

TITLE PAGE

19. Versuche zur Herstellung von
"Triptan" und einiger anderer
Isoparaffine.

Experiments aiming at the
preparation of triptane and
some other isoparaffines.

Frame Nos. 330 - 338

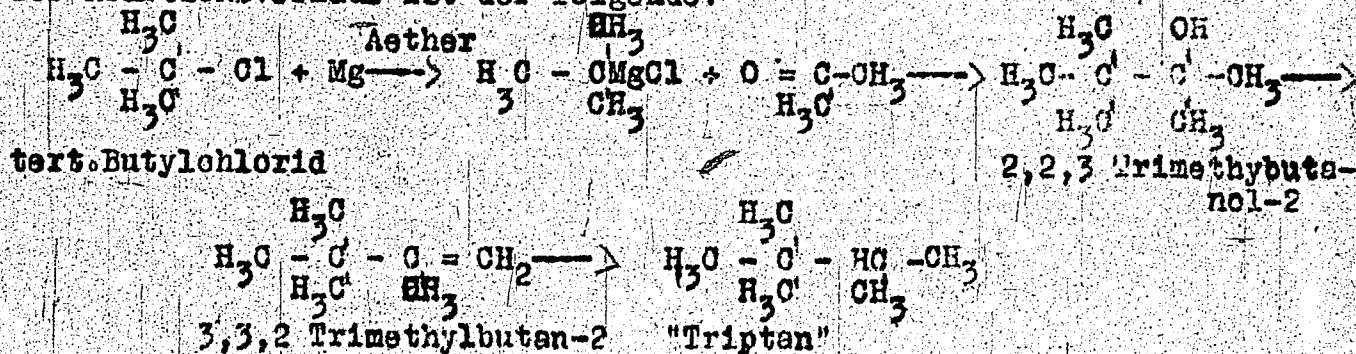
30. Oktober 1940 (H)

(19)

Versuche zur Herstellung von "Triptan" und
einiger anderer Isoparaffine.J. Schmidt/KO
+ Schmidt
Gt
H

Seit einiger Zeit steht das 2,2,3-Trimethylbutan (Triptan) als Ersatz für Isooktan in Flugmotorenkraftstoffen im Mittelpunkt des Interesses. Von amerikanischer Seite wird angegeben, daß Triptan eine um 50% höhere Leistung habe, als Isooktan, daß es in hochkomprimierten Flugmotoren die Steiggeschwindigkeit um 30 % und die Flugeschwindigkeit um 25 % erhöht. Das Triptan ist bislang noch sehr schwer zugänglich. Die Amerikaner geben als Preis 10 Pfd./Gallon an. Nach einem Bericht der Universal Oil ist es bisher für Versuchszwecke im kleinen Maßstab durch Gligardierung von tert.-Butylchlorid und Umsetzung des Butylmagnesiumchlorids mit Aceton dargestellt worden.

Der Reaktionsverlauf ist der folgende:



Daß dieses Verfahren nur wissenschaftliches Interesse hat, bedarf wohl keiner Erörterung. Daher wurden die verschiedensten Wege verfolgt, das Triptan auf einem einfacheren und billigeren Wege darzustellen.

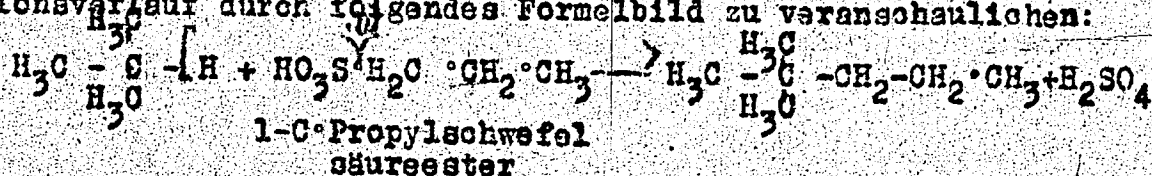
1. Gligardierung: Zunächst wurde eine kleine Menge des Kohlenwasserstoffes auf dem nächstliegenden Wege, der Umsetzung von tert.-Butylmagnesiumchlorid mit Aceton hergestellt. Die Ausbeute an 2,2,3-

Trimethylbutanol - 2 betrug ca 40%. Der Alkohol kristallisiert in langen Nadeln von Schmelzpunkt 18°C und siedet bei 130 - 135°C. Das 2,2,3-Trimethylbutanol - 2 wurde nur über aktive Tonerde, d. auf 175°C erhitzt war, geleitet und so in das Trimethylbutan übergeführt. In dieser

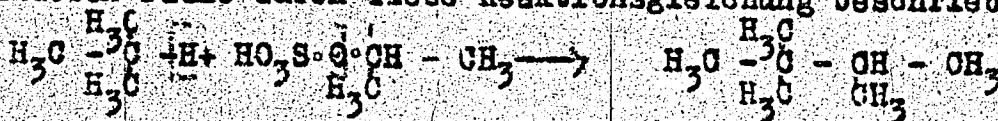
Stufe war die Ausbeute fast quantitativ. Das Olefin siedet zwischen 78 und 80°C. Weniger befriedigend verlief ein Versuch, den Alkohol durch Hydrierung über sulfidischen Kontakten (5058 und 6718) unter Umgehung der Bauxit-Stufe direkt ins Triptan umzuwandeln. Immerhin wurden so ca 55% Triptan vom Siedebeginn 80-32° und der Oktanzahl Res. 122, bezogen auf angewandten Alkohol erhalten. Die Hydrierung des Olefins zum Triptan haben wir mit RaneyNi in wässriger Suspension, so wie es von der alten Fabrik geliefert wird bei 200° und 180 atü H₂ durchgeführt. Trimethylbutan wird quantitativ zu Triptan hydriert.

2. Alkylierung von Isobutan mit Propylen in Gegenwart von Schwefelsäure:

Auf der Suche nach billigeren Wegen zur Herstellung von Triptan untersuchten wir auch die Alkylierung von Isobutan mit Propylen unter Verwendung von Schwefelsäure. In der Literatur herrscht über das Verhalten von konz. H₂SO₄ gegenüber Propylen bei der Schwefelsäurealkylierung insofern eine gewisse Unklarheit, als viele Bearbeiter die Bildung von 1 - C - Alkylschwefelsäureester, andere das Entstehen von 2 - C - Alkylschwefelsäureester als Zwischenprodukt der Alkylierung annehmen. In dem einen Falle wäre der Reaktionsverlauf durch folgendes Formelbild zu veranschaulichen:



Im anderen Falle durch diese Reaktionsgleichung beschrieben:



Wenn die letztgenannte Annahme zuträfe, müßte das Triptan mit Hilfe der Schwefelsäurealkylierung hergestellt werden können. In einem 5-Liter-Autoklaven mit Schnellrührer wurden 750 ccm 98%ige H₂SO₄ eingefüllt und 1500 ccm Isobutan eingedrückt.

Dann wurden unter Einhaltung von 30° C im Reaktionsgefäß innerhalb von 1 Stunde allmählich 750 ccm Propylen unter schnellem Rühren eingedrückt und dann noch 1 Std. bei abfallender Temp. gerührt. Das Produkt wurde von der H₂SO₄ getrennt und mit 15%iger NaOH gewaschen und getrocknet. Wir erhielten ca 1500 g Kohlenwasserstoff von spez. Gew. 0,706, der Jodzahl = 5 und den Anilinpunkt: 76,5. Die Untersuchung und Feinfraktionierung ergab, daß ca 15 - 20 % Kohlenwasserstoff vom Siedebereich des Triptans erhalten wurden. Die in Frage kommende Fraktion hatte aber im besten Falle eine ⁰²~~0,2~~ Motor-Methode = 90. Demnach scheinen bei der Schwefelsäurealkylierung keine wesentlichen Mengen Triptan zu entstehen und die Versuche bestätigen offenbar die Annahme, daß die Propylen-Alkylierung über den 1 C - Propyl-Schwefelsäureester und nicht den 2 - C - Propylschwefelsäureester verläuft. Es folgt eine eingehende Untersuchung des Alkylierungsbenzins.

Siedeverhalten	Zerlegung des Ges. Benzins	Zerlegung d. Fraktion 100
d ₁₅ : 0,706	40-100° = 48,5 %	100-150° = 55,5 %
	100-230° = 50,0 %	150-200° = 30,7 %
	Rückstand = 1,0	Rstd. = 13,2 %
	Verlust = 0,5 %	Verlust = 0,6 %

Siedebeginn: 35° C

Vol. %	Temperatur
- 40°	3
- 60	8
- 80	14
- 100	32
- 120	48
- 130	55
- 140	60
- 160	75
- 180	79
- 200	83
- 220	87
- 240	95
- 260	95
- 280	96
Rückst.	99
Verlust	1,0

Zerlegung d. Gesamtbenzins

40 - 100°	47,8 %
100 - 185	35,0
Rückst.	14,2
Verlust	3,0

Zerlegung der Fraktion - 100°

40 - 80°	36,2 %
80 - 85	19,6
85 - 90	20,9
Rückstand	15,9
Verlust	7,3

Fraktion		Spez. Gew. 15°C	n_D^{20}	Klopfwert MotorMeth.
Fraction	- 80°	0,655	1,3761	91,5,5
"	80 - 85	0,684	1,3834	90,0
"	85 - 90	0,690	1,3850	86,0
"	90 - 100	0,700	1,3912	81,0
"	100 - 150	0,720	1,4017	75,0
"	150 - 200	0,742	1,4139	30,0 (Mischg.)

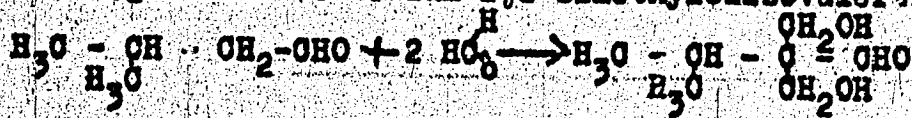
3. Alkylierung von Isobutan mit Propylen in Gegenwart von $AlCl_3$ u.

$AlCl_3 \cdot NaCl$ Doppelsalzen:

Verschiedene Versuche in dieser Richtung wurden von Dr. Christmann in einem 5 Ltr. Rührautoklaven ausgeführt. Zunächst wurden $AlCl_3$ verwendet. Die erhaltenen Produkte waren sehr uneinheitlich und hatten einen großen Siedebereich. Die Oktanzahlen einiger bis 200° abgeschrittener Produkte waren nicht höher als 60 - 70 und auch die Oktanzahlen von Fractionen des Herauswaren kaum höher. Mehr Aussicht auf Erfolg scheint die Anwendung von Doppelsalzen aus $AlCl_3$ und $NaCl$ zu versprechen. Die Versuche werden fortgesetzt.

4. Hydrierung von Dimethylisovaleraldehyd u. Dimethyl-n-butyl-

Die Kondensation von Isoketalddehyd mit 2 Mol Formaldehyd führt in guter Ausbeute zum 2,2 Dimethylisovaleraldehyd.



Dieser Aldehyd-Alkohol mit 7 C - Atomen wäre ein ideales Ausgangsprodukt für die Darstellung von Triptan, wenn es möglich wäre den Dimethyl-n-valeraldehyd zum Kohlenwasserstoff zu reduzieren. Leider hat aber eine Versuchsreihe mit den verschiedenen Kontakten gezeigt, daß es nicht möglich ist, eine Methylol-

[illegible]
$$\begin{array}{ccccccc} \text{H}_3\text{C} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_3 \\ & & \text{H}_3\text{C} & & \text{CH}_3 & & \end{array}$$

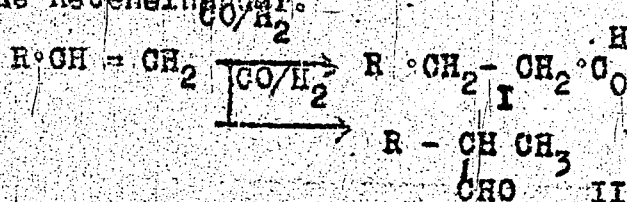
Die Ausbeute an 1-Hexan betrug ca 80% (O.Z. Motor B.: 94,5)

5. Versuche zur Triptan- Synthese von Isopropylacrolen ausgehend.

Es ist schon früher darüber berichtet worden, daß man das 2,3 Dimethylbutan in verhältnismäßig einfacher Weise und sehr guter Ausbeute gewinnen kann, wenn man den durch Oxonierung von Isobutylen leicht zugänglichen Isovaleraldehyd mit einem Mol Formaldehyd in

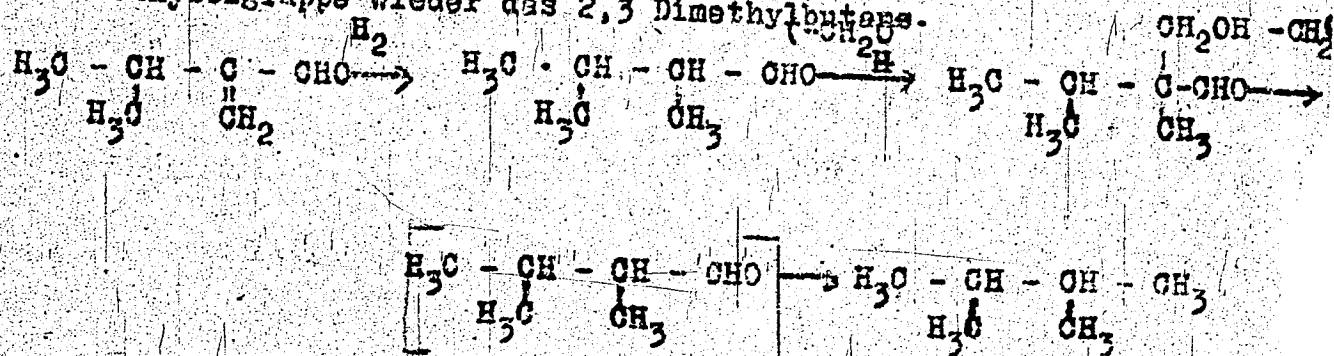
bestimmter Weise zum Isopropylacrolen kondensiert und diesen mit sulfidischen Kontakten zum isoHexan hydriert. Das Isopropylacrolen läßt sich nun in guter Ausbeute mit Co -Kontakten zum 2,3Dimethylbutanol-1 hydrieren. Wenn man diesen Alkohol von Sp. 145° über auf 300°C erhitzte active Tonerde leitet, erhält man fast quantitativ das Olefin 2,3 Dimethylbutan - 1 von Sp. $56 - 59^\circ\text{C}$ und dem spez. Gew.: 0,679.

Bei der Oxonierung entstehen im allgemeinen die isomeren Aldehyde nebeneinander.



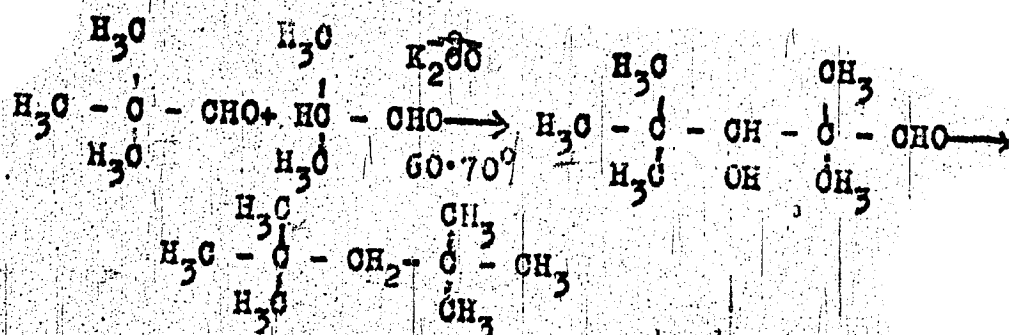
Die Ruhrchemie hat in einem Bericht erwähnt, daß sie die Reaktionsbedingungen so wählen könne, daß sie das eine oder andere Isomere in überwiegender Menge erhalte. Bei unseren diskontinuierlichen Versuchen unter Verwendung des Ruhrchemie-Kontaktes (Co auf Bimsstein) haben wir festgestellt, daß zwar beide Isomere entstehen, das vor Typ II jedoch im besten Falle nur in 30% Ausbeute. Jedenfalls hat es sich bestätigt, daß man bei Einhaltung besonderer Bedingungen optimale Ausbeuten an den Isomeren II erreichen kann. Im kontinuierlichen Versuch sollte man das Anfallverhältnis durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen weitgehend in der Richtung des einen oder anderen Isomeren beeinflussen können. Bei der Oxonierung des Isobutylens erhielten wir im allgemeinen etwa 20% Trimethylacetaldehyd v. Sp. 75° (maximal 30%) und 80% Isovaleraldehyd von Sp. $92-93^\circ$. Das gleiche Anfallverhältnis an isomeren Aldehyden ergab auch die Oxonierung von Propylen und verschiedener anderer Olefine.

der Methylolgruppe wieder das 2,3 Dimethylbutans.



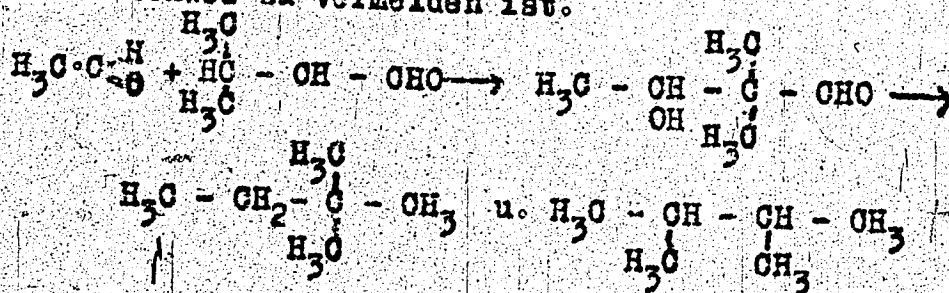
6. Kohlenwasserstoff-Synthesen durch Aldolisierung von Aldehyden und Hydrieren der Aldole.

Durch Einwirkung schwacher Alkalien, wie NaOH oder K_2CO_3 , auf Aldehyde bildet sich aus 2 Molen der ersteren 1 Mol Aldol. Durch Wahl geeigneter Aldehyde und bestimmter Reaktionsbedingungen läßt sich die Kondensation so leiten, daß ein bestimmtes Aldol mit stark verzweigter Konstitution entsteht, welches sich, wie wir festgestellt haben, in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen reduzieren läßt. Der bei der Oxonierung von Isobuthylen anfallende Trimethylacetaldehyd wurde in Gegenwert katal. Mengen Kaliumkarbonat mit i-Butyraldehyd durch mehrstündiges Erhitzen am Rückflußkühler aldolisiert. Das Aldol ist ein dickflüssiger, wasserklarer glykol-artiger Syrup, der sich jedoch nicht unzersetzt destillieren läßt. Dieses Produkt wurde in der üblichen Weise hydriert und aus dem entstandenen Kohlenwasserstoffgemisch eine von 120 - 125°C übergehende Fraktion isoliert, die ca 50% des Gesamtproduktes ausmachte und nach spez-Gewicht: 0,720 (Lit.: 0,7185), Brechungsindex: n_D^{20} : 1,41015 (Lit: n_D^{20} = 1,40695), Sp.: 120-123°C (Lit. Sp. 760 122,3) und O.Z. Res. = 105°C mit dem 2,2,4,4 Tetramethylpentan identisch zu sein scheint. Zur Zeit werden größere Mengen zur eingehenden motor. Prüfung hergestellt.



Übrigens läßt sich trimethylacetaldehyd mit dem Ruhrochemie-Kt. auch in befriedigender Ausbeute zum Tertiärbutyloarbinol, dem entsprechenden Alkohol. von Sp.: 112 - 113°C, reduzieren.

Auch Acetaldehyd wurde mit i-Butyraldehyd aldolisiert. Die Ausbeuten an dem gewünschten Aldol, dem 1,1-Dimethyl - 2 - oxo - (propional) 1, waren aber wesentlich geringer, da die Bildung von Acetaldol schwer zu vermeiden ist.



Die Hydrierung des Aldols mit Sulfid-Kontakten führte zum 2,2 Dimethylbutan neben 2,3 Dimethylbutan zu etwa gleichen Teilen. Im Gegensatz dazu wurde bei der Hydrierung von Pinakolin mit Kt. 5058 und Kt. 6718 im 250 cm Ofen die Beobachtung gemacht, daß ausschließlich 2,3 Dimethylbutan entsteht.