürfte als ein Produkt der CO-Reduktion für ein Verfahren zur Herstellung von Trimethylbutan eine diskutierbare Basis sein.

Chlorierung:

Die Einführung eines Atomes Cl in Isobutyron geschieht in einfacher Weise durch Einleiten von Cl_2 in das auf 0-5° gekühlte Keton, welches nach Erreichung eines bestimmten spezifischen Gewichtes abgebrochen wird. Verwendet man dazu eine enge Ketonfraktion vom Siedebereich 120-130° und gestaltet die Chlorierung kontinuierlich, so dürfte sich evtl. eine Destillation des Monochlor-Isobutyrons (Siedepunkt 142°, $d_{20} = 0,956$) erübrigen, jedoch muss eine zu weitgehende Chlorierung (zum Dichlorketon) möglichst vermieden werden, während nichtchloriertes Keton die Umlagerung nicht ungünstig beeinflusst und bei der Destillation des Umlagerungsproduktes, d.h. der Säure, als Vorlauf leicht abgetrennt und wieder zur Chlorierung verwendet werden kann.

Hydrolyse und Umlagerung:

Zur Dimethylisopropylensäure wird in der Weise vorgenommen, dass man das Monochlorketon in eine siedende und intensiv gerührte Aufschlämmung von 1,5 Mol gepulvertem, trockenem Aetznatron (bezogen auf 1 Mol Monochlorketon) und ca. 5 % Natriummetall in Pulverform (bezogen auf Aetznatron) in das ca. 2 1/2-fache Volumen (bezogen auf Monochlorketon) an Benzol langsam einfließen lässt und nach erfolgter Vereinigung die Mischung noch einige Zeit im Sieden erhält, wobei sich nach und nach das Natriumsalz der Säure als voluminöse Kristallmasse abscheidet. Die Säure wird nun durch Neutralisation mit verdünnter HCl in Freiheit gesetzt, in Benzol aufgenommen, getrocknet, das Benzol abdestilliert und der Rückstand durch Kolonnendestillation im Punkt 140° und die Dimethylisopropylensäure (S.P. 196°, Fp. 50°) zerlegt. Ausser Oxyisobutyron, welches sich durch Rückführung in die Umlagerungsstufe vollständig in die Säure überführen lässt, fallen keine Nebenprodukte an.

Katalytische Hydrierung:

Während frühere Arbeiten zur Darstellung von Triptan durch katalytische Hydrierung von Stoffen mit dem C-Atomskelett des Triptans, wenn sie eine Aldehyd- oder Alkoholgruppe an einem tertiären C-Atom aufwiesen, gezeigt hatten, dass diese Gruppen bei erhöhter Temperatur und/bzw. oder dem Einfluss von Katalysatoren leicht unter Bildung von 2,3-Dimethylbutan abgespalten werden, erwies sich die Dimethylisopropylensäure unter diesen Bedingungen hinsichtlich ihrer tertiär gebundenen Carboxylgruppe als wesentlich stabiler. Sowohl die Säure als auch der Ester wurden in Gegenwart von Cu-Cr-O-Kontakt nach mehrstündiger Behandlung bei Temperaturen über 250° und 250 atü unverändert zurückgehalten. Katalysatoren, wie 5058 mit starker Spaltwirkung, dagegen bewirkten eine erhebliche Spaltung in Propan und CO_2 . Nicht spaltende Katalysatoren mit hohem Tonerdegehalt, wie 7360 und 8376, lassen sich nicht verwenden, da die Dimethylisopropylensäure des Aluminiumsalzes weitgehend zerstört, ein Nachteil, der evtl. im dynamischen Versuch weniger stark in Erscheinung treten wird. Während in nichtgespaltenen Anteil der ... bei ... atü

behandelten Säure ca. 30 % Triptan aufgefunden wurden, konnte mit dem nichtspaltenden sulfidischen Ni-W-Kontakt 6718 eine Spaltung, so gut wie vollständig vermieden und aus dem Hydrierprodukt etwa 40 % Triptan neben 40 % unveränderter Säure und ca. 10 % höherer, edler Anteile und 10 % gasförmiger und flüssiger Spaltprodukte isoliert werden. Es darf daher angenommen werden, dass mit einem Kontakt, der im Verhältnis von NiS zu WS₂ wie 2 : 1 statt 1 : 1 (im Kontakt 6718) aufweist, im dynamischen Versuch die Säure in befriedigender Weise zum Triptan aufhydriert werden kann.

Grössere Mengen Säure werden augenblicklich hergestellt, um sie Dr. Donath für dynamische Hydrierversuche zur Verfügung zu stellen. Zur Hydrierung im Autoklaven sind noch der Ruhrchemie-Kontakt, ferner Ni auf Kieselgur, NiS, Wolframsäure und andere Kontakte in Aussicht genommen, speziell im Hinblick auf die Ermöglichung der Reduktion unter niedrigem Druck.

Bislang ist in Deutschland die Herstellung von Triptan, soweit bekannt nur auf dem Wege der Grignard-Synthese versucht worden, die allein schon wegen des Mg-Verbrauchs wohl nicht in Frage kommt. Das dargelegte Verfahren stellt demgegenüber wohl einen wesentlichen Fortschritt dar. Die Kosten für 1 kg Triptan dürften sich bei einem angenommenen Gestehpreis für 1 kg Isobutyron von 60 Pfg. (I.G.-Verrechnungspreis 20 Pfg.) auf wenig mehr als RM 2.-- schätzen lassen. Das in den USA jetzt angeblich in grösserem Versuchsmaßstab ausgeübte Verfahren zur Gewinnung von Triptan, welches vermutlich in der thermischen Alkylierung von Isobutan und Propylen besteht und ein neben Triptan noch die Kohlenwasserstoffe 2,3-Dimethylbutan und 2,3-Dimethylpentan enthaltendes Alkylierungsprodukt anstrebt, macht sich die dort anfallenden grossen Mengen an Erd- und Krackgasen sowie die grossen Erfahrungen auf dem Gebiete des Krackens zunutze.

Patentschutz

Die Herstellung der Dimethylisopropylensäure ist im wesentlichen vorbeschrieben, wie eingangs erwähnt ist. Auch die Hydrierung sauerstoffhaltiger mit unseren Kontakten ist generell vorweggenommen. Es bleibt zu erwägen, ob die Verbesserung des Verfahrens durch Zusatz wasser bindender Mittel patentfähig und die Überführbarkeit des Oxyketons in die Säure in der Literatur beschrieben oder in der oben genannten Anmeldung sinngemäss enthalten ist. Beispiele für die Überführung der hier verwendeten paraffinischen Carbonsäuren bzw. Ester in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe von gleicher C-Zahl sind in der Literatur anscheinend nicht bekannt, soweit bisher festgestellt werden konnte.

grz. Bueren.