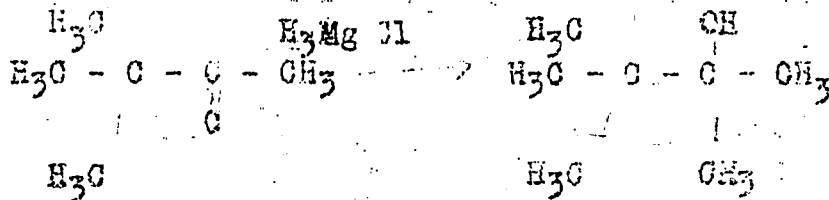




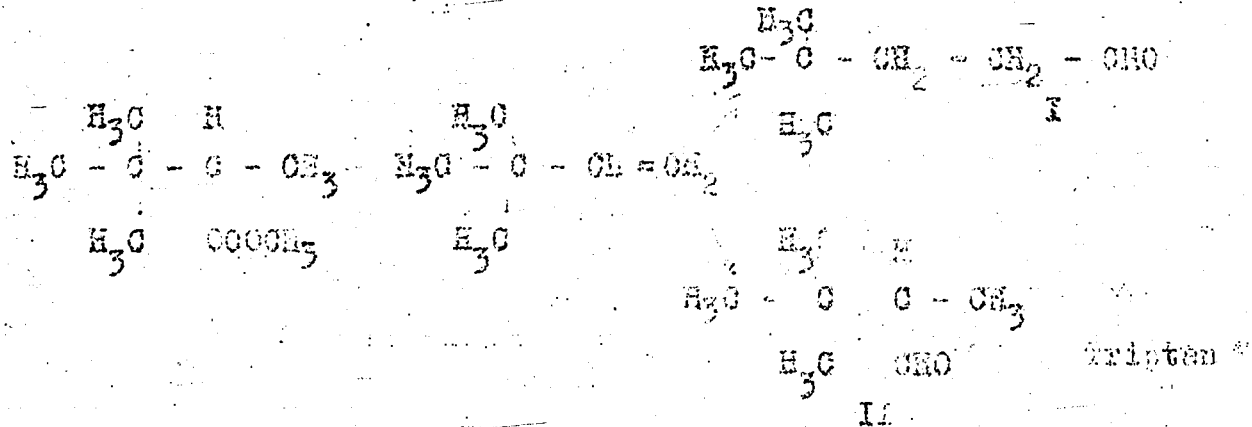
Versuche, diese Schwierigkeiten dadurch zu umgehen, daß man an 3-wertigen Alkohol I in die Monochlormethyletherverbindung IV überführt und diese in der Wärme in Stahl- undatronanlage behandelte, ergaben, wenn auch in geringerer Menge, Triptan.

3. Die Umsetzung von Me<sub>2</sub>Nylmagnesiumchlorid (bromid) und Pinakolin ist anscheinend sterisch stark behindert und man erhält nur sehr wenig Pentamethyläthanol.



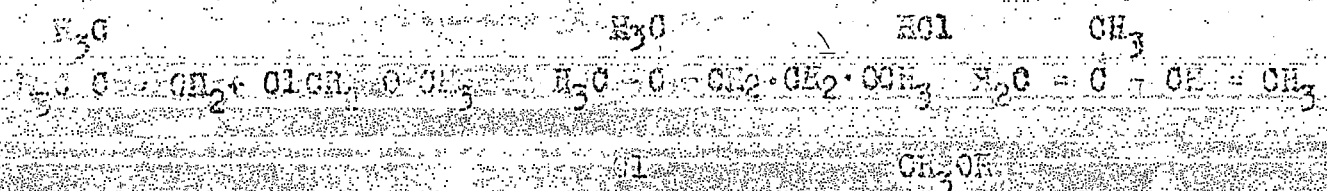
das man durch Druckhydrierung direkt ins Triptan umwandeln kann.

4. Durch direkte Wasserabspaltung aus Pinakolyliäthanol erhält man Tetramethyläthylen. Acetyliert man jedoch mit Pyridin und Essigsäureanhydrid oder Keten und spaltet man durch Erhitzen über den Siedepunkt des Acetats Essigsäure ab, erhält man 3,3 Dimethylbutylen-1. Dieses wurde gleichfalls oxoniert mit dem Ergebnis, daß ca. 20% Hexanal-1 und nur 10 % Hexanal-2 erhalten wurden.



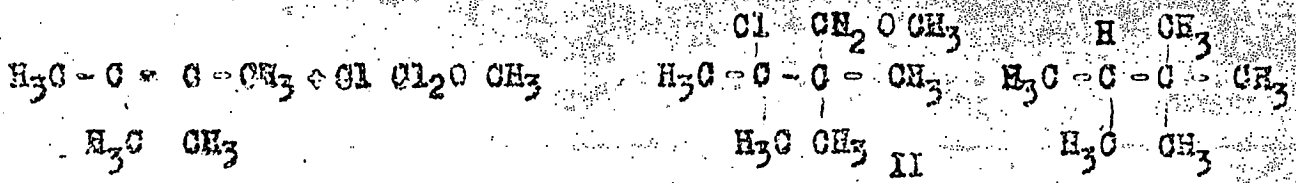
II läßt sich quantitativ zum Kohlenwasserstoff rehydrieren. Versuche, die Oxonierung so zu leiten, daß II als Hauptprodukt auftritt, hatten wenig Erfolg.

5. Bei der Einwirkung von Monochlormethylether in Gegenwart von Metallhalogeniden auf Olefine entstehen bekanntlich Chloräthylether, die beim Überleiten über Dehydratisierungskontakte durch Abspaltung von HCl einerseits und Methanol andererseits ein am 1 C-Atom vergebendes Diäfin liefern.



Diese Methode wurde auf Tetramethyläthylen angewandt. Es entstand in guter Ausbeute der Chloräthylether II. Versuche zur Acetylierung

von HCl und Methanol und Hydrierung des zu erwartenden Diolefins zum Triptan sind noch in Bearbeitung.



6. Ferner ist wiederholt versucht worden, Triptan auf dem Wege einer modifizierten Alkylierung zu gewinnen, da die normale Alkylierung von Isobutan und Propylen mittels Schwefelsäure bekanntlich ein Produkt ergibt, das im Gegensatz zur Isobutan - Isobutylen - Alkylierung nur sehr wenig Anteile im Siedebereich des zu erwartenden Kohlenwasserstoffes, hier der Heptane, und nur Spuren von Triptan liefert. Die Abwandlung der normalen Alkylierung könnte evtl. darin bestehen, daß Propan mit Isobutylen in Gegenwart von Schwefelsäure in geeigneten Druckgefäßen bei erhöhter Temperatur umgesetzt wurde, wie es in verschiedenen Patenten aus den letzten Jahren zur Herstellung anderer Produkte versucht worden ist. Außerdem könnte evtl. ein Ersatz des üblichen Alkylierungsmittels, nämlich der 90-98%igen Schwefelsäure, durch Dioxenschwefelsäure

oder HF, Borfluorid oder dessen Molekülverbindungen, bezw.  $\text{AlCl}_3$  u.ä. Erfolg haben. Auch die Umsetzung von Isobutan und Propylen bezw. Isopropylalkohol bezw. Isopropylsulfonat mittels geeigneter Kontakte bei niedriger bezw. höherer Temperatur ist bereits versucht worden; dagegen ist die dehydratisierende Polymerisation von Butylalkohol und Isopropylalkohol mittels  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wie sie Whitmore vielfach zur Darstellung neuer paraffinischer Kohlenwasserstoffe angewandt hat, zur Herstellung von Triptan, jedoch bisher ohne Erfolg, studiert worden.

7. Kohlenäurediäthylester (erhältlich durch Einwirkung von Phosgen auf Äthylalkohol) ist befähigt, mit 3 Mol Halogenalkyl in Form der Mg-organischen Metallverbindung ein tertiäres Carbinol zu bilden. Diese Umsetzung ist aber, wie es in einem Vortrag von Dr. R. Wolffhardt und schon früher in einem unserer Berichte datiert vom 27.3.41 zum Ausdruck kam, aus sterischen Gründen auf die Verwendung von 3 Mol unverzweigten Halogenalkyls beschränkt, während z.B. bei der Umsetzung der Mg-Verbindung von 3 Mol Isopropylbromid mit Diäthylcarbonat nur Diisopropylcarbinol, bei der Umsetzung von 2 Mol Isopropylbromid und 1 Mol Äthylbromid mit Diäthylcarbonat ebenfalls nur Diisopropylcarbinol jedoch in besserer Ausbeute, und bei Anwendung von 3 bzw. 2 Mol tert. Butylmagnesiumchlorid mit Diäthylcarbonat ausschließlich tert. Butylcarbinol entstand, jedoch kein Di-tert. Butylcarbinol. Es wurde also festgestellt, daß nur bei Anwendung eines einzigen Molekuls verzweigten Halogenalkyls neben 2 Mol unverzweigten Halogenalkyls ein Trialkylcarbinol entsteht. Während sich 2 Mol Isopropylbromid und 1 Mol Äthylbromid mit 1 Mol Diäthylcarbonat wieder nur zum Diisopropylcarbinol umsetzen lassen

