ADRC

Roll 3

Series A

Date 27-7-45

Photographed by

Cpl H M Steele

00001

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

1279/Dr.W/Ke. Krefeld-Uerdingen, den 13.3.1942

Akt.Z. 3 H 828 II c/39 b
Einger. 17.3.42

BAG Target
3414 30/4.17

Verfahren zur Herstellung von Fussboden- oder Wandbelägen.

Unter Verwendung von wässerigen Lösungen von Harnstoff-Aldehyd-Kondensationsprodukten hergestellte Fussboden- und Wandbeläge neigen namentlich bei höherer Temperatur zur Rissbildung. Der Verwendung derartiger Lösungen zur Herstellung von Belägen der genannten Art mit Hilfe von verstreichbaren Belagmischungen ist die Klebrigkeit der so erhältlichen Mischungen hinderlich; infolge dieser Klebrigkeit haften die Mischungen hartnäckig an den zum Aufbringen auf den Untergrund verwendeten Werkzeugen, wie Kellen, Walzen usw., und bereiten dadurch dem Verstreichen grosse Schwierigkeiten.

Es wurde nun gefunden, dass es gelingt, die erwähnten Nachteile zu vermeiden, wenn man den als Bindemittel für die Herstellung von Fussböden und Wandplatten dienenden wässerigen Lösungen bezw. Emulsionen oder Dispersionen von Harnstoff-Aldehyd-Kondensationsprodukten organische, wasserunlösliche Filmbildner in kolloidaler Verteilung einverleibt. Mit Hilfe solcher Bindemittel-Emulsionen oder -Dispersionen gelingt es, Fussboden- und Wandbeläge herzustellen, die auch bei erhöhter Temperatur keine Rissbildung zeigen. Ferner gestatten diese Bindemittel die Herstellung von Belagmischungen mit Füllstoffen, die nicht an den zur Auftragung der Mischung dienenden Werkzeugen, wie z.B. Kellen, Walzen und dergl., kleben und infolgedessen ohne weiteres leicht verstreichbar sind.

Unter den wasserunlöslichen, organischen Filmbildnern, die den wässerigen Lösungen, Emulsionen oder Dispersionen von Harnstoff-Aldehyd-Kondensationsprodukten in kolloidaler Verteilung zur Herstellung der Bindemittelemulsionen einverleibt werden können, sei namentlich Polyvinylacetat genannt, ferner Polymerisationsprodukte, wie Polyacrylester, Polyvinylchlorid, Polyisobutylen, Polycrotonsorbinsäureester und Polyvinyläther. Anstelle dieser Polymerisationsprodukte können auch die entsprechenden Monomeren, gegebenenfalls unter Zusatz eines Polymerisationskatalysators, Verwendung finden.

00002

Unter den weiterhin für diesen Zweck geeigneten organischen Filmbildnern seien z.B. Cellulosederivate, wie Celluloseester und Celluloseäther, wie Nitrocellulose und Acetylcellulose sowie Äthylcellulose und Benzylcellulose genannt.

Ferner sind z.B. geeignet Kondensationsprodukte vom Typ der Alkydharze oder der Phenol-Formaldehyd-Harze, sowie trocknende Öle, wie Leinöl und Holzöl, namentlich auch in der Form von Standöl. Schliesslich mögen noch natürliche Harze, wie Kolophonium, Schellack und Kopal genannt sein.

Die Herstellung der nach dieser Erfindung als Bindemittel von Fussboden- und Wandbelägen zu verwendenden wässerigen Bindemittel-Emulsionen kann z.B. so vorgenommen werden, dass man die wässerige Lösung oder Emulsion des Harnstoff-Aldehyd-Kondensationsproduktes mit einer bereits fertigen wässerigen Emulsion oder Dispersion des wasserunlöslichen, organischen Filmbildners vermischt. Man kann die Herstellung der Emulsion auch so vornehmen, dass man den wasserunlöslichen, organischen Filmbildner in an sich bekannter Weise in der wässerigen Lösung bezw. Emulsion oder Dispersion des Harnstoff-Aldehyd-Kondensationsproduktes emulgiert oder dispergiert. Bei der Herstellung der Emulsionen können organische Lösungsmittel für die zu emulgierenden Stoffe Verwendung finden, ferner können Emulgiermittel zugesetzt werden. Als besonders geeignete Emulgatoren für diesen Zweck seien die durch Einwirkung von Äthylenoxyd auf Hydroxylderivate von Verbindungen mit längeren aliphatischen Ketten, z.B. Ricinusöl, erhältlichen Produkte genannt.

Im allgemeinen empfiehlt es sich, die Abbindung der Harnstoff-Aldehyd-Kondensationsprodukte durch Zusatz von Härtern, namentlich solchen saurer Art, wie Säuren oder sauren Salzen, zu beschleunigen.

Als Füllstoffe, die sich für die Herstellung von Fussboden- und Wandbelägen nach dem Verfahren dieser Erfindung besonders eignen, kommen z.B. Steinmehl, Gips, Talkum, Kreide, Kieselgur, Asbestfaser, Asbestpulver, Lederpulver, Sägemehl, Korkmehl und Flachsschäben in Frage. Zur Färbung der Masse können Pigmentfarben, wie Eisenoxyd, Chromoxyd, Ocker, Titanweiss, Lithopone usw. Verwendung finden.

Die Verarbeitung der Füllstoffe mit den Pigmenten zu den fertigen Belagmassen kann mit der bereits den wasserunlöslichen, organischen Filmbildner enthaltenden wässerigen Lösung bezw. Emulsion des

00003

Harnstoff-Aldehyd-Kondensationsproduktes vorgenommen werden. Man kann aber auch z.B. Füllmittel und Pigment mit dem festen Harnstoff-Aldehyd-Kondensationsprodukt bezw. mit einer Lösung, Emulsion oder Dispersion dieses Produktes mischen und dann den wasserunlöslichen, organischen Filmbildner, und zwar vorzugsweise in Form einer Emulsion, zusetzen.

Die Mischung der wässerigen Emulsionen mit dem Füllstoff wird in an sich bekannter Weise, z.B. von Hand oder in einer Mischtrommel mit Schaufelrührwerk, vorgenommen. Es ist besonders empfehlenswert, das Mengenverhältnis so zu wählen, dass ein erdfeuchtes Produkt entsteht.

Die Verarbeitung dieser erdfeuchten Masse zu einem Fussbodenbelag wird in der Weise vorgenommen, dass die Masse in gleichmässig dicker Schicht auf den gegebenenfalls vorher mit einem Bindemittel vorgestrichenen Boden aufgebracht und dann mit einem geeigneten Werkzeug, z.B. einer Walze oder Kelle, in ähnlicher Weise wie ein Steinholz- oder Zementfussboden verlegt wird. Je nach der Art der verwendeten Ausgangsmaterialien und der Menge des angewandten Bindemittels bindet ein solcher Belag innerhalb von 3 bis 5 Tagen ab.

Beispiel 1.

25 Gewichtsteile einer 50%igen wässerigen Lösung eines Harnstoff-Aldehyd-Kondensationsproduktes und 25 Gewichtsteile einer 50%igen wässerigen Polyvinylacetatemulsion werden mit 20 Teilen Wasser, dem man vorher 1 Gewichtsteil Eisessig zugesetzt hat, gemischt. Dieser Mischung setzt man ein Füllmittel bestehend aus 79,5 Gewichtsteilen Steinmehl, 10,6 Gewichtsteilen Fichtengriess, 5,7 Gewichtsteilen Pigmentfarbstoff, wie Eisenoxydrot, Eisenoxydbraun, Chromoxydgrün, 1,8 Gewichtsteilen ungebranntem Gips, 1,8 Gewichtsteilen Kieselgur und 0,6 Gewichtsteilen Harnstoff zu. Nach gutem Durchmischen erhält man eine erdfeuchte Masse, die in der oben beschriebenen Weise, z.B. mit der Kelle, auf einem Betonfussboden oder dergl. aufgebracht wird. Der Belag ist in 3-4 Tagen abgebunden und ergibt einen auch bei höherer Temperatur rissfreien Bodenbelag.

Beispiel 2.

Zu 60 Gewichtsteilen einer 25%igen Lösung eines Harnstoff-Aldehyd-Kondensationsproduktes werden 2,3 Gewichtsteile eines durch Einwirkung von Äthylenoxyd auf Ricinusöl erhältlichen Emulgators zugesetzt. Unter gutem Rühren werden dann 23,1 Gewichtsteile einer

00004

wie folgt hergestellten Lösung zugefügt. 15 Gewichtsteile eines durch Kondensation von 270 Gewichtsteilen Leinölfettsäure, 92 Gewichtsteilen Glycerin und 130 Gewichtsteilen Phthalsäureanhydrid erhaltenen Alkydharzes werden in 8,1 Gewichtsteilen Lackbenzin unter Zusatz von 0,25 Gewichtsteilen Manganlinoleat gelöst.

Mit der erhaltenen Emulsion wird ein Füllmittelgemisch aus 75 Gewichtsteilen Steinmehl, 14 Gewichtsteilen Fichtengriess, 6,8 Gewichtsteilen Pigmentfarbstoff, wie Eisenoxydrot, Eisenoxydbraun, Chromoxydgrün, 1,8 Gewichtsteilen Zinkweiss, 1,8 Gewichtsteilen Kieselgur und 0,8 Gewichtsteilen Ammonsulfat, dem 0,6 Gewichtsteile Harnstoff zugesetzt wurden, unter kräftigem Durcharbeiten angefeuchtet. Die erhaltene erdfeuchte Masse lässt sich in einfacher Weise mit der Kelle zu einem rissfrei auftrocknenden Fussbodenbelag verarbeiten.

Beispiel 3.

Ein Füllmittelgemisch aus 25 Gewichtsteilen Fichtengriess, 24 Gewichtsteilen Schwerspat, 40 Gewichtsteilen Steinmehl und 10 Gewichtsteilen Pigmentfarbstoff, wie Eisenoxydrot, Eisenoxydbraun, Chromoxydgrün, wird mit 1 Gewichtsteil Harnstoff und 0,8 Gewichtsteilen Ammonsulfat versetzt und mit 60 Gewichtsteilen einer 40%-igen wässerigen Lösung eines Harnstoff-Aldehyd-Kondensationsproduktes durch kräftiges Durcharbeiten der Masse angefeuchtet.
Dann rührt man 30 Gewichtsteile einer Emulsion aus 30 Gewichtsteilen Isobutylester der Cyansorbinsäure, 10 Gewichtsteilen Colloidwolle, 3 Gewichtsteilen eines durch Einwirkung von Äthylenoxyd auf Ricinusöl erhaltenen Emulgators und 57 Teilen Wasser zu.
Die Verarbeitung der so erhaltenen Belagmasse wird in der in den vorhergehenden Beispielen beschriebenen Weise vorgenommen.

Beispiel 4.

15 Gewichtsteile eines wasserlöslichen Harnstoff-Aldehyd-Kondensationsproduktes werden mit 15 Gewichtsteilen Fichtengriess, 65 Gewichtsteilen Steinmehl, 10 Gewichtsteilen Pigmentfarbstoff, wie Eisenoxydrot, Eisenoxydbraun, Chromoxydgrün, 2 Gewichtsteilen Kieselgur, 2 Gewichtsteilen Gips und 1 Gewichtsteil Harnstoff gemischt. Das so erhaltene Gemisch wird mit 30 Teilen Wasser, dem 1,5 Gewichtsteile Essigsäure zugesetzt werden, gut angefeuchtet. Dann werden 25 Gewichtsteile einer Emulsion zugesetzt, die durch Mischen von 80 Gewichtsteilen einer Emulsion

00005

aus 30 Gewichtsteilen Isobutylester der Cyansorbinsäure, 10 Gewichtsteilen Collodwolle, 3 Gewichtsteilen eines durch Einwirkung von Äthylenoxyd auf Ricinusöl erhältlichen Emulgators und 57 Teilen Wasser mit 20 Gewichtsteilen einer 50%igen Polyvinylacetatemulsion erhalten wurde. Man erhält eine bröcklig feuchte Masse, die, wie in den vorherigen Beispielen beschrieben, mit der Kelle verlegt werden kann und zu einem rissfreien Bodenbelag erhärtet.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Fussboden- oder Wandbelägen unter Verwendung von Harnstoff-Aldehyd-Kondensationsprodukten als Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Mischung aus Füllstoff und einer wässerigen Lösung bezw. Emulsion oder Dispersion eines Harnstoff-Aldehyd-Kondensationsproduktes, in der organische wasserunlösliche Filmbildner in kolloidaler Form verteilt sind, auf die zu belegenden Flächen aufbringt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

BAG Target

1280/Dr.W/Ke. 3414 30/4.17 Krefeld-Uerdingen, den 16.4.1942

Akt.Z. 7.11829 IV c/120

Eingor. 19.3.42

Verfahren zum Hydrieren aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Bei den bekannten Verfahren zur Hydrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Hilfe von Chromoxyd enthaltenden Nickelkatalysatoren in der Gasphase sind technisch befriedigende Ausbeuten und Durchsätze nur bei Anwendung von verhältnismässig hohem Druck erzielbar.

Es wurde nun gefunden, dass aromatische Kohlenwasserstoffe in technisch besonders leichter Weise mit Hilfe von Katalysatoren, die neben Nickel und Chromoxyd noch Aluminiumoxyd enthalten, hydrierbar sind.

Die gekennzeichneten Katalysatoren besitzen ein derartig grosses Hydriervermögen, dass es mit deren Hilfe ohne weiteres gelingt, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Benzol, Benzolhomologe, wie Toluol und Xylol, sowie Naphthalin und Methylnaphthaline ohne Anwendung von Druck in praktisch quantitativer Ausbeute bei bemerkenswert hohem Durchsatz in die entsprechenden gesättigten Verbindungen überzuführen. Hervorzuheben ist auch die besonders lange Lebensdauer dieser Katalysatoren sowie deren im Vergleich zu den bekannten Nickelkatalysatoren geringere Empfindlichkeit gegen Kontaktgifte.

Als besonders wirksam haben sich Nickelkatalysatoren erwiesen, die etwa 5 bis etwa 25% Chromoxyd und etwa 5 bis etwa 18% Aluminiumoxyd enthalten.

Die Katalysatoren werden z.B. in der Weise hergestellt, dass man aus einer wässerigen Lösung von Salzen des Nickels, Aluminiums und Chroms mit Alkalihydroxyden oder -carbonaten die entsprechenden Hydroxyde oder Carbonate fällt. Der Niederschlag wird dann ausgewaschen, abfiltriert, geformt, getrocknet und im Wasserstoffstrom reduziert.

Die Hydrierung mit Hilfe des erfindungsgemässen Katalysators verläuft am glattesten in der Gasphase. Die günstigste Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen zwischen 100 und 200°.

00007

Beispiel 1.

Eine Lösung von 340 Gewichtsteilen Nickelnitrat, 90 Gewichtsteilen Aluminiumnitrat und 155 Gewichtsteilen Chromnitrat in 500 Teilen Wasser wird bei 90° mit einer 5%igen Natronlauge in geringem Überschuss versetzt. Der gut ausgewaschene Hydroxydniederschlag wird nach kräftigem Absaugen in Formlinge gebracht und bei 250-300° im Wasserstoffstrom reduziert.

Leitet man über den so erhaltenen Katalysator bei 115-120° und Atmosphärendruck ein Gemisch von Benzoldampf und der 3,2fach molaren Menge Wasserstoff mit einem stündlichen Durchsatz von 1,3 kg Benzoldampf auf 1 Liter Kontaktraum, so wird das Benzol zu 99,5 - 99,8% zum Cyclohexan hydriert. Auch nach 800 Betriebsstunden zeigt der Katalysator noch keine Abnahme seiner Wirksamkeit.

Beispiel 2.

Leitet man über den nach Beispiel 1 hergestellten Katalysator bei 120-125° und Atmosphärendruck ein Gemisch von reinem Toluoldampf und der 3,2fach molaren Menge Wasserstoff mit einem stündlichen Durchsatz von 0,8 kg Toluoldampf auf 1 Liter Kontaktraum, so wird das Toluol zu 99,3 - 99,7% zu Methylcyclohexan hydriert.

Für Xylol beträgt der stündliche Durchsatz unter denselben Bedingungen 0,5 kg und die Ausbeute 99,0 - 99,5%.

Beispiel 3.

Leitet man über den nach Beispiel 1 hergestellten Katalysator bei 100-110° ein Gemisch von reinem **Naphtha**lindampf und der 2,2fach molaren Menge Wasserstoff mit einem stündlichen Durchsatz von 2,8 - 3 kg Naphthalindampf auf 1 Liter Kontaktraum, so wird das Naphthalin fast quantitativ zu Tetrahydronaphthalin hydriert.

Arbeitet man bei 115-125° mit einem Gemisch von Naphthalindampf und der 5,2fach molaren Menge Wasserstoff bei einem stündlichen Durchsatz von 0,5 kg Naphthalin auf 1 Liter Kontaktraum, so wird das Naphthalin zu 99% zu Dekahydronaphthalin hydriert.

Patentansprüche.

1.) Verfahren zur katalytischen Hydrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe unter Verwendung eines chromoxydhaltigen Nickelkatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator Aluminiumoxyd enthält.

2.) Nickel und Chromoxyd enthaltender Hydrierungskatalysator, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Aluminiumoxyd.

DOOOE

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Dr.W./F. 1281 Krefeld-Uerdingen, den 24. März 1942

BAG Target

Akt.Z. 7.H 923 IV b/12i

Einger. 26.3.42 3414 30/4.17

Verfahren zur Herstellung von hydroxylamindisulfosaurem Alkali.

Die Herstellung von hydroxylamindisulfosaurem Natrium durch Umsetzung von Natriumnitrit mit Natriumbisulfit ist bekannt. Bei diesem Verfahren wird zur Erzielung einer möglichst vollkommenen Ausnutzung des Natriumnitrits gegen Ende der Umsetzung Schwefeldioxyd in das Reaktionsgemisch eingeleitet. Während der Einleitung des Schwefeldioxyds fällt der pH-Wert der Reaktionslösung allmählich ab, bis bei einem pH unterhalb von etwa 2,5 die Umsetzung beendet ist.

Führt man einer Reaktionslösung der vorerwähnten Azidität während der Einleitung des Schwefeldioxyds neues Alkalibisulfit und -nitrit zu, so werden aus dem letzteren Nitrosegase freigemacht. Damit wird ein Teil des Nitrits der Bildung von hydroxylamindisulfosaurem Alkali entzogen. Überdies greifen die Nitrosegase auch störend in den Reaktionsverlauf unter Bildung von unerwünschten Schwefelstickstoffsäuren ein. Infolgedessen führt die kontinuierliche Herstellung der genannten Salze durch kontinuierliche Zuführung von Alkalinitrit und Alkalibisulfit unter Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Reaktionslösung des erwähnten End-pH-Wertes im Vergleich zu dem diskontinuierlichen Verfahren zu einer starken Erniedrigung der Ausbeute.

Es wurde nun gefunden, dass die kontinuierliche Herstellung von hydroxylamindisulfosaurem Alkali durch Umsetzen von Alkalibisulfit mit Alkalinitrit unter Einleiten von Schwefeldioxyd in glatter Weise gelingt, wenn man eine Lösung dieser Salze zunächst kontinuierlich einem Reaktionsraum zuführt, in dem die Lösung durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf einen pH-Wert von etwa 4-6 gebracht wird und zur Erzielung einer möglichst vollkommenen Umsetzung des Alkalinitrits diese Lösung dann kontinuierlich in einen zweiten Reaktionsraum leitet, in dem durch Einleiten von Schwefeldioxyd ein pH-Wert unterhalb von etwa 2,5 aufrechterhalten wird. Bei dem in der ersten Verfahrensstufe erreichten pH-Wert von etwa 4-6 wird praktisch das gesamte Alkalinitrit bereits zu solchen bei der Reduktion zu hydroxylamindisulfosaurem Alkali auftretenden Zwischenstufen reduziert, die bei dem

50005

zweiten
pH-Wert von etwa 2,5 der/Verfahrensstufe keine Nitrosegase mehr zu bilden vermögen. Es gelingt daher nach dieser Erfindung, die Entstehung von Nitrosegasen praktisch vollkommen zu verhindern und das Alkalinitrit mit fast quantitativer Ausbeute auf kontinuierlichem Wege in hydroxylamindisulfosaures Alkali überzuführen.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von hydroxylamindisulfosaurem Alkali aus Alkalinitrit, Alkalibisulfit und schwefeliger Säure, dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst eine Lösung von Alkalinitrit und Alkalibisulfit kontinuierlich einem Reaktionsraum zuführt, in dem die Lösung durch Einleiten von Schwefeldioxyd auf einen pH-Wert von etwa 4-6 eingestellt wird und dann die so erhaltene Reaktionslösung kontinuierlich einem zweiten Reaktionsraum zuführt, in dem durch weiteres Einleiten von Schwefeldioxyd die Umsetzung bei einem pH-Wert unterhalb von etwa 2,5 zu Ende geführt wird.

D001C

Akt.Z. 3 71942 IV c/12.
Eingor. 2.4.42

1282/Dr.W/Ke.

BAG Target
Krefeld-Uerdingen, den 31. März 1942
3414 30/4.17

Verfahren zur Herstellung von Benzylcellulose mit niedrigem Benzylierungsgrad.

Gegenstand dieser Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Benzylcellulose mit niedrigem Benzylierungsgrad. Es ist bereits bekannt, Benzylcellulose, die weniger als 2 Benzylgruppen auf 6 Kohlenstoffatome des Cellulosemoleküls enthält, herzustellen. Bei diesem bekannten Verfahren wird Alkalicellulose mit etwa der 8fachen Menge Benzylchlorid, berechnet auf die eingesetzte Cellulosemenge, in Gegenwart von 22-28%iger Natronlauge umgesetzt. Dabei beträgt die Gewichtsmenge des zu Beginn der Verätherung im Reaktionsgemisch vorhandenen Ätzalkalis etwa das 0,7fache der eingesetzten Gewichtsmenge Cellulose. Die Konzentration des Alkalis im Reaktionsgemisch wird bei diesem Verfahren während der Umsetzung ständig durch Zufügen von festem Alkali bzw. durch Abdestillieren von Wasser konstant gehalten.

Das Verfahren dieser Erfindung ermöglicht es nun, in technisch einfacherer Weise unter Verwendung eines erheblich geringeren Überschusses an Benzylchlorid und in wesentlich kürzerer Reaktionszeit, Benzylcellulose von niedrigem Benzylierungsgrad herzustellen. Das Verfahren besteht darin, dass Alkalicellulose mit etwa der 3-4fachen Gewichtsmenge Benzylchlorid und etwa der 0,5-2fachen Gewichtsmenge Ätzalkali, berechnet auf die eingesetzte Cellulosemenge, umgesetzt wird, wobei das Ätzalkali in Form einer etwa 20 bis etwa 35%igen Alkalilauge vorliegt.

Der Benzylierungsgrad des Reaktionsproduktes nimmt in dem Benzylierungsbereich von etwa 2 bis etwa 1,5 Benzylgruppen auf 6 Kohlenstoffatome fast linear mit der Alkalikonzentration ab. In dem Bereich unterhalb des Benzylierungsgrades von 1,5 fällt der Benzylierungsgrad stärker ab als die Alkalikonzentration.

Eine Regelung der Alkalikonzentration während des Reaktionsablaufes durch Zusatz von festem Alkali bzw. durch Abdestillieren von Wasser, wie bei dem oben erwähnten bekannten Verfahren, erübrigt sich bei dem Verfahren dieser Erfindung. Man erhält viel-

00111

mehr, wenn man die Umsetzung sich selbst überlässt, ohne weiteres einen der Konzentration der eingesetzten Alkalilauge entsprechenden Benzylierungsgrad. So liefert z.B. der Umsatz von Cellulose mit Benzylchlorid in Gegenwart einer Natronlauge mit einer Anfangskonzentration von etwa 32,5% Ätzalkali eine Benzylcellulose, die etwa 1,9 Benzylgruppen auf 6 Kohlenstoffatome enthält, während bei Anwendung einer Anfangskonzentration der Natronlauge von etwa 20% der Benzylierungsgrad etwa 1 beträgt.

Beispiel 1.

7 Gewichtsteile Zellstoff werden in 140 Gewichtsteilen 18%iger Natronlauge unter kräftigem Rühren 1 Stunde gequollen. Dann wird soviel überschüssige Lauge durch Abpressen entfernt, bis das Gewicht der erhaltenen Alkalicellulose etwa das 3fache des eingesetzten Zellstoffgewichtes beträgt. Die Alkalicellulose enthält dann 17% Ätznatron, 32% Zellstoff und 51% Wasser. Die Alkalicellulose wird gemahlen und zusammen mit 27 Gewichtsteilen Benzylchlorid und 32 Gewichtsteilen 35%iger Natronlauge auf 110-120° erhitzt. Hierauf wird die Rohbenzylcellulose in üblicher Weise ausgewaschen. Man erhält auf diese Weise eine Benzylcellulose, die einen Kohlenstoffgehalt von 69% besitzt, entsprechend einem Benzylierungsgrad von etwa 1,9 Benzylresten auf 6 Kohlenstoffatome. Die Benzylcellulose löst sich in der Wärme gut in Mischungen aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und niederen aliphatischen Alkoholen oder deren Fettsäureestern.

Beispiel 2.

22 Gewichtsteile einer auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 beschrieben aus 7 Gewichtsteilen Zellstoff und 140 Gewichtsteilen 18%iger Natronlauge erhaltenen Alkalicellulose mit einem Ätznatrongehalt von 17% werden mit 27 Gewichtsteilen Benzylchlorid und 32 Gewichtsteilen einer 27,5%igen Natronlauge 7 Stunden im Rührkessel auf 110-120° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man eine Benzylcellulose mit einem Kohlenstoffgehalt von etwa 67%, der einem Benzylierungsgrad von etwa 1,6 Benzylresten auf 6 Kohlenstoffatome entspricht. Die Benzylcellulose ist unlöslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen. In der Wärme löst sich die Benzylcellulose z.B. in Nitrobenzol.

00012

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Benzylcellulose mit niedrigem Benzylierungsgrad durch Umsetzung von Alkalicellulose mit Benzylchlorid in Gegenwart von Alkalilauge, dadurch gekennzeichnet, dass Alkalicellulose mit etwa der 3-4fachen Gewichtsmenge Benzylchlorid und etwa der 0,5-2fachen Gewichtsmenge Ätzalkali, berechnet auf die eingesetzte Cellulosemenge, umgesetzt wird, wobei das Ätzalkali in Form von etwa 20-35%iger Alkalilauge vorliegt.

00013

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

BAG Target

3414 30/4.17

J./F. 1272 Krefeld-Uerdingen, den 30. Januar 1942

Akt.Z. 71471 XII/38c
Eing. 2.2.42

Verfahren zur Herstellung von Holzplatten.

Es ist bekannt, Holzplatten in der Weise herzustellen, dass man eine der Dicke und Grösse der gewünschten Platten entsprechende Menge von z.B. zerkleinertem Holz, Sägemehl oder Holzspänen, gegebenenfalls unter Verwendung ähnlicher Werkstoffe und unter Zusatz von Bindemittel in Pressformen einbringt und das Ganze verpresst. Bei diesem Verfahren wird die Presse nur ungenügend ausgenützt.

Wird aber nach vorliegender Erfindung zunächst an Pressgut soviel in eine Pressform eingebracht als der Dicke der herzustellenden Holzplatten entspricht, hierauf eine Zwischenlage angeordnet, sodann wiederum eine bestimmte Menge an Pressgut eingeführt usw., und erst der so gebildete Stapel, bei dem also Pressgut und Einlagen abwechseln, verpreßt und der Pressling sodann in die einzelnen Platten zerlegt, so kann bei jeder Verpressung in derselben Pressform eine grössere Anzahl Platten gleichzeitig erzeugt werden.

Als Pressgut können vor allem Holzabfälle, wie Hobel- oder Hackspäne, Abfälle von der Furnierherstellung, Sägemehl usw. verwendet werden.

Vor der Verpressung wird dem Pressgut ein Bindemittel zugegeben. Als Bindemittel seien die üblichen, wie z.B. Harnstoff- oder Phenol-Aldehyd-Kondensationsprodukte, natürliche Leime usw. genannt, die vorzugsweise in Schaumform verwendet werden.

Als Zwischenlagen können glatte Metallplatten dienen, die, um nicht am Pressgut festzukleben, z.B. mit Talkum versehen sein können. Ein mit solchen Metallplatten durchschossener Stapel kann nach dem Verpressen und Abbinden mit Leichtigkeit in die einzelnen Holzplatten zerlegt werden. Bei Verwendung von durch Hitze abbindenden Bindemitteln können die Metallplatten heizbar eingerichtet sein oder vorher erwärmt werden sodass die in ihnen aufgespeicherte Wärme das Bindemittel sogleich zum Erhärten bringt.

00014

Sollen die Zwischenlagen, z.B. Furniere, Metallplatten oder dergl. mit dem Pressgut verbunden bleiben, so müssen jeweils deren zwei angeordnet werden. Es empfiehlt sich, sie mit Bindemittel zu versehen, was nur dann unterbleiben kann, wenn das Pressgut hieran reich ist. Das Bindemittel darf nur auf jener Seite der Zwischenlagen angebracht werden, die dem Pressgut zugewendet ist, während die Rückseiten frei bleiben. Hierdurch kann der Pressstapel nach dem Verpressen ohne weiteres an dieser Stelle, die an den einzelnen fertigen Platten die Aussenseite darstellt, getrennt werden. Die einzelnen Platten, die also z,B. aus je zwei Furnieren und dazwischen liegenden verpressten Spänen bestehen, können z.B. unmittelbar als Tischlerplatten Verwendung finden.

Ferner ist es möglich, vor dem Anordnen der Zwischenlagen auf das Pressgut, das z.B. aus groben, wirr durcheinanderliegenden Holzabfällen besteht, eine Schicht vorzugsweise aus demselben Material, jedoch feinerer pulveriger Struktur, z.B. Sägemehl, aufzubringen, bezw. als Unterlage für das Pressgut zu verwenden. Hierdurch werden die Unebenheiten und Hohlräume der Oberflächen des Pressgutes gut ausgefüllt.

Es ist nicht erforderlich, den Stapel in der Presse zu belassen, bis das Bindemittel völlig abgebunden hat. Er kann vielmehr, wie an sich bekannt, sobald der gewünschte Pressdruck erreicht ist, und gegebenenfalls nach Anbringen einer Absperrvorrichtung aus der Presse entnommen und abseits dem Abbinden unter dem erteilten Druck überlassen werden.

Das Einbringen des Pressgutes, das gegebenenfalls auch aus einer Mischung von grobstückigem und feinerem Material bestehen kann, muss derart erfolgen, dass es, z.B. mit einer Schüttelvorrichtung, möglichst gleichmässig aufgeschüttet wird, sodass z.B. die wirr durcheinanderliegenden Holzstückchen eine möglichst gleich dicke Schicht bilden. Auf diese Weise wird erreicht, dass durch das Verpressen gleichmässig starke Platten erhalten werden.

Beispiel 1.

100 Gewichtsteile einer 65%igen, wässerigen Lösung eines Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsproduktes werden mit 1 Gewichtsteil Ammonchlorid, sowie 4 Gewichtsteilen Harnstoff versetzt.

Zu 50 Gewichtsteilen dieser Mischung setzt man 100 Gewichtsteile Holz-Hackspäne zu und mischt gut durch. Von dieser Mischung werden 30 kg in eine Pressform mit einer Grundfläche von 1 x 1 m gebracht.

0015

Hierauf kommt eine auf 100° erwärmte 1 cm dicke Eisenplatte, die auf beiden Seiten mit Talkum eingerieben ist. Hierauf kommen wiederum 30 kg der Mischung, sodann eine gleiche Eisenplatte usw. bis schließlich 5 Schichten der Mischung vorhanden sind. Hierauf wird ein Preßdruck von 130 kg/cm^2 angesetzt. Nach 5 Minuten vermindert man den Druck auf 30 kg/cm^2. Dann befestigt man eine Absperrvorrichtung und entnimmt die Pressform der Presse. Nach 12 stündigem Stehen löst man die Absperrvorrichtung und kann nunmehr den Stapel in die 5 Platten zerlegen.

Beispiel 2.

100 Gewichtsteile einer 65%igen, wässerigen Lösung eines Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsproduktes werden mit 2,5 Gewichtsteilen butylnaphthalinsulfonsaurem Natrium, 1 Gewichtsteil Ammonchlorid, 5 Gewichtsteilen Harnstoff sowie 20 Gewichtsteilen einer etwa 5%igen, ammoniakalischen Kaseinlösung versetzt. In diese Mischung wird mit Hilfe eines rasch laufenden Rührwerkes Luft in fein verteilter Form eingearbeitet, bis sich das Volumen des Leimansatzes verdreifacht hat.

Zu 15 kg dieser Schaumleimlösung setzt man 100 kg normale Holzwollspäne von etwa folgenden Massen zu: Länge 250-500 mm, Dicke bis 0,3 mm, Breite 2-5 mm. Man mischt gut durch.

In die Pressform von 1 x 1 m Grundfläche wird zu unterst ein 3mm dikkes Buchenholz-Furnier eingelegt, das auf der oberen Fläche mit der erwähnten Schaumleimlösung bestrichen ist. Hierauf kommt eine etwa 15 mm dicke Schicht von Sägemehl, das pro 100 Gewichtsteile 50 Gewichtsteile der oben erwähnten Schaumleimlösung enthält. Hierauf kommt eine etwa 4 cm dicke Schicht der Mischung der Holzwollspäne mit der Schaumleimlösung. Hierauf wiederum eine 15 mm dicke Schicht des mit Bindemittel versehenen Sägemehls. Hierauf werden zwei 3 mm Buchenholzfurniere gelegt, von denen das untere auf der unteren Fläche und das obere auf der oberen Fläche mit der Schaumleimlösung bestrichen ist, während die Flächen der Furniere, an denen sie sich berühren, frei bleiben. Dieser Vorgang wird wiederholt bis 10 Schichten übereinanderliegen. Dann wird das Ganze unter einen Druck von 150 kg/cm^2 gesetzt. Nach 10 Minuten wird der Druck auf 5 kg/cm^2 herabgesetzt und die Preßform nach Anbringen der Absperrvorrichtung der Presse entnommen. Nach 12 stündigem Stehen wird die Absperrvorrichtung entfernt und der Stapel kann nunmehr ohne weiteres in Platten zerlegt werden, die unmittelbar als Tischlerplatten Verwendung finden können.

0001E

Patentansprüche.

1.) Verfahren zur Herstellung von Holzplatten durch Verpressen einer Mischung von zerkleinertem Holz, insbesondere Holzabfällen, und Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, dass in das Pressgut (gegebenenfalls erwärmte) Zwischenlagen eingeschaltet werden und nach der Verpressung der Pressling in die einzelnen Platten zerlegt wird.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Zwischenlage jeweils zwei am Pressgut festklebende, gegebenenfalls an der dem Pressgut zugekehrten Seite mit Bindemittel versehene Platten verwendet werden.

0001

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

BAG - Target

3414 - 30/4.17

1276 Dr.W./F. Krefeld-Uerdingen, den 26.2.1942

Abt. Z.
Einger.

Konservierungsverfahren.

Zusatz zu DRP ... ... (Patentanmeldung I. 71 074 IVd/38 h)

Gegenstand des Patentes ... ... (Patentanmeldung I. 71 074 IVd/38h) ist ein Verfahren zum Konservieren von organischen Materialien, wie Holz, Faserstoffen und dergl. mit Hilfe von Lösungen, die Bleiionen und Ferricyanidionen enthalten.

Es wurde nun gefunden, dass man die Beständigkeit der vorerwähnten Lösungen namentlich gegen die Härtebildner des Wassers durch einen Zusatz von Alkali- oder Ammoniumsalzen der niederen Fettsäuren, oder Oxyfettsäuren in bemerkenswerter Weise erhöhen kann.

Unter den als Zusatz zu den erwähnten Lösungen geeigneten Alkali- oder Ammoniumsalzen der niederen Fettsäuren und Oxyfettsäuren seien z.B. die Natrium- und Ammoniumsalze der Essigsäure, Propionsäure, Milch-, Butter-, Iso-Buttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Trimethylessigsäure und Dimethylpropionsäure genannt. Häufig ist die Verwendung von Gemischen der vorgeannten Verbindungen besonders vorteilhaft.

Die genannten Alkali- und Ammoniumsalze können den fertigen Blei- und Ferricyanidionen enthaltenden Lösungen zugesetzt werden. Man kann aber auch die Alkali- und Ammoniumsalze den zur Herstellung der Lösungen zu verwendenden löslichen Bleisalzen und Ferricyaniden vor der Auflösung beimischen.

Die bei längerem Stehen von Bleiionen und Ferricyanidionen enthaltenden Lösungen unter Bildung von z.B. Berliner Blau und Cyanwasserstoff eintretende Zersetzung wird durch die genannten Zusätze verhindert, ebenso die beim Auflösen von Bleisalzen in hartem Brunnenwasser eintretende Abscheidung von Bleicarbonat und Bleisulfat.

00018

Beispiel 1.

Zur Holzimprägnierung nach dem Einlauge-Verfahren verwendet man eine 1%ige wässerige Lösung eines Gemisches aus 67 Gewichtsteilen Bleinitrat, 33 Gewichtsteilen Kaliumferricyanid und 20 Gewichtsteilen Ammoniumacetat.

Beispiel 2.

Zur Imprägnierung von Holz oder Textilien verwendet man eine 1%ige wässerige Lösung eines Gemisches aus 51 Gewichtsteilen Bleiacetat (wasserfrei), 26 Gewichtsteilen Kaliumferricyanid, 15 Gewichtsteilen Ammoniumacetat und 8 Gewichtsteilen Natriumacetat.

Beispiel 3.

Zur Holzimprägnierung verwendet man eine 1,5%ige wässerige Lösung eines Gemisches aus 60 Gewichtsteilen Bleiacetat (wasserfrei), 30 Gewichtsteilen Kaliumferricyanid und 10 Gewichtsteilen Natriumlaktat.

Patentansprüche.

1. Verfahren zum Konservieren von organischen Materialien, wie Holz, Faserstoffen und dergl. nach Patent ... ... (Patentanmeldung I. 71 074 IVd/38 h), gekennzeichnet durch die Anwendung von Lösungen, die ausser Bleiionen und Ferricyanidionen Alkali- oder Ammoniumsalze von niederen Fettsäuren oder Oxyfettsäuren enthalten.

2. Konservierungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem löslichen Bleisalz, einem löslichen Ferricyanid und einem Alkali- oder Ammoniumsalz einer niederen Fettsäure oder Oxyfettsäure.

00015

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

1277 U. ... Ke.

Krefeld-Uerdingen, den 27.2.1942

Akt.Z. 7.71 708 IV c/12g

Einger. 2.3.42

BAG Target

3414 30/4.17

Verfahren zur Herstellung von Oxy-diphenylmethancarbonsäuren.

Es ist bekannt, Benzylphenol durch Kondensation von Benzylchlorid mit Phenol in Gegenwart von sauren Kondensationsmitteln, wie Chlorzink, herzustellen. Ferner wurde auch bereits 4-Oxy-diphenylmethan-2'-carbonsäure durch Verseifen von 4-Oxy-2'-cyandiphenylmethan gewonnen. Der Herstellung von Oxy-diphenylmethancarbonsäuren, in denen die Oxy- und Carbonsäuregruppe in verschiedenen Kernen des Diphenylmethanmoleküls vorliegen, in technischem Massstab nach diesem Verfahren steht jedoch die schwere Zugänglichkeit des 4-Oxy-2'-cyandiphenylmethans im Wege.

Es wurde nun gefunden, dass man in technisch einfacher Weise Oxy-diphenylmethancarbonsäuren der vorerwähnten Art erhält, wenn man Chlormethylbenzoesäuren, die leicht in bekannter Weise aus den entsprechenden methylierten Benzoesäuren durch Seitenkettenchlorierung herzustellen sind, mit Phenolen, gegebenenfalls in Gegenwart eines sauren Kondensationsmittels, kondensiert. Dabei bleibt die zur Kondensation mit Phenolen unter Bildung von Phenolestern oder Ketonen befähigte Carboxylgruppe überraschenderweise unverändert.

Unter den Chlormethylbenzoesäuren, die für die Herstellung von Oxy-diphenylmethancarbonsäuren nach dem Verfahren dieser Erfindung geeignet sind, seien 2-, 3- und 4-Chlormethylbenzoesäure, 3-Chlor-4-chlormethylbenzoesäure, 3,5-Dichlor-4-chlormethylbenzoesäure und 3-Nitro-4-chlormethylbenzoesäure genannt.

Diese Säuren können z.B. mit Phenol, Kresolen, Xylenolen, Chlorphenolen, Resorcin, Hydrochinon, Brenzkatechin, Pyrogallol, Phloroglucin sowie α- und β-Naphthol kondensiert werden.

Als saure Kondensationsmittel eignen sich z.B. konzentrierte Schwefelsäure, wasserfreies Chlorzink, wasserfreies Aluminiumchlorid, wasserfreies Zinntetrachlorid und wasserfreies Borfluorid.

)002(

Die nach diesem Verfahren erhältlichen Oxy-diphenylmethancarbonsäuren können als Zwischenprodukte für die Herstellung von Kunstharzen und Farbstoffen Verwendung finden.

Beispiel 1.

341 Gewichtsteile 3-Chlormethylbenzoesäure werden zusammen mit 1050 Gewichtsteilen Resorcin bei 100-110° verrührt. Hierbei tritt aus dem Reaktionsgemisch lebhaft Salzsäure aus. Das Gemisch färbt sich dunkel. Nach 4-5 Stunden ist die Reaktion abgeklungen. Die Schmelze wird noch warm mit 5000 Teilen Wasser verrührt, wobei sich das überschüssige Resorcin zum grössten Teil löst. Der Rest wird durch mehrfaches Verrühren des Rückstandes mit Eiswasser extrahiert. Die gebildete 2,4-Dioxydiphenylmethan-3'-carbonsäure bleibt als dunkelrote, wasserunlösliche Masse zurück. Sie lässt sich durch Verestern mit Äthylalkohol und Rückverseifen in die freie Säure zu einer farblosen 2,4-Dioxydiphenylmethan-3'-carbonsäure reinigen. Der Äthylester der Säure siedet im Hochvakuum bei 250-270°. Die freie Säure schmilzt bei 185°. Die Ausbeute beträgt 390 Gewichtsteile, d.h. 80% d.Th.

Beispiel 2.

341 Gewichtsteile 4-Chlormethylbenzoesäure werden im Gemisch mit 900 Gewichtsteilen Phenol auf 110° erhitzt. Bei dieser Temperatur werden 4 Gewichtsteile wasserfreies Chlorzink in das Reaktionsgemisch eingetragen. Hierbei setzt unter lebhafter Entwicklung von Chlorwasserstoff die Kondensation ein. Sie wird durch 4stündiges Erhitzen auf über 100° beendet. Die gebildete Oxydiphenylmethancarbonsäure wird durch Verrühren des Reaktionsgemisches mit 6000 Gewichtsteilen siedender 5%iger Sodalösung von dem nicht umgesetzten Phenol abgetrennt. Die vom Phenol abgeschiedene Sodalösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei das Gemisch der isomeren 2- und 4-Oxy-diphenylmethan-4'-carbonsäuren als schwach rötliches Pulver ausfällt. Es kann durch Überführen in den Äthylester nach bekanntem Verfahren und Destillation bei 200-240°/2 mm gereinigt werden. Durch Verseifen dieses Esters erhält man ein Gemisch der 2- und 4-Oxy-diphenylmethan-4'-carbonsäuren in einer Ausbeute von 400 Gewichtsteilen, d.h. 85% d.Th.

0002

Beispiel 3.

341 Gewichtsteile 3-Chlormethylbenzoesäure werden im Gemisch mit 1000 Gewichtsteilen 4-Chlorphenol auf 130° erhitzt und bei dieser Temperatur mit 4 Gewichtsteilen wasserfreiem Chlorzink versetzt. Die Kondensation, die unter lebhafter Salzsäureentwicklung einsetzt, ist nach 4stündigem Erhitzen beendet. In das erkaltete Reaktionsgemisch werden 500 Gewichtsteile Xylol und 6000 Gewichtsteile 5%iger Sodalösung eingetragen. Die Sodalösung wird von der Xylollösung, die das unveränderte Chlorphenol enthält, abgeschieden, dann wird die gebildete 2-Oxy-4-chlordiphenylmethan-3'-carbonsäure als bräunliches Pulver durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschieden. Der Äthylester dieser Carbonsäure siedet im Hochvakuum bei 2 mm zwischen 230 und 250°. Die aus dem Ester durch Verseifung erhaltene reine Carbonsäure schmilzt bei 150°. Die Ausbeute beträgt mit 510 Gewichtsteilen 92% d.Th.

Beispiel 4.

170 Gewichtsteile 4-Chlormethylbenzoesäure werden im Gemisch mit 485 Gewichtsteilen p-Kresol auf 110° erhitzt. Bei dieser Temperatur werden in das Reaktionsgemisch 2 Gewichtsteile wasserfreies Chlorzink eingetragen. Nach beendeter Salzsäureentwicklung wird das Gemisch noch eine halbe Stunde auf 120° gehalten und hierauf heiss in 3000 Gewichtsteilen 5%iger Sodalösung eingerührt. Diese wird von nicht umgesetztem p-Kresol abgetrennt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die 2-Oxy-4-methyldiphenylmethan-4'-carbonsäure fällt dabei als schwach rötliche ölige Masse aus, die beim Abkühlen auf 0° kristallin erstarrt. Der Äthylester der Säure siedet im Hochvakuum bei 2 mm zwischen 235 und 245°. Die aus dem Ester durch Verseifung erhaltene reine Carbonsäure schmilzt bei 129-130°. Die Ausbeute beträgt mit 225 Gewichtsteilen 88% d.Th.

Beispiel 5.

341 Gewichtsteile 4-Chlormethylbenzoesäure werden im Gemisch mit 1000 Gewichtsteilen m-Kresol auf 110° erhitzt. Nach Zugabe von 4 Gewichtsteilen Chlorzink wird noch 4 Stunden auf 110-120° gehalten, wobei sich lebhaft Chlorwasserstoff entwickelt. Nach Abtrennung des unverbrauchten m-Kresols durch Eintragen des Reaktionsgemisches in 6000 Gewichtsteile 5%iger Sodalösung gewinnt man das Gemisch der isomeren 2-Oxy-4-methyl- und 4-Oxy-2-methyldiphenylmethan-3'-carbonsäuren durch Ansäuern der Sodalösung mit verdünnter Schwefelsäure. Auf diese Weise erhält man 390 Gewichtsteile, d.h.

0022

80% d.Th. des Isomerengemisches als bräunliches Pulver. Es lässt sich über den Äthylester reinigen, der bei 210-230°/1 mm siedet.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Oxy-diphenylmethancarbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, dass man Chlormethylbenzoesäuren mit Phenolen, gegebenenfalls in Gegenwart eines sauren Kondensationsmittels, kondensiert.

0002

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

BAG Target

Akt.z. Fl 687 IIIa/30c
Eing. 2.3.42

3414 30/4.17

1275 J./F. Krefeld-Uerdingen, den 26.2.1942

Desinfektions- und Konservierungsmittel.

Es ist bekannt, dass dem Natriumazid eine nicht unerhebliche Wirkung gegenüber Bakterien, Schimmelpilzen, Hefen und anderen Mikroorganismen zukommt.

Stickstoffwasserstoffsäure und ihre Salze haben jedoch die unangenehme Eigenschaft, mit Schwermetallen und deren Salzen unlösliche und zumeist auch hoch explosible Azide zu bilden. Hierdurch wird es z.B. unmöglich, Materialien, die mit Salzen der Stickstoffwasserstoffsäure konserviert sind, in kupfernen oder verbleiten Gefässen herzustellen oder aufzubewahren, da das Konservierungsmittel durch Ausfällung unwirksam wird und die Abscheidung von Kupfer- bezw. Bleiazid wegen ihrer Explosionsneigung eine nicht geringe Gefahr darstellt.

Es wurde nun gefunden, dass sich diese Nachteile völlig vermeiden lassen, wenn man anstelle der Salze der Stickstoffwasserstoffsäure Verbindungen verwendet, in denen die Azidgruppe in nicht ionogener Bindung mit einem organischen Rest vorliegt.

Als solche organische Reste seien z.B. genannt: Alkyl-, Aryl- und Aralkyl-Gruppen. Als besonders wirksam haben sich Acylazide erwiesen, wobei der Acylrest sowohl derjenige einer Carbonsäure, einschliesslich der Kohlensäure, als auch einer organischen Sulfonsäure sein kann. Hierbei können die mit der Azidogruppe verbundenen Radikale noch in mannigfacher Weise substituiert sein.

Es seien z.B. folgende Azide der gekennzeichneten Art genannt: Methyl-, Phenyl-, Nitrophenyl- oder Benzylazid, die Azide der Propion-, Stearin-, Benzoe-, p-Chlorbenzoe-, Nitrobenzoe-, o-und p-Oxybenzoe- und der 4-Methoxybenzoesäure, ferner Verbindungen wie Methan-, Benzol-, p-Chlorbenzol-, Dichlorbenzol-, Nitrobenzol- und Naphthalinsulfonsäureazid, schliesslich Azidoameisensäurephenylester, Azidoessigsäureäthylester, das Kaliumsalz der Azidoessigsäure, das Natriumsalz der Azidothiokohlensäure, Azidomethylbenzoesäure usw.

0024

Wegen der ausserordentlich starken Hemmungswirkung der vorliegenden Azide werden sie nur in geringen Konzentrationen benötigt. Hierfür reicht ihre Löslichkeit aus, sodass sie, erforderlichenfalls unter Zuhilfenahme eines Lösungsvermittlers wie z.B. Alkohol oder Diacetin, den zu konservierenden Materialien ohne weiteres einverleibt werden können. Die Wasserlöslichkeit derartiger Azide kann weiterhin durch die Einführung von löslichmachenden Gruppen gesteigert werden. Als solche Gruppen kommen z.B. in Frage die Hydroxyl-, Amino-, Sulfosäure- und Carboxyl-Gruppen. In vielen Fällen lässt sich durch die Einführung derartiger Gruppen noch eine nicht unerhebliche Wirkungssteigerung erreichen.

Die vorliegenden Azide sind praktisch für die in Betracht kommenden Zwecke genügend stabil, sodass sie auch zusammen mit wasserhaltigem Material bis auf 100° erhitzt werden können.

Die Azide können auch im Gemisch mit anderen Stoffen, z.B. mit anderen Desinfektions- und Konservierungsmitteln, ferner mit Seifen-, Riech- oder Farbstoffen, anorganischen Salzen, z.B. Glaubersalz, Natriumphosphat oder mit Stärke, Dextrin, Zucker usw. verwendet werden.

Beispiel 1.

Zu einem heiss verquollenen Stärkekleister werden im Verlaufe der Aufarbeitung 0,015% Azidoameisensäurephenylester gegeben. Das Material zeigt auch nach monatelanger Aufbewahrung keine Gärungserscheinungen.

Beispiel 2.

Zur Verhinderung von Schimmelbildung wird ein aus Dextrin hergestellter Bürogummi von pastenartiger Konsistenz mit 0,02% Methansulfazid behandelt.
Die gleiche Konservierungswirkung wird mit 0,004% Azidoameisensäurephenylester erreicht.

Beispiel 3.

Zur Konservierung einer Knochenleim-Gallerte, die 20% Trockenleim enthält, benutzt man 0,05% Parachlorbenzazid. Der Leim bleibt frei von Fäulnis und Schimmelbildung.
Eine Konservierung mit 0,025% Benzoesäureazid vermag in gleicher Weise den Leim vor Zersetzung zu schützen.

)0025

Beispiel 4.

Die Entwicklung von Eiweiss-Fäulnis-Bakterien in 5%igen Eialbumin-Lösungen wird vollständig unterdrückt, wenn man diesen Lösungen 0,01% Betanaphthazid zusetzt.

Beispiel 5.

Eine schwach alkalische, 15%ige Gelatine-Lösung wird durch 0,2% azidothiokohlensaures Natrium oder 0,3% azidoessigsaures Kalium gegen Zersetzung durch Fäulnisbakterien geschützt.

Beispiel 6.

Schimmelwachstum auf einem Nährboden kann durch Zusatz von 0,2% Benzylazid oder 0,05% Parachlormethylbenzazid mit Sicherheit verhütet werden.

Patentansprüche.

1. Verwendung von Aziden als Konservierungs- und Desinfektionsmittel, in denen die Azidogruppe in nicht ionogener Bindung mit einem organischen Rest vorliegt.

2. Desinfektions- und Konservierungsmittel, enthaltend Azide, in denen die Azidogruppe in nicht ionogener Bindung mit einem organischen Rest vorliegt.

0028

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Dr./W.F. 1271 Krefeld-Uerdingen, den 26.1.1942

Akt.Z. I 71 430 IV c/39 c
Eingeg. 29.1.42

BAG Target
3414 30/4.17

Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten.

Gegenstand dieser Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung neuer wertvoller Kondensationsprodukte vom Typ der Alkydharze, die ausser den für die vorerwähnten Harze charakteristischen Resten mehrwertiger Alkohole und mehrbasischer Carbonsäuren sowie gegebenenfalls einbasischer Carbonsäuren noch Reste von Lactamen enthalten.

Man kann die neuen Kondensationsprodukte in technisch einfacher Weise dadurch gewinnen, dass man bei der Kondensation der Ausgangsstoffe für die Alkydharzherstellung ein Lactam zusetzt. So kann man bei dem bekannten Verfahren zur Herstellung von Alkydharzen durch Erhitzen eines mehrwertigen Alkohols mit einer mehrbasischen Carbonsäure oder deren Anhydrid und gegebenenfalls einer einbasischen Carbonsäure ein Lactam zufügen. Ferner kann man beispielsweise die neuen Kondensationsprodukte in der Weise herstellen, dass man das bekannte Verfahren zur Herstellung von Alkydharzen durch Erhitzen eines durch eine einbasische Carbonsäure veresterten mehrwertigen Alkohols mit einer mehrbasischen Carbonsäure oder deren Anhydrid unter Zusatz eines Lactams durchführt.

Unter den als Ausgangsstoffe für das Verfahren dieser Erfindung geeigneten Lactamen seien z.B. Caprolactam, -Pyrrolidon, -Piperidon und Phthalimidin genannt, schliesslich auch die wahrscheinlich aus N-Acyllactamen bestehenden Kondensationsprodukte, die nach Patent ... ... (Patentanmeldung I. 69 117 IVd/12 o) durch Kondensation von Lactamen, die am Stickstoffatom ein freies Wasserstoffatom tragen mit organischen Dicarbonsäuren oder deren funktionellen Derivaten unter solchen Bedingungen erhalten werden, dass die Kondensationsprodukte noch freie Carboxylgruppen aufweisen.

Im übrigen können für die Herstellung der neuen Kondensationsprodukte die zur Gewinnung von Alkydharzen bekannten Ausgangsstoffe Verwendung finden, so z.B. mehrwertige Alkohole, wie Glykol, Butylenglykol, Polyglykole, Glycerin, oder Polyglycerine, Glycerinäther, Pentaerythrit,

0002

Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Mannit, Sorbit, Hexantriol, mehrbasische Carbonsäuren, wie Phthalsäure, Trimellitsäure, Bernsteinsäure, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, ferner einbasische Carbonsäuren, wie durch Oxydation von Paraffinkohlenwasserstoffen erhältliche höhere, gesättigte Fettsäuren, Palmitinsäure, Ölsäure, Leinölfettsäure, Ricinusölfettsäure, Eleomargarinsäure, Abietinsäure, Benzoesäure, Anthranilsäure und einwertige Alkohole, wie Butyl-, Amyl-, Hexyl-, Dodecyl-, Oleyl- und Benzylalkohol.

Die neuen Lactamreste enthaltenden Kondensationsprodukte vom Alkydharztyp zeichnen sich dadurch aus, dass sie bedeutend weiter kondensiert und damit auf eine erheblich geringere Säure- und Hydroxylzahl gebracht werden können als die bekannten entsprechenden Alkydharze, ohne dass Gelatinierung eintritt. Infolge dieser geringen Säure- und Hydroxylzahl sind die Produkte namentlich als Anstrichbindemittel vorzüglich geeignet.

Beispiel 1.

Ein Gemisch aus 124 Gewichtsteilen Phthalsäure, 74 Gewichtsteilen Phthalsäureanhydrid und 84 Gewichtsteilen Trimethylolpropan wird unter Zusatz von 85 Gewichtsteilen Caprolactam auf 180-220° erhitzt, bis das Reaktionsprodukt die Säurezahl 20 zeigt. Das harzartige Produkt ist in den gebräuchlichen Lacklösungsmitteln, wie Äthylacetat, Butylacetat, Benzol, Toluol und Xylol löslich. Stellt man aus den vorerwähnten Ausgangsstoffen unter den gleichen Versuchsbedingungen ein Kondensationsprodukt ohne Zusatz von Caprolactam her, so gelatiniert das Produkt bereits, wenn eine Säurezahl von etwa 40-50 erreicht ist.

Beispiel 2.

Ein Gemisch von 57 Gewichtsteilen eines durch Oxydation von Paraffinkohlenwasserstoffen erhältlichen Gemisches gesättigter Fettsäuren mit einer Kettenlänge von 7-8 Kohlenstoffatomen, 107 Gewichtsteilen Phthalsäureanhydrid, 4 Gewichtsteilen Maleinsäure und 132 Gewichtsteilen Hexantriol werden unter Zusatz von 71 Gewichtsteilen eines durch Kondensation von molaren Mengen Bernsteinsäure mit molaren Mengen Caprolactam nach Patent ... ... (Patentanmeldung I. 69 117 IVd/12 o) erhaltenen Kondensationsproduktes bei 180-220° kondensiert, bis das Produkt die Säurezahl 20 zeigt. Ein Kondensationsprodukt von dieser niedrigen Säurezahl ist aus den vorerwähnten Ausgangsstoffen ohne Lactamzusatz

0028

nur bei Anwendung eines Überschusses an Hexantriol erhältlich. Das so erhaltene Kondensationsprodukt hat gegenüber dem erfindungsgemäss hergestellten den Nachteil, dass es eine bedeutend höhere Hydroxylzahl aufweist.

Beispiel 3.

Zu 133 Gewichtsteilen Leinöl gibt man 98 Gewichtsteile Glycerin und estert durch Erhitzen auf etwa 270° so lange um, bis das Gemisch in Alkohol löslich ist. Dann setzt man 152 Gewichtsteile Phthalsäureanhydrid und 119 Gewichtsteile eines durch Kondensation von molaren Mengen Caprolactam und Phthalsäure nach Patent ... ...(Patentanmeldung I. 69 117 IVd/12 o) erhaltenen Kondensationsproduktes zu und erhitzt auf 230-240°, bis das Reaktionsprodukt die Säurezahl 3 aufweist. Stellt man aus den vorerwähnten Ausgangsstoffen unter den gleichen Versuchsbedingungen ein Kondensationsprodukt ohne Lactamzusatz her, so tritt bereits bei Erreichung einer bedeutend höheren als der vorerwähnten Säurezahl Gelatinierung ein.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten vom Alkydharztyp, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Kondensation der Ausgangsstoffe für die Alkydharzherstellung ein Lactam zusetzt.

)0029

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Dr.W./F. 1268 Krefeld-Uerdingen, den 17. Januar 1942

Akt.Z. J. 71 358 IVd/38 h
Einger. 14.1.42

BAG Target
3414 30/4.17

Schädlingsmittel.

Nach den Verfahren des DRP ... ... (I. 71 074 IVd/38 h) finden Lösungen, die Bleiionen und Ferricyanidionen enthalten, zum Konservieren von organischen Materialien, namentlich von Holz, Faserstoffen und dergl. Verwendung. Die Wirkung dieser Lösungen beruht darauf, daß bei deren Berührung mit den organischen Materialien die Ferricyanidionen zu Ferrocyanidionen reduziert werden und letztere dann mit den Bleiionen zu dem konservierend wirkenden Bleiferrocyanid zusammentreten.

Gegenstand dieser Erfindung ist ein Verfahren, nach dem es gelingt, auch Schwermetalle, deren Ionen im Gegensatz zu den Ionen des Bleis mit Ferricyanidionen schwerlösliches Schwermetallferricyanid bilden, ebenfalls der Verwendung für Konservierungszwecke in einer dem vorerwähnten Verfahren entsprechenden Weise zugänglich zu machen.

Das Verfahren besteht darin, dass man für Konservierungszwecke Lösungen verwendet, die ausser den Ionen der vorerwähnten Schwermetalle und Ferricyanidionen noch Stoffe enthalten, die durch Komplexbildung mit den Ionen der Schwermetalle die Entstehung von schwerlöslichem Schwermetall-Ferricyanid, nicht aber die Bildung von schwerlöslichem Ferrocyanid verhindern.

Auf diese Weise gelingt es, die Schwermetallionen gemeinsam mit den Ferricyanidionen in Lösung dem zu konservierenden organischen Materia einzuverleiben. Erst nach der durch dieses Material bewirkten Reduktion der Ferricyanidionen zu Ferrocyanidionen tritt dann die Bildung von schwerlöslichen Schwermetallferrocyaniden ein.

Diese Ferrocyanide zeigen namentlich, wenn sie Metalle, wie Kupfer, Silber, Zink, Cadmium oder Quecksilber enthalten, die auch in Form anderer Salze konservierende Eigenschaften aufweisen, eine beachtliche Wirksamkeit gegen organische Materialien zerstörende Organismen aller Art, insbesondere Pilze und Insekten. Da das Schwermetallferrocyanid nahezu unlöslich in Wasser ist, ist die damit erzielte Konservierung gegen Auswaschen durch Wasser in weitestem Masse beständig.

Als Komplexbildner der vorerwähnten Art mögen z.B. Ammoniak, Amino-

00036

alkohole, wie Äthanolamin und Dipropanolamin, Weinsäure und Oxalsäure sowie deren Salze, ferner Polyphosphorsäuren und deren Salze erwähnt sein.
Die Konservierung der genannten Materialien kann z.B. durch Einbringen in die erwähnten Lösungen erfolgen. Bei der Konservierung von Holz kann das Eindringen der Lösung in das Holz in an sich bekannter Weise durch Anwendung von Druck gefördert werden.

Beispiel 1.

Man verwendet zum Konservieren von Textilien eine 1%ige wässerige Lösung eines Gemisches von 17 Gewichtsteilen Silbernitrat, 105 Gewichtsteilen Ammoniak und 11 Gewichtsteilen Kaliumferricyanid.
Aus dieser Lösung wird durch Reduktion auf der Faser das äusserst schwerlösliche Silber-Ferrocyanid erzeugt, das einen hochwirksamen Schutz gegen Fäulnis verleiht.

Beispiel 2.

Zur Imprägnierung von Holz oder Textilien verwendet man die etwa 4%ige wässerige Lösung eines Salzgemisches aus 16 Gewichtsteilen wasserfreiem Kupfersulfat, 16,5 Gewichtsteilen Kaliumferricyanid und 33 Gewichtsteilen Natriumoxalat.
Durch Reduktion entsteht im Holz bezw. auf der Faser schwerlösliches Kupferferrocyanid, das einen lang anhaltenden Fäulnisschutz bietet.

Beispiel 3.

Zur Imprägnierung von Textilien und anderen Faserstoffen verwendet man die 3,5%ige wässerige Lösung einer Mischung von 12,5 Gewichtsteilen Kupfersulfat, 5 Gewichtsteilen Ammoniak, 2,8 Gewichtsteilen Natriumhydroxyd und 11 Gewichtsteilen Kaliumferricyanid.
Auch hier erfolgt die Abscheidung von schwerlöslichem rot-braunem Kupferferrocyanid auf der Faser.

Beispiel 4.

Zur Holzimprägnierung nach an sich bekannten Verfahren verwendet man eine etwa 3%ige wässerige Lösung eines Salzgemisches aus 5 Gewichtsteilen Ammoniumoxalat, 2,2 Gewichtsteilen Zinkacetat und 2,2 Gewichtsteilen Kaliumferricyanid.

1003

Beispiel 5.

Zur Fäulnisverhütung tränkt oder streicht man Holz mit einer etwa 3%igen wässerigen Lösung eines Salzgemisches aus 50 Gewichtsteilen Seignette-Salz, 14,3 Gewichtsteilen Kaliumferricyanid, 20 Gewichtsteilen Cadmiumnitrat krist. und 3 Gewichtsteilen Natriumhydroxyd.

Beispiel 6.

Man verwendet zur Konservierung von Textilien eine wässerige Lösung, die in einem Liter 7,0 Gewichtsteile Mangansulfat krist., 12,5 Gewichtsteile Natriumhexametaphosphat, 4 Gewichtsteile Phosphorsäure und 5,5 Gewichtsteile Kaliumferricyanid enthält.
Auf den hiermit behandelten Faserstoffen scheidet sich durch Reduktion farbloses Manganferrocyanid aus, das die Faserstoffe vor Fäulnis schützt.

Patentanspruch.

Mittel zum Konservieren von organischen Materialien, insbesondere Holz, Faserstoffen und dergl., bestehend aus einer Lösung, die Ferricyanidionen, Ionen eines schwerlösliches Ferricyanid bildenden Schwermetalls und einen Komplexbildner für das Schwermetall enthält, der die Bildung von schwerlöslichem Schwermetallferricyanid, jedoch nicht die Bildung von schwerlöslichem Schwermetallferrocyanid verhindert.

)0032

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Dr.W./F. 1269 — Krefeld-Uerdingen, den 15. Januar 1942

Akt.Z. 7. H. 355 VI/31c

Einger. 16.2.42

BAG Target

3414 30/4.17

Verfahren zum Entfernen silikathaltiger Kokillenschlichten.

Beim Kokillenguss werden die Wände der Kokillen zur Verhinderung des Klebens sowie zur Förderung des Fliessens des Metalles mit sogenannten Schlichten ausgekleidet. Als derartige Schlichten finden namentlich Aufschwemmungen von Bolus oder Schiefer- bezw. Asbestmehl in verdünnter Wasserglaslösung Verwendung. Die derart hergestellten Auskleidungen werden meist noch mit einem Anstrich, der aus einer Mischung von kolloidalem Graphit und Wasserglas besteht, versehen.

Auf diese Schlichten müssen nach mehrfachem Guss neue derartige Überzüge aufgebracht werden, da die das Kleben des Metalls verhindernde Wirkung der Schlichten durch die beim Guss eintretende mechanische Abnutzung bald nachlässt. Durch das mehrfache Aufbringen derartiger Überzüge verliert die Kokille aber nach und nach an Masshaltigkeit und liefert zunehmend kleinere Abgüsse. Es ist deshalb nach einer gewissen Anzahl von Güssen erforderlich, die gesamten aufgebrachten Schlichten bis auf das blanke Kokillenmetall zu entfernen.

Da die aufgebrachten Silikate durch die Gusshitze mit dem Wasserglas und dem Eisen der Kokille zu einem glasharten Überzug zusammenschmelzen, ist die Entfernung des Überzuges nur mit sehr scharfen Instrumenten, wie Feilen oder Schabeisen oder aber durch Bearbeitung mit dem Sandstrahlgebläse, möglich. Bei Bearbeitung mit den vorerwähnten scharfen Instrumenten lässt sich auch bei Aufwand grosser Sorgfalt das Auftreten von Kratzspuren, die den Wert der Kokille herabsetzen und u.U., wenn es sich um feine Konturen handelt, die Kokille wertlos machen, kaum vermeiden. Bei der Bearbeitung mit dem Sandstrahlgebläse tritt auch bei Anwendung von feinkörnigem Sand ein Abschleifen aller scharfen Kokillenkonturen ein, sodass die Kokillen nach öfterer Behandlung mit dem Sandstrahlgebläse derart an Masshaltigkeit verlieren, dass sie nicht mehr zum Guss verwendet werden können.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass es gelingt, die erwähnten silikathaltigen Schlichten trotz ihres durch die Gusshitze bewirkten emailleartig harten Zustandes durch einfache Behandlung mit wässe-

00036

rigen Lösungen von Flussäure und/oder sauren Fluoriden, wie Kaliumbifluorid, Natriumbifluorid oder Ammoniumbifluorid aufzulösen oder wenigstens derart aufzuweichen, dass sie durch Abspülen oder durch leichte mechanische Behandlung, wie z.B. Abbürsten, ohne weiteres bis auf das blanke Kokillenmetall entfernt werden können.

Zur Vermeidung eines Angriffs des Kokillenmetalls, z.B. des Eisens, durch die erwähnten Lösungen, werden diesen zweckmässig metallschützende Mittel, wie z.B. Chromate oder Bichromate der Alkalien, zugefügt. Das Eindringen der Lösung in die Schlichteschicht kann durch Zusatz eines Durchdringungsmittels, wie z.B. einer alkylierten Naphthalinsulfosäure oder eines Schwefelsäureesters eines Fettalkohols erhöht werden.

Beispiel 1.

Eine Eisenkokille für den Aluminiumguss, deren Schlichteauskleidung durch Aufbringen einer Aufschwemmung von 3 % Bolus in einer 1%igen Wasserglaslösung und anschliessendes mehrfaches Aufstreichen einer 1%igen etwa 3% kolloidalen Graphit enthaltenden Wasserglaslösung hergestellt wurde, wird in eine Lösung von 76 Gewichtsteilen Kaliumbichromat, 50 Gew.T. Ammoniumbifluorid, 50 Gewichtsteilen Flussäure konz. (38%ig) und 1 Gewichtsteil Isopropylnaphthalinsulfosäure in 824 Teilen Wasser gebracht. Nach 1/4stündigem Verweilen der Kokille in diesem Bad ist die Schlichte durch Abbürsten leicht entfernbar.

Beispiel 2.

Anstelle der in Beispiel 1 erwähnten Lösung verwendet man eine Lösung von 100 Gewichtsteilen Ammoniumbifluorid, 50 Gewichtsteilen Kaliumbichromat und 2 Gewichtsteilen Isopropylnaphthalinsulfosäure in 1000 Teilen Wasser. Nach 1/2-stündigem Verweilen der Kokille in dieser Flüssigkeit ist die Schlichte durch Abbürsten leicht entfernbar.

Patentanspruch.

Verfahren zum Entfernen silikathaltiger Kokillenschlichten, dadurch gekennzeichnet, dass man diese Schlichten mit einer wässerigen Lösung, die Flussäure und/oder ein saures Fluorid sowie gegebenenfalls ein metallschützendes Mittel und/oder ein Durchdringungsmittel enthält, behandelt.

10034

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Akt.Z. 7. 21417 IVc/39b
Einger. 26.1.42

BAG Target
3414 30/4.17

1270 J./F. Krefeld-Uerdingen, den 22.1.1942

Geformte Gebilde aus synthetischen linearen Polyamiden.

Die synthetischen linearen Polyamide, die sich von Monoamino-Carbonsäuren oder ihren amidbildenden Derivaten ableiten, oder durch Kondensation von Diam nen mit Dicarbonsäuren oder ihren amidbildenden Derivaten erhalten werden, ferner Polyharnstoffe, Polyurethane, sowie Mischpolymerisate derselben können durch Verarbeitung ihrer Lösungen oder Schmelzen nach den verschiedensten Verfahren in geformte Gebilde übergeführt werden. So lassen sich z.B. Filme daraus herstellen, die sich durch gute Zugdehnung und hohe Knitterzahl auszeichnen. Für manche Zwecke ist aber eine besonders hohe elastische Dehnung und grosse Geschmeidigkeit, sowie die Beständigkeit dieser Eigenschaften bei tiefen Temperaturen erforderlich. Dies kann durch Zusatz von Weichmachungsmitteln erreicht werden, wofür bereits eine Reihe von Verbindungen vorgeschlagen wurden.

Es wurde nun gefunden, dass die mindestens eine freie Oxygruppe enthaltenden Acetale von drei- und mehrwertigen Alkoholen, als Weichmachungsmittel für den oben genannten Zweck besonders vorteilhaft sind. Als Alkoholkomponente kommen drei- und mehrwertige Alkohole, wie Glycerin, Methylglycerin, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Hexantriol, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbit oder Mannit in Frage. Als Aldehyd- oder Keton-Komponente seien genannt: Formaldehyd, Acetaldehyd, Chloral, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Benzaldehyd, Aceton, Cyclohexanon, Acetophenon und Acetessigester.

Besonders geeignet sind die Formaldehydacetale des Trimethyloläthans des Trimethylolpropans, des Hexantriols und die Acetaldehydacetale des Trimethyloläthans und des Trimethylolpropans.

Gegenüber den bekannten Weichmachungsmitteln für lineare Polyamide weisen die nach vorliegender Erfindung zu verwendenden Stoffe eine Reihe von Vorteilen auf. Sie zeichnen sich durch eine ausgezeichnete Verträglichkeit mit den Polyamiden aus. Die mit den erfindungs-

00035

gemässen Weichmachungsmitteln erhaltenen geformten Gebilde auf Grundlage von Superpolyamiden weisen eine vorzügliche Kältefestigkeit auf und besitzen auch nach extremer Trocknung einen weichen, geschmeidigen Griff.

Die vorliegenden Acetale können durch Kondensation der entsprechenden Alkohole mit den betreffenden Aldehyden oder Ketonen in üblicher Weise hergestellt werden.

Die neuen Weichmachungsmittel können den Polyamiden in der Giesslösung oder in der Schmelze zugesetzt werden. Es ist aber auch möglich, sie bereits den monomeren Ausgangsprodukten vor der Polymerisation zuzufügen, oder aber die fertig geformten Gebilde, z.B. Folien oder Fäden nachträglich noch mit dem Weichmachungsmittel zu behandeln.

Die Menge der Weichmachungsmittel hängt von dem jeweils angewandten Acetal sowie von der Art des Polyamids und davon ab, welche besonderen Eigenschaften dem Endprodukt mitgeteilt werden sollen.

Beispiel 1.

Aus 60 Gewichtsteilen Hexamethylendiaminadipat und 40 Gewichtsteilen ε-Aminocapronsäure wird in üblicher Weise ein Superpolyamid hergestellt. 300 Gewichtsteile dieses Produktes werden bei 70° in einer Mischung aus 853 Gewichtsteilen Methanol und 120 Teilen Wasser gelöst und mit 150 Gewichtsteilen Hexantriolformaldehydacetal versetzt. Durch Aufgiessen der Lösung auf eine ebene Platte und Trocknen bei 70° erhält man einen klaren Film von guter Geschmeidigkeit, die auch bei extremer Trocknung und bei Temperaturen bis zu -20° erhalten bleibt.

Beispiel 2.

Aus 50 Gewichtsteilen Hexamethylendiaminadipat und 50 Gewichtsteilen ε-Aminocapronsäure wird in üblicher Weise ein Superpolyamid hergestellt. 30 Gewichtsteile dieses Produktes werden in 97,5 Gewichtsteilen heissem wässerigem Methanol gelöst und dann mit 13 Gewichtsteilen Trimethyloläthanformaldehydacetal versetzt. Aus dieser Mischung erhält man einen farblosen Film von guter Weichheit, die auch bei Temperaturen bis zu -20° erhalten bleibt.

00038

Patentanspruch.

Geformte Gebilde aus synthetischen linearen Polyamiden, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine freie Oxygruppe aufweisende Acetale von mehrwertigen Alkoholen als Weichmachungsmittel enthalten.

)003

BAG - Target
3414 - 30/4.17

1245 J./F. Akt.Z. F. 70653 IV b/12 m
Einger. 11. 10. 41

Krefeld-Uerdingen, den 10.Okt.1941

Verfahren zur Herstellung von Chromaten.

Die bekannten Röstaufschlüsse von Chromerzen mit Kalk und Soda ergeben im allgemeinen Ausbeuten von etwa 85%, während das restliche Chrom mit dem sich bei dem Aufschluss bildenden Rückstand, dem sogenannten Endschlamm, zumeist verloren gegeben wird.

Bei dem Versuch auf dieselbe Weise aus Chromoxyd, Chromhydroxyd, Chromoxydhydrat usw. oder einen oder mehrere dieser Stoffe enthaltenden Gemischen, wie sie als Rückstand bei manchen chemischen Prozessen direkt anfallen, oder durch Ausfällen aus Restlaugen erhalten werden können, Chromate herzustellen, ergibt sich, dass dies zwar in kleinem Maßstabe mit Ausbeuten von etwa 92% des vorhandenen Chroms möglich ist. Hierbei fällt jedoch der Aufschluss in einer so schwer filtrierbaren Form an, dass das Verfahren nicht in technischem Ausmass ausgeführt werden kann.

Es wurde nun gefunden, dass es besonders vorteilhaft ist, zur Chromatherstellung einerseits das bei chemischen Prozessen anfallende Chromoxydhydrat usw. und andererseits den Endschlamm des Chromerzaufschlusses gemeinsam in an sich bekannter Weise in einem alkalischen Röstprozess oxydativ aufzuschliessen. Auf diese Weise erhält man eine Chromatausbeute, die nicht nur einer 100%igen Gewinnung des in eingesetzten Chromoxydhydrat-Rückstand enthaltenden Chroms entspricht, sondern darüber hinaus noch eines Teils des im Endschlamm vorhandenen Chroms. Weiterhin kann auf diese Weise ein Teil der sonst bei der Aufarbeitung des Chromoxydhydrat-Abfallproduktes nötigen basischen Zuschläge erspart werden, da der zugesetzte Schlamm des Chromerzaufschlusses zum Teil die Aufgabe der basischen Zuschläge übernimmt. Es ist deshalb zumeist nur erforderlich Alkalicarbonate, wie Soda zuzusetzen. Überdies wird durch das erfindungsgemässe Verfahren erreicht, dass die sonst

10038

unvermeidlichen ofenbedingten Chromverluste, nämlich Erzverlust, Oxydationsverlust (durch Bildung von Calziumchromit) und säurelöslichem Chromat (Calziumchromat) vermieden werden, da diese Stoffe mit dem Endschlamm dem Röstgut zugeführt werden.

Beispiel.

200 Gewichtsteile Chromoxydhydrat mit einem Gehalt von 50% Cr_2O_3, (= 100 Gewichtsteile Chromoxyd), 320 Gewichtsteile Endschlamm (Rückstand vom alkalischen Chromerzaufschluss) mit einem Gehalt von 2,65% Cr_2O_3 (= 8,48 Gewichtsteile Chromoxyd) und 154 Gewichtsteile Soda werden gut miteinander gemischt und eine Stunde bei 950°C in einem Muffelofen unter Überleiten von Luft geglüht. Es werden 510 Gewichtsteile Ofengut zurückgewogen.
Das Ofengut wird mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser angemaischt und 1/2 Stunde bei 140°C unter Druck ausgelaugt. Die Brühe klärt gut. Sie wird filtriert und der Rückstand gut ausgewaschen. Das im Filtrat befindliche Natriummonochromat wird als $K_2Cr_2O_7$ bestimmt und zwar werden 194,9 Gewichtsteile $K_2Cr_2O_7$ gefunden. (ca. 101% Ausbeute.)

Chromoxydbilanz:

Eingesetzter Endschlamm enthaltend	8,48	Gew.T. Cr_2O_3
Eingesetztes Chromoxydhydrat	100,00	" " "
	108,48	Gew.T. Cr_2O_3
Ausgebrachter Endschlamm enthaltend	7,70	" Cr_2O_3
Gewonnenes Cr_2O_3 (als Na_2CrO_4)	100,78	" Cr_2O_3
Ausbeute, bezogen auf Cr_2O_3 im eingesetzten Chromoxydhydrat	100,78%	

Unter der Annahme, dass das Ausbringen aus dem Chromoxydhydrat 100%ig ist, wird noch ein Teil des Cr_2O_3 im Endschlamm (Erzreste) zu Na_2CrO_4 aufoxydiert.

00039

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Chromaten durch alkalisches Rösten eines Gemisches, das Verbindungen des 3-wertigen Chroms enthält, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung aus dem beim alkalischen Aufschluss von Chromerzen anfallenden Rückstand (Endschlamm) und Chromoxyd oder anderen Verbindungen des 3-wertigen Chroms in an sich bekannter Weise alkalisch geröstet wird.

)0041(

1

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

3414 30/4.17

1246 Dr.W./F. Akt. Z. 7 70664 IV 4/12 m Krefeld-Uerdingen, den 14. Oktober 1941
Einger. 15. 10. 41

Verfahren zur Herstellung von Chromaten.

Bei der gemeinsamen metallurgischen Verarbeitung von Eisen und Chrom fallen überwiegend Schlacken mit einem geringen Chromgehalt an, der sich im allgemeinen in Grenzen zwischen 5 und 10% Chrom bewegt. Diese Schlacken konnten bisher überhaupt nicht oder nur auf sehr umständliche Weise auf Chromate weiter verarbeitet werden, denn die untere Grenze für die grosstechnische Gewinnung von Chromaten aus solchen chromhaltigen Rohstoffen liegt bei einem Chromgehalt dieser Rohstoffe von etwa 5-7 % Chrom. Zudem betragen die unvermeidbaren Chromverluste bei der Chromatherstellung etwa 4-5% Chrom und liegen daher in derselben Grössenordnung wie der Chromgehalt der erwähnten Chromschlacken.

Es wurde nun gefunden, dass bei einem gemeinsamen alkalischen Röstaufschluss von einerseits den oben erwähnten chromarmen Schlacken und andererseits Chromoxyd, Chromhydroxyd, Chromoxydhydrat usw. oder einen oder mehrere dieser Stoffe enthaltenden Gemischen, wie sie als Rückstand bei manchen chemischen Prozessen direkt anfallen, oder durch Ausfällen aus Restlaugen erzeugt werden können, Chromate in hervorragender Ausbeute erhalten werden. Auf diese Weise erhält man eine Chromatausbeute, die nicht nur einer 100%igen Gewinnung des im eingesetzten Chromoxyd- bezw. Chromoxydhydratrückstand enthaltenden Chroms entspricht, sondern es wird auch aus den chromarmen Schlacken ein bedeutender Teil des vorhandenen Chroms in Form von Chromat gewonnen. Der Anteil Chrom, der aus den Schlacken erfindung gemäss erzielt werden kann, beläuft sich hierbei auf 80% des vorhandenen Chroms und darüber. Überdies kann auf diese Weise ein Teil der sonst bei der Aufarbeitung des Chromoxyds usw. nötigen basischen Zuschläge erspart werden, da die zugesetzten Schlacken zum Teil deren Aufgabe übernehmen. Es ist deshalb zumeist nur erforderlich, Alkalicarbonate, wie Soda, zuzusetzen. Schliesslich wird durch das erfindungsgemässe

1004

Verfahren erreicht, dass der sonst unvermeidliche ofenbedingte Chromverlust (Oxydationsverlust durch Bildung von Calciumchromit und säurelöslichem Calciumchromat) vermieden wird, da ein Teil des mit den Schlacken eingeführten Chroms die Bildung der erwähnten Stoffe übernimmt.

Beispiel.

160 Gewichtsteile Chromoxydhydrat mit einem Gehalt von 62,5% Cr_2O_3 (=100 Gewichtsteile Chromoxyd), 400 Gewichtsteile feingemahlene Chromschlacke mit einem Gehalt von 8,7% Cr_2O_3 (= 34,8 Gewichtsteile Chromoxyd) und 190 Gewichtsteile Soda werden gut miteinander gemischt und eine Stunde bei 950°C. in einem Muffelofen unter Überleiten von Luft geglüht. Es werden 681 Gewichtsteile Ofengut zurückgewogen. Das Ofengut wird mit gleichen Gewichtsteilen Wasser angemaischt und 1/2 Stunde bei 140°C. unter Druck ausgelaugt. Der entstandene Chromatschlamm klärt gut. Er wird filtriert, dann wird der Rückstand gut ausgewaschen. Das im Filtrat befindliche Natriummonochromat wird als $K_2Cr_2O_7$ bestimmt. Die Ausbeute beträgt 248,8 Gewichtsteile $K_2Cr_2O_7$ (=95,5%)

Chromoxydbilanz.

Eingesetzte Chromschlacke enthaltend	34,8 Gewichtsteile Cr_2O_3
eingesetztes Chromoxydhydrat	100,0 Gewichtsteile Cr_2O_3
	134,8 Gewichtsteile Cr_2O_3
Ausgebrachter Endschlamm enthaltend	6,1 Gewichtsteile Cr_2O_3
gewonnenes Cr_2O_3 (als Na_2CrO_4)	128,7 Gewichtsteile Cr_2O_3
Ausbeute	95,5%

Unter der Annahme, dass die Ausbeute aus dem Chromoxydhydrat 100%ig ist, ergibt sich für das Cr_2O_3 in der Chromschlacke eine Ausbeute von 82,5%.

10042

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Chromaten durch alkalisches Rösten eines Gemisches, das Verbindungen des dreiwertigen Chroms enthält, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung von chromarmen Schlacken und Chromoxyd oder anderen Verbindungen des dreiwertigen Chroms in an sich bekannter Weise alkalisch geröstet wird.

00 4

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

1259/Dr.W/Ke. Krefeld-Uerdingen, den 5.12.1941

Akt.Z. I 71072 IV c/22g
Einger. 9.12.41

BAG Target-
3414 80/4 17

Anstrichbindemittel.

Gegenstand dieser Erfindung ist ein wässeriges Anstrichbindemittel auf Grundlage von Harnstoff-Aldehyd-Kondensationsprodukten und Polyvinylacetat.

Es wurde gefunden, dass die anstrichtechnischen Eigenschaften von Anstrichbindemitteln auf Grundlage von wässerigen Lösungen bezw. Dispersionen oder Emulsionen von Harnstoff-Aldehyd-Kondensationsprodukten durch Zusatz von Polyvinylacetat in überraschender Weise verbessert werden können. So wird die Verstreichbarkeit der genannten Anstrichmittel durch den Zusatz von Polyvinylacetat erheblich gesteigert. Ferner können die Anstrichmittel dieser Erfindung bedeutend stärker als die nicht durch den genannten Zusatz verbesserten mit Wasser verdünnt werden, ehe ein Ausfallen des Bindemittels eintritt. Ein bedeutender Vorteil der neuen Anstrichmittel besteht schliesslich auch darin, dass das Anstrichwerkzeug, wie z.B. Pinsel, Quasten und dergleichen, bedeutend leichter zu reinigen ist als Werkzeug, das zum Anstrich mit polyvinylacetatfreien Anstrichmitteln der genannten Art diente.

Es empfiehlt sich besonders, das Polyvinylacetat in wässeriger Emulsion bezw. Dispersion der wässerigen Lösung der Harnstoff-Aldehyd-Kondensationsprodukte zuzusetzen. Die Abbindung des Anstrichmittels kann durch einen Zusatz von Härtern für das Harnstoff-Aldehyd-Kondensationsprodukt beschleunigt werden. Als derartige Härter sind namentlich solche saurer Natur, wie z.B. Säuren, saure Salze oder säureabspaltende Stoffe zu empfehlen.

Dem Anstrichmittel können andere filmbildende Stoffe als Harnstoff-Aldehyd-Kondensationsprodukte und Polyvinylacetat in gelöster, emulgierter oder dispergierter Form zugesetzt werden, so z.B. natürliche oder synthetische Harze, wie Kolophonium, Kopale, Alkydharze, insbesondere trocknende Alkydharze, ferner auch Nitrocellulose, weiterhin Weichmacher, wie z.B. Trikresylphosphat, Phthalsäureester und Adipinsäureester.

Unter den Farben, die dem Anstrichmittel der vorliegenden Erfindung zugesetzt werden können, seien z.B. Eisenoxyd, Chromoxyd, Lithopone, Titanweis, Ocker und andere Erdfarben, sowie organi-

00042

sche, zweckmässig auf einem organischen Träger niedergeschlagene Farbstoffe genannt.

Beispiel 1.

200 Gewichtsteile einer 30%igen wässerigen Formaldehydlösung werden mit 0,1 Gewichtsteil Mononatriumphosphat auf 95° erhitzt. Zu dieser Lösung wird eine auf 70° erwärmte Lösung von 60 Gewichtsteilen Harnstoff in 30 Teilen Wasser zugegeben. Nach Zusatz von 0,15 Gewichtsteil Trinatriumphosphat wird die Lösung im Vakuum unterhalb einer Temperatur von 50° eingedampft, bis eine 50%ige Lösung des Kondensationsproduktes vorliegt.

150 Gewichtsteile der vorerwähnten Lösung werden in eine Emulsion eingerührt, die durch Emulgieren von 38 Gewichtsteilen Polyvinylacetat, 11 Gewichtsteilen Trikresylphosphat, 7 Gewichtsteilen Dibutylphthalat unter Zusatz von 2 Gewichtsteilen Polyvinylalkohol als Emulgator in 42 Teilen Wasser hergestellt wurde.

Zur Herstellung einer Weissfarbe werden z.B. 100 Gewichtsteile des in der vorerwähnten Weise hergestellten Anstrichbindemittels nach Zusatz von 50 Teilen Wasser mit 100 Gewichtsteilen Lithopone angerieben. Eine Weissfarbe auf Grundlage von Titanweiss erhält man z.B., indem man 100 Gewichtsteile des Anstrichbindemittels nach Zusatz von 100 Teilen Wasser mit 200 Gewichtsteilen Titanweiss anrührt. Zur Beschleunigung der Abbindung werden diesem Farbansatz zweckmässigerweise 2,5 Gewichtsteile einer 40%igen wässerigen Ammonsulfatlösung zugesetzt.

Beispiel 2.

60 Gewichtsteile der nach Beispiel 1 hergestellten 50%igen wässerigen Lösung eines Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsproduktes werden in 140 Gewichtsteile einer wässerigen Emulsion eingerührt, die auf 100 Gewichtsteile 44 Gewichtsteile Polyvinylacetat, 5,7 Gewichtsteile Trikresylphosphat, 3,8 Gewichtsteile Dibutylphthalat und 2 Gewichtsteile Polyvinylalkohol enthält.

100 Gewichtsteile dieses Anstrichbindemittels werden nach Zusatz von 50 Teilen Wasser und einem Gewichtsteil Eisessig als Härter mit 50 Gewichtsteilen Eisenoxydbraun angerieben.

Patentanspruch.

Verwendung von wässerigen, mit Polyvinylacetat versetzten Lösungen bezw. Emulsionen von Harnstoff-Aldehyd-Kondensationsprodukten als Anstrichbindemittel.

00045

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

1260/Dr.W/Ke Akt.Z. I 7071 II c/39 Krefeld-Uerdingen, den 5.12.1941
Einger. 9.12.41

BAG Target
3414 30/4.17

Weichmachungs- und Gelatinierungsmittel.

Es wurde gefunden, dass Amidoxime und deren funktionelle Derivate vorzügliche Weichmachungs- und Gelatinierungsmittel sind. Die genannten Verbindungen eignen sich in hervorragenderweise als Zusatze der erwähnten Art bei der Herstellung von Lacken, Filmen, Folien und Formstücken sowie von Spachtel-, Belag- und Imprägnierungsmassen usw.

Die Amidoxime und ihre funktionellen Derivate haben sich z.B. als Zusatz zu Cellulosederivaten, wie Celluloseestern und -äthern als Weichmachungs- und Gelatinierungsmittel für Polyvinylverbindungen, wie Polyvinylacetat und Polyacrylester, für Kondensationsprodukte, wie Alkydharze, Harnstoff-Aldehyd-Kondensationsprodukte, Phenol-Aldehyd-Kondensationsprodukte, für Superpolyamide, sowie für natürliche oder künstliche Harze, wie Kolophonium und Kopalharz, bewährt.

Unter den für die Zwecke dieser Erfindung geeigneten Amidoximen seien z.B. die folgenden genannt: Acetamidoxim, Propionamidoxim, Capronamidoxim, Palmitamidoxim, Stearamidoxim, Succin-bis-amidoxim, Malonsäure-bis-amidoxim, Chloracetamidoxim, Trichloracetamidoxim, Cyanacetamidoxim, Benzamidoxim, o-, m-, p-Tolamidoxim, o-, m-, p-Nitrobenzamidoxim und Phenacetamidoxim.

Als funktionelle Derivate der Amidoxime seien beispielsweise genannt: Benzamidoximmethyläther, o-Tolamidoximäthyläther, Benzamidoximpropyläther, Phenacetamidoximbenzyläther, Phenacetamidoximacetat, Benzamidoximbutyrat, Benzamidoximbenzoat und Benzamidoximkohlensäureäthylester.

Die Amidoxime können sowohl allein als auch zusammen mit anderen bekannten Weichmachungs- und Gelatinierungsmitteln verwendet werden

Häufig ist es von Vorteil, anstelle der einzelnen Amidoxime Mischungen verschiedener Amidoxime anzuwenden.

Die neuen Weichmachungs- und Gelatinierungsmittel stellen flüssige bezw. feste Stoffe dar und zeichnen sich durch eine sehr gute weichmachende und gelatinierende Wirkung aus. Die Unter Verwendung

0048

der beschriebenen Stoffe hergestellten Lacke, Folien oder plastischer Massen erweisen sich als hervorragend kältefest.

Beispiel 1.

Aus 60 Gewichtsteilen Hexamethylendiaminadipat und 40 Gewichtsteilen ε-Aminocapronsäure wird in bekannter Weise ein Superpolyamid hergestellt. 300 Gewichtsteile dieses Produktes werden bei 70° in einer Mischung aus 803 Gewichtsteilen Methanol und 120 Teilen Wasser gelöst und mit 150 Gewichtsteilen Phenacetamidoxim versetzt. Die erhaltene Mischung wird zu einem Film vergossen. Nach dem Trocknen bei 70° erhält man einen farblosen, glasklaren Film von guter Weichheit, die auch bei extremer Trocknung und Temperaturen bis zu -20° erhalten bleibt. Besonders hervorzuheben ist die gute Beständigkeit des erhaltenen Filmes gegenüber ultravioletter Strahlung.

Beispiel 2.

Eine Lösung von 100 Gewichtsteilen Acetylcellulose in 400 Gewichtsteilen Aceton, 200 Gewichtsteilen Toluol und 300 Gewichtsteilen Glykolmonomethylätheracetat wird mit 50 Gewichtsteilen Benzamidoxim versetzt.

Die erhaltene Mischung wird zu einem Film vergossen. Nach dem Trocknen erhält man einen klaren Film von bemerkenswerter Elastizität.

Beispiel 3.

50 Gewichtsteile Polyvinylacetat werden in 200 Gewichtsteilen Essigsäureäthylester und 300 Gewichtsteilen Aceton gelöst und mit 15 Gewichtsteilen Tolamidoxim versetzt. Die Lösung ergibt nach dem Aufstreichen auf Metall und Trocknen einen geschmeidigen und festhaftenden Überzug.

Patentansprüche.

1.) Verwendung von Amidoximen oder deren funktionellen Derivaten als Weichmachungs- und Gelatinierungsmittel für Lacke, Filme, Formstücke, plastische Massen usw.

2.) Lacke, Filme, Formstücke, plastische Massen usw. enthaltend Amidoxime oder deren funktionelle Derivate als Weichmachungs- und Gelatinierungsmittel.

0047

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Dr.W./F. 1261 — Krefeld-Uerdingen, den 8.12.1941

BAG Target
3414 30/4.17

Akt.Z. 7.11.074 IV d / 38 L
Einger. 10.12.41

Konservierungsverfahren.

Es wurde gefunden, dass Lösungen, die Bleiionen und Ferricyanidionen enthalten, in hervorragender Weise zur Konservierung von organischen Materialien, namentlich von Holz und Faserstoffen, geeignet sind.

Durch die Konservierung mit den erwähnten Lösungen werden die genannten Materialien gegen Zerstörung durch Organismen aller Art, namentlich Pilze und Insekten, geschützt.

Ein besonderer Vorteil des neuen Konservierungsverfahrens besteht darin, dass die damit erzielte Konservierung gegen Auswaschen durch Wasser in weitestem Masse beständig ist. Diese Beständigkeit beruht darauf, dass die organischen Materialien die Ferricyanidionen zu Ferrocyanidionen reduzieren. Letztere treten dann mit den Bleiionen zu nahezu unlöslichem Bleiferrocyanid zusammen.

Die Konservierung der genannten Materialien kann z.B. durch Einbringen in die erwähnten Lösungen erfolgen. Bei der Konservierung von Holz kann das Eindringen der Lösung in das Holz in an sich bekannter Weise durch Anwendung von Druck gefördert werden.

Beispiel 1.

Zur Holzimprägnierung nach dem Einlauge-Verfahren verwendet man eine 1%ige Lösung aus gleichen Teilen Bleinitrat und Kaliumferricyanid. Das so imprägnierte Holz ist gegen Befall durch Pilze und Insekten geschützt.

Beispiel 2.

Baumwollköper wird mit einer 1%igen Lösung von 67 Gewichtsteilen Bleinitrat und 35 Gewichtsteilen Kaliumferricyanid ½ Stunde bei 40-50° behandelt. Der so behandelte Stoff ist gegen Befall durch Schimmel und Zerstörung durch bakteriellen Abbau geschützt.

00048

Beispiel 3.

Ein Filz aus Wolle-Zellwolle-Gemisch wird 1/2 Stunde bei Zimmertemperatur mit der in Beispiel 2 erwähnten Lösung getränkt. Das so behandelte Gewebe ist gegen Verrotten geschützt.

Patentanspruch.

Verfahren zum Konservieren von organischen Materialien, wie Holz, Faserstoffen und dergl., gekennzeichnet durch die Anwendung von Lösungen, die Bleiionen und Ferricyanidionen enthalten.

)0049

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Akt. Z. 7. 71087 IVd/120
Einger. 10.12.41

J./F. 1262 Krefeld-Uerdingen, den 8.12.1941

Verfahren zur Herstellung von Oxydationsprodukten gesättigter cyclischer Kohlenwasserstoffe.

In den Patenten ... ... (I. 67 766 IVd/12 o) und ... ... (I. 69 421 IVd/12 o) ist vorgeschlagen, aus gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen durch Oxydation in flüssiger Phase mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen in Gegenwart oder Abwesenheit von Katalysatoren wertvolle Oxydationsprodukte herzustellen. So entsteht z.B. bei der Oxydation von Cyclohexan Cyclohexanol, Cyclohexanon, Adipinsäure und ein aus Säuren, Estern und dergl. bestehendes Substanzgemisch, dessen Zusammensetzung nicht eindeutig feststeht. Nach dem Vorschlag des Patentes ... ... (I. 71000 IVd/12 o) können aus diesem Stoffgemisch durch Verseifung eine beträchtliche Menge Cyclohexanol und aus dieser Verseifungslauge organische Säuren, z.B. Adipinsäure, gewonnen werden.

Es wurde nun gefunden, dass die oben erwähnte Oxydation cyclischer Kohlenwasserstoffe auch in Gegenwart von wässerigen Alkalien durchgeführt werden kann. Die entstandenen neutralen Oxydationsprodukte (Ketone und Alkohole) bleiben hierbei in dem nicht umgesetzten Kohlenwasserstoff gelöst, woraus sie z.B. durch Abdestillieren gewonnen oder mit Salpetersäure zu der entsprechenden Säure weiter oxydiert werden können. Aus der sich vom Öl abtrennenden wässerigen Schicht fallen nach den Angaben des DRP ... ... (I. 71 000 IVd/12 o) beim Ansäuren die sauren Oxydationsprodukte z.T. aus, z.T. können sie aus der Mutterlauge durch Extrahieren oder Destillieren gewonnen werden. Eine Esterbildung tritt unter diesen Reaktionsbedingungen praktisch nicht mehr ein.

Die Oxydation des Cyclohexans in flüssiger Phase mit Luft in Gegenwart der wässerigen Alkalien kann unter denselben Bedingungen durchgeführt werden, wie in den Patenten ... ... und ... ... (I. 67 766 und I. 69 421) beschrieben ist, d.h. bei Temperaturen über 100° und unter erhöhten Druck in Gegenwart oder Abwesenheit von Schwermetall-

)005(

katalysatoren, oder von Oxydations-beschleunigenden Stoffen, wie Ketonen, Aldehyden u.dgl. Die Menge des zugesetzten Alkalis kann verschieden bemessen werden; vorzügsweise fügt man zu dem Ansatz soviel Alkali hinzu, dass alle während der Oxydation gebildeten Säuren neutralisiert werden. Der Zusatz der Alkalien kann so erfolgen, dass man die gesamte Menge schon vor Beginn der Oxydation hinzufügt oder derart, dass man sie - um ein schnelles Anspringen der Oxydation zu gewährleisten - erst nach Beginn der Oxydation kontinuierlich in dem Masse zuführt, in welchem Säuren sich bilden.

Beispiel.

In ein elektrisch beheiztes Druckrohr werden 11 Liter Cyclohexan und eine Lösung von 350 g Ätznatron in 1,5 Liter Wasser eingefüllt. Bei einer Temperatur von 155° und einem Druck von 35 Atmosphären wird durch das Substanzgemisch ein Luftstrom von 500 Liter pro Stunde geleitet. Drei Stunden nach Beginn der Oxydation wird der Versuch abgebrochen und das Rohr entleert. Der Rohrinhalt scheidet sich in eine wässerige und eine Cyclohexanschicht. Aus der letzteren werden nach dem Abdestillieren des Cyclohexans 800 g eines Öles gewonnen, welches die Säurezahl 20 und die Verseifungszahl 42 besitzt. Dieses Öl enthält 48 % Cyclohexanol und 51% Cyclohexanon, bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es 120% des Eigengewichtes an Adipinsäure.

Aus der alkalischen Schicht kann man durch Erhitzen noch 20 g Cyclohexanol-Cyclohexanon-Gemisch austreiben. Die Lösung wird dann kongosauer gemacht. Durch sofortiges Abheben gewinnt man 298 g (trockene) Säuren, aus der Mutterlauge fallen 59 g rohe Adipinsäure aus und durch Extraktion der Mutterlauge gewinnt man weitere 164 g Säuren, insgesamt somit 521 g. 400 g dieser Säuren werden mit Butanol verestert und liefern 410 g Ester vom Kp. 70-240°/3 mm.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Oxydationsprodukten gesättigter cyclischer Kohlenwasserstoffe durch Oxydation dieser Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasgemischen bei Temperaturen über 100° und unter erhöhtem Druck in Gegenwart oder Abwesenheit von oxydationsbeschleunigenden Stoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oxydation in Gegenwart von wässerigen Alkalien ausführt und in an sich bekannter Weise die bei der Oxydation entstehenden Neutralteile durch Destillation und die sauren Anteile aus der wässerigen Lösung gewinnt.

1005

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Akt.Z. 7.71084 IV c/120
Einger. 10.12.41

BAG Target
3414 30/4.17

J./F. 1262

Krefeld-Uerdingen, den 8.12.1941

Verfahren zur Herstellung von Oxydationsprodukten gesättigter cyclischer Kohlenwasserstoffe.

In den Patenten ... ... (I. 67 766 IVd/12 o) und ... ... (I. 69 421 IVd/12 o) ist vorgeschlagen, aus gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen durch Oxydation in flüssiger Phase mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen in Gegenwart oder Abwesenheit von Katalysatoren wertvolle Oxydationsprodukte herzustellen. So entsteht z.B. bei der Oxydation von Cyclohexan Cyclohexanol, Cyclohexanon, Adipinsäure und ein aus Säuren, Estern und dergl. bestehendes Substanzgemisch, dessen Zusammensetzung nicht eindeutig feststeht. Nach dem Vorschlag des Patentes ... ... (I. 71000 IVd/12 o) können aus diesem Stoffgemisch durch Verseifung eine beträchtliche Menge Cyclohexanol und aus dieser Verseifungslauge organische Säuren, z.B. Adipinsäure, gewonnen werden.

Es wurde nun gefunden, dass die oben erwähnte Oxydation cyclischer Kohlenwasserstoffe auch in Gegenwart von wässerigen Alkalien durchgeführt werden kann. Die entstandenen neutralen Oxydationsprodukte (Ketone und Alkohole) bleiben hierbei in dem nicht umgesetzten Kohlenwasserstoff gelöst, woraus sie z.B. durch Abdestillieren gewonnen oder mit Salpetersäure zu der entsprechenden Säure weiter oxydiert werden können. Aus der sich vom Öl abtrennenden wässerigen Schicht fallen nach den Angaben des DRP ... ... (I. 71 000 IVd/12 o) beim Ansäuren die sauren Oxydationsprodukte z.T. aus, z.T. können sie aus der Mutterlauge durch Extrahieren oder Destillieren gewonnen werden. Eine Esterbildung tritt unter diesen Reaktionsbedingungen praktisch nicht mehr ein.

Die Oxydation des Cyclohexans in flüssiger Phase mit Luft in Gegenwart der wässerigen Alkalien kann unter denselben Bedingungen durchgeführt werden, wie in den Patenten ... ... und ... ... (I. 67 766 und I. 69 421) beschrieben ist, d.h. bei Temperaturen über 100° und unter erhöhtem Druck in Gegenwart oder Abwesenheit von Schwermetall-

00052

katalysatoren, oder von Oxydations-beschleunigenden Stoffen, wie Ketonen, Aldehyden u.dgl. Die Menge des zugesetzten Alkalis kann verschieden bemessen werden; vorzügsweise fügt man zu dem Ansatz soviel Alkali hinzu, dass alle während der Oxydation gebildeten Säuren neutralisiert werden. Der Zusatz der Alkalien kann so erfolgen, dass man die gesamte Menge schon vor Beginn der Oxydation hinzufügt oder derart, dass man sie - um ein schnelles Anspringen der Oxydation zu gewährleisten - erst nach Beginn der Oxydation kontinuierlich in dem Masse zuführt, in welchem Säuren sich bilden.

Beispiel.

In ein elektrisch beheiztes Druckrohr werden 11 Liter Cyclohexan und eine Lösung von 350 g Ätznatron in 1,5 Liter Wasser eingefüllt. Bei einer Temperatur von 155° und einem Druck von 35 Atmosphären wird durch das Substanzgemisch ein Luftstrom von 500 Liter pro Stunde geleitet. Drei Stunden nach Beginn der Oxydation wird der Versuch abgebrochen und das Rohr entleert. Der Rohrinhalt scheidet sich in eine wässerige und eine Cyclohexanschicht. Aus der letzteren werden nach dem Abdestillieren des Cyclohexans 800 g eines Öles gewonnen, welches die Säurezahl 20 und die Verseifungszahl 42 besitzt. Dieses Öl enthält 48 % Cyclohexanol und 51% Cyclohexanon, bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es 120% des Eigengewichtes an Adipinsäure.

Aus der alkalischen Schicht kann man durch Erhitzen noch 20 g Cyclohexanol-Cyclohexanon-Gemisch austreiben. Die Lösung wird dann kongosauer gemacht. Durch sofortiges Abheben gewinnt man 298 g (trockene) Säuren, aus der Mutterlauge fallen 59 g rohe Adipinsäure aus und durch Extraktion der Mutterlauge gewinnt man weitere 164 g Säuren, insgesamt somit 521 g. 400 g dieser Säuren werden mit Butanol verestert und liefern 410 g Ester vom Kp. 70-240°/3 mm.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Oxydationsprodukten gesättigter cyclischer Kohlenwasserstoffe durch Oxydation dieser Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasgemischen bei Temperaturen über 100° und unter erhöhtem Druck in Gegenwart oder Abwesenheit von oxydationsbeschleunigenden Stoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oxydation in Gegenwart von wässerigen Alkalien ausführt und in an sich bekannter Weise die bei der Oxydation entstehenden Neutralteile durch Destillation und die sauren Anteile aus der wässerigen Lösung gewinnt.

0053

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Akt.Z. J. 7073 IV b/22 f
Einger. 10.12.41

J./F. 1263

Krefeld-Uerdingen, den 9. Dezember 1941

BAG Target
3414 30/4.17

Verfahren zur Herstellung von Eisenoxydpigmenten.

Verdünnte, wässerige Eisensalzlösungen hydrolysieren bekanntlich weitgehend unter Bildung von Eisenhydroxyden und freier Säure. Diese Hydrolyse wurde jedoch bisher noch nicht zur Erzeugung von Eisenoxydpigmenten ausgenützt. Werden Abfalleisensalze, wie z.B. die in den Beizereien von Walzwerken anfallenden Beizlaugen durch Vorfluter abgeleitet, so hat die Hydrolyse die unerwünschte Folge, dass das Flußbett durch die aus dem Eisenchlorid bzw. -sulfat sich bildenden Eisenoxydhydrate verschlammt und das Wasser verunreinigt wird. Die dadurch insbesondere bei kleinen Vorflutern, bedingten Schäden können, wenn überhaupt, nur auf umständliche und kostspielige Weise vermieden werden.

Es wurde nun gefunden, dass man wertvolle Eisenoxydpigmente in überraschender Ausbeute erzeugen kann, wenn man Eisensalze, z.B. Eisenchloride oder -sulfate mit Wasser auf Konzentration unter 0,1 % verdünnt und das bei der hierdurch bewirkten Hydrolyse anfallende Produkt in an sich bekannter Weise trocknet und/oder glüht. Es hat sich gezeigt, dass bei Konzentration unter 0,1 % vorzugsweise 0,01-0,02 %, das Eisen weitestgehend als Oxydhydrat ausfällt. Der so erhaltene Niederschlag stellt nach dem Trocknen ein braunstichiges gelbes Pigment von grosser Farbstärke dar. Durch Glühen erhält man hieraus ein Rot reinen Farbtons und gleichfalls grosser Farbstärke.

Praktisch kann das erfindungsgemässe Verfahren z.B. derart ausgeführt werden, dass Abfallaugen der Beizereien oder andere verdünnte Eisensalzlösungen in grosse Klärteiche mit schwach geneigter Sohle kontinuierlich eingeleitet und mit Flusswasser auf die angegebene Konzentration verdünnt werden. Das Eisenoxydhydrat fällt flockig aus und setzt sich bei entsprechend langsamer Durchflussgeschwindigkeit, z.B. 3-5 m pro Stunde an der tiefsten Stelle ab, von wo es abgepumpt und in üblicher Weise aufgearbeitet wird.

10054

Es gelingt auf diese Art nicht nur die Abfallaugen in technisch einfacher Weise unschädlich zu machen und den Vorfluter eisenfrei und rein zu halten, sondern zusätzlich dabei auch noch wertvolle Eisenoxydpigmente zu gewinnen.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Eisenoxydpigmenten aus Eisensalzlösungen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Eisensalzlösungen mit Wasser auf Konzentrationen unter 0,1% verdünnt und den bei der hierdurch eintretenden Hydrolyse anfallenden Niederschlag in an sich bekannter Weise trocknet und/oder glüht.

)005

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

1264/J/Ke. Krefeld-Uerdingen, den 15.12.1941

Abt. Z.

BAG - Target

3414 304.17

Viskosimeter.

Es ist bekannt, die Viskosität von Flüssigkeiten in der Weise zu messen, dass man in einem mit der Flüssigkeit gefüllten Fallrohr eine Messkugel absinken lässt und die Fallzeit zwischen zwei Marken misst. Diese Messmethode, welche als die genaueste aller Viskositätsmessungen angesehen wird, hat jedoch für eine Reihe von Fällen gewisse Nachteile. So kann bei undurchsichtigen Flüssigkeiten die Fallkugel nicht oder nicht genau beobachtet werden. Falls bei erhöhter Temperatur gemessen werden soll, muss das Fallrohr in einem Thermostaten angeordnet werden, der mit durchsichtigen Wänden und durchsichtiger Badflüssigkeit ausgestattet ist. Dadurch ist eine gewisse Beschränkung in der Verwendung dieses Messverfahrens bedingt. Schliesslich ist man bei der Messung von Viskositäten unter höheren Drucken durch die begrenzte Festigkeit des Glasrohres beschränkt.

Alle diese Nachteile werden bei dem erfindungsgemässen Viskosimeter behoben. Es besteht im wesentlichen aus folgendem: In einem Rohr aus unmagnetisierbarem Material lässt man eine Kugel aus magnetisierbarem Material durch die Flüssigkeit, deren Viskosität gemessen werden soll, fallen. Anstelle der Abstandmarken des oben erwähnten bekannten Glasviskosimeters befinden sich zwei Elektromagnete mit Jochen, deren Enden zugespitzt sind. Der Abstand der Spitzpole der beiden Magnete ist somit die Messlänge im Fallrohr. Sobald die Kugel die Spitzpole eines der beiden Elektromagnete passiert, bewirkt sie eine Induktionsänderung in der zugehörigen Spule, die an einem Messinstrument direkt abgelesen werden kann. Durch die Ausführung der Pole in Spitzenform wird eine derartige Inhomogenität des Magnetfeldes erreicht, dass die an dem Messinstrument abgelesene Anzeigeänderung eine äusserst genaue Lagebestimmung der Kugel ermöglicht. Die beim Fallen der Kugel durch die Felder der Elektromagnete zweimal eintretende Stromänderung kann entweder direkt zur Betätigung eines Zeitmessers benutzt werden, oder man kann nach den Ausschlägen des Messinstrumentes eine Stoppuhr von Hand ein- bezw. ausschalten.

-2-

00056

Besonders zweckmässig ist es, die Spulen der beiden Elektromagneten in einer Brückenanordnung zu beiden Seiten eines Brückeneckpunktes zu schalten. Hierdurch wird erreicht, dass das Passieren der Fallkugel durch den ersten Elektromagneten einen entgegengesetzten Ausschlag ergibt gegenüber demjenigen, der sich beim Passieren des zweiten Magneten zeigt.

In der Zeichnung ist in den Abb.1 und 2 das erfindungsgemässe Viskosimeter im Auf- und Grundriss in vereinfachter Form dargestellt. Abb.3 bringt ein Schaltschema für die bevorzugte Brückenanordnung.

In den Abb.1 und 2 ist F das Fallrohr z.B. aus unmagnetisierbarem Chrom-Nickelstahl. In den Thermostaten T, der dieses Fallrohr umgibt, ragen zwei Joche J_1 und J_2 von Elektromagneten, deren Spulen Sp_1 und Sp_2 sich ausserhalb des Thermostaten befinden. Sie tragen je zwei Spitzpole S_1 und S_2, welche an der Stelle angeordnet sind, wo sonst das Glasfallrohr die Markierungen trägt. K ist die Fallkugel z.B. aus Carbonyleisen.

Die Spulen sind in eine Brücke eingeschaltet, deren Schaltung Abb.3 zeigt. Sp_1, Sp_2 sind die beiden zu messenden Spulen, Asp die entsprechende Ausgleichsspule und W_1 und W_2 die dazugehörigen Ausgleichswiderstände, Q eine Wechselstromquelle, Gl ein Gleichrichter und I das Messinstrument, z.B. ein Millivoltmeter.

An dem Messinstrument M erhält man einen Ausschlag nach der einen Richtung, wenn die Fallkugel K die Spitzpole S_1 des oberen Magneten passiert, sowie einen zweiten Ausschlag nach der anderen Richtung, wenn die unteren Spitzpole S_2 passiert werden, wodurch erkannt werden kann, welches der beiden Polspitzenpaare die Kugel passiert. Die Zeitdifferenz zwischen den beiden Ausschlägen wird gemessen und dient wie üblich als Mass für die Viskosität der Flüssigkeit.

Mit dem erfindungsgemässen Viskosimeter können sowohl die Viskositäten undurchsichtiger Flüssigkeiten bestimmt als auch Messungen bei höherer Temperatur und bei hohen Drucken durchgeführt werden.

Patentansprüche.

1. Viskosimeter bestehend im wesentlichen aus einem Fallrohr (F) aus unmagnetisierbarem Material, einer darin frei beweglichen Fallkugel (K) aus magnetisierbarem Material und zwei mit Spitzpolen (S_1, S_2) versehenen, am Fallrohr im Messabstand angeordneten Elektromagneten.

0057

2. Brückenschaltung für das Viskosimeter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Spulen (Sp_1, Sp_2) der beiden Elektromagneten zu beiden Seiten eines Brückeneckpunktes angeordnet sind.

10058

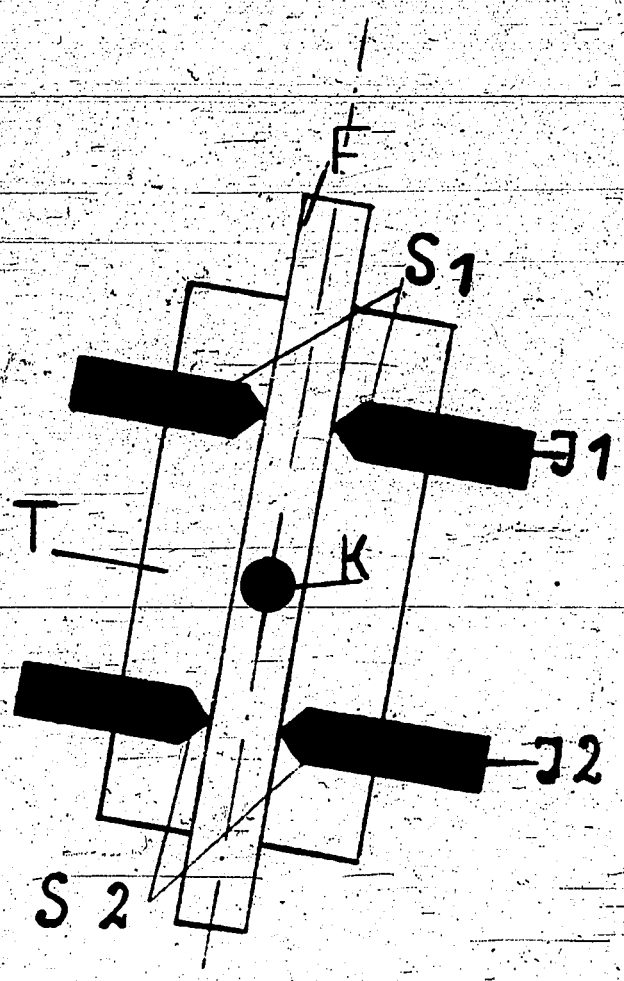


Abb. 1

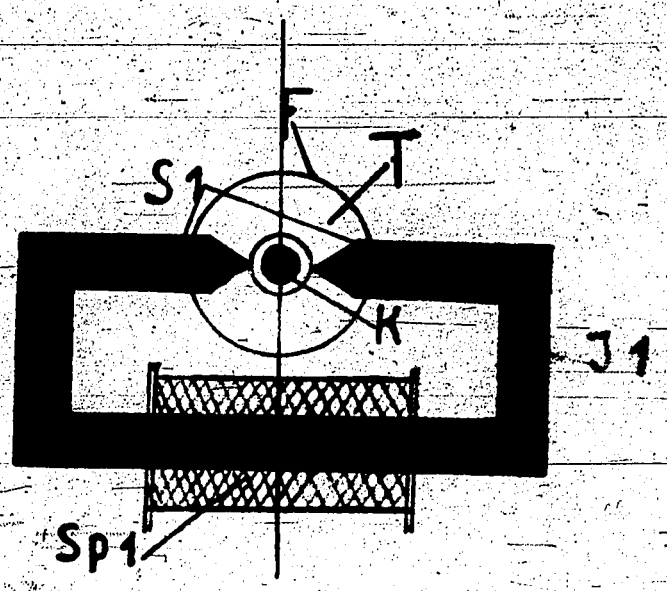


Abb. 2

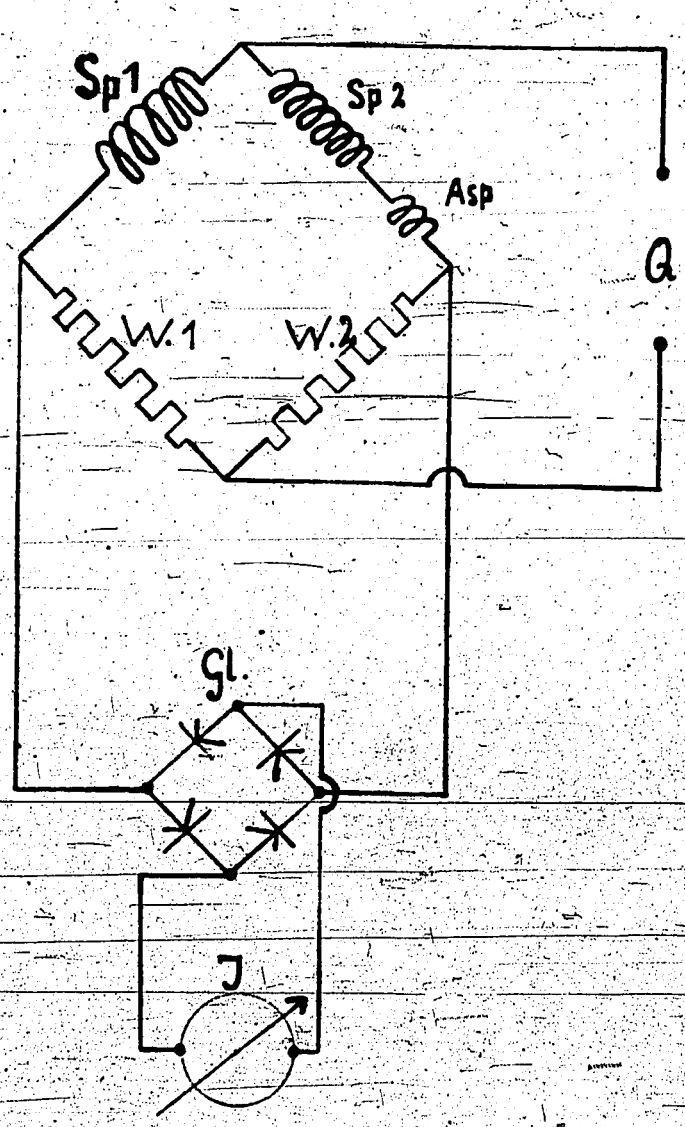


Abb. 3

00059

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Akt. Z. 7.71.174 IV d/12-
Einger. 19.12.41

J./F. 1265

Krefeld-Uerdingen, den 18.12.1941

BAG- Target
3414 30/4.17

Verfahren zur Herstellung von Poly-chloralkyl-aromaten.

Es ist bekannt, Poly-chloralkyl-aromaten, wie beispielsweise o- und p-Xylylenchlorid dadurch herzustellen, dass man die entsprechenden Fettaromaten, wie o- bezw. p-Xylol in der Seitenkette chloriert. Ferner kann man die Produkte durch Chlormethylierung, d.h. durch Einwirkung von Formaldehyd oder Formaldehyd abspaltenden Stoffen, wie beispielsweise Paraformaldehyd und Chlorwasserstoff, mit oder ohne Kondensationsmittel, auf die entsprechenden Aromaten oder niedriger chlormethylierten Produkte gewinnen. Bei der ersten Reaktion bilden sich aber immer auch eine Reihe unerwünschter Nebenprodukte, insbesondere Kernchlorierungsprodukte. Andererseits hemmt eine bereits im Kern vorhandene Chlormethylgruppe (auch bei der Poly-chlormethylierung von Kohlenwasserstoffen bildet sich zunächst die Mono-chlormethylverbindung) den Eintritt weiterer solcher Gruppen so stark, dass die Ausbeute an Poly-chlormethyl-derivaten meist gering ist.

Es wurde nun gefunden, dass man Poly-chloralkyl-aromaten sehr leicht darstellen kann, wenn man in solche fettaromatische Kohlenwasserstoffe, die um eine Methylgruppe ärmer sind, als die angestrebte Verbindung, zunächst durch Chlormethylierung eine Chlormethylgruppe einführt und hierauf in den erhaltenen Kondensationsprodukten die Seitenketten chloriert.

Die erste Reaktion, die Chlormethylierung, kann mit fettaromatischen Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise Toluol, o-, m-, p-Xylol, Äthylbenzol, Isopropylbenzol, Diisopropylbenzol, Methylnaphthalin, Isopropylnaphthalin, Tetrahydronaphthalin, Isopropyltetrahydronaphthalin usw. in bekannter Weise mit wässerigem Formaldehyd und Chlorwasserstoff ohne oder mit Kondensationsmitteln, wie Zinkchlorid, konzentrierter Schwefelsäure usw. oder aber mit Paraformaldehyd, Chlorwasserstoff und den genannten Kondensationsmitteln durchgeführt werden. Man kann auf diese Weise eine Chlormethylgruppe in den aromatischen Kern einführen, die in o- bezw. p-Stellung zu einem aliphatischen Rest eintritt.

0006

Die zweite Reaktion, die Chlorierung der Seitenkette, wird in an sich bekannter Weise, zweckmässig bei erhöhter Temperatur und ohne Katalysatoren, durchgeführt. Die Menge des zur Reaktion gebrachten Chlors richtet sich nach dem angestrebten Chlorierungsgrad, da selbstverständlich auf diese Weise auch Poly-chloralkylverbindungen hergestellt werden können.

Da das in der zuerst eingeführten Chlormethylgruppe vorhandene Chlor den Eintritt von Chlor in die anderen Substituenten begünstigt, wird bei dem erfindungsgemässen Verfahren die beim ersterwähnten bekannten Verfahren leicht eintretende Kernchlorierung weitestgehend vermieden. Da ferner keine bereits Chlormethylgruppen aufweisenden Verbindungen chlormethyliert zu werden brauchen, tritt auch der Nachteil des zweiten bekannten Verfahrens nicht ein.

Beispiel 1.

Toluol wird mit wässerigem Formaldehyd und Chlorwasserstoff bei 80-90° chlormethyliert. In 145 Gewichtsteile des so erhaltenen Gemisches von o- und p-Xylylchlorid werden bei 125-135° 750 Gewichtsteile Chlor eingeleitet. Das Reaktionsprodukt, ein hellgelbes Öl, wird langsam auf ca. +10° abgekühlt und der abgeschiedene Kristallbrei scharf abgesaugt. Man erhält auf diese Weise als Rückstand 630 Gewichtsteile p-Xylylenchlorid vom Schmelzpunkt 90-96°, das durch Umkristallisieren aus Petroläther weiter gereinigt werden kann.

Das Filtrat des Ansatzes, ein gelbes Öl, wird unter vermindertem Druck fraktioniert. Die bei 120-142°/23 mm anfallende Fraktion scheidet bei längerem Stehen bei 0° 260 Gewichtsteile o-Xylylenchlorid vom Schmelzpunkt 45-51° ab, das ebenfalls durch Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt werden kann.

Beispiel 2.

Äthylbenzol wird mit Hilfe von wässerigem Formaldehyd und Chlorwasserstoff bei 80-85° chlormethyliert. In 618,5 Gewichtsteilen des so erhaltenen Chlormethyl-äthylbenzols, das ein Gemisch der o- und p-Verbindung darstellt, werden bei 140-155° innerhalb 2 Stunden 300 Gewichtsteile Chlor eingeleitet. Das Reaktionsprodukt, ein gelbes Öl, liefert bei der Destillation bei 100-120°/4 mm ein farbloses Öl, das Chlormethyl-chloräthyl-benzol.

1006

Beispiel 3.

In 618,5 Gewichtsteile eines Chlormethyl-xylol-Gemisches vom Kp. 104-108°/14 mm wie es durch Chlormethylierung von Rohxylol mit wässerigem Formaldehyd und Chlorwasserstoff erhalten wird, werden bei 140-150° 300 Gewichtsteile Chlor eingeleitet. Das gelbe, ölige Reaktionsprodukt kann durch Hochvakuumdestillation gereinigt werden. Das Dichlormethyltoluol geht bei 110-130°/3 mm als farbloses Öl über.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Poly-chloralkyl-aromaten, dadurch gekennzeichnet, dass man in solche fettaromatische Kohlenwasserstoffe die eine Methylgruppe weniger aufweisen als die herzustellenden Poly-chloralkyl-Verbindungen, in an sich bekannter Weise eine Chlormethylgruppe einführt und hierauf in den erhaltenen Kondensationsprodukten die Seitenketten chloriert.

10062

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Akt.Z. I. 71 175 IVd/22i
Einger. 22. 12. 41
1266 Dr.W./F.

Krefeld-Uerdingen, den 20. Dezember 1941

BAG Target
3414 30/4.17

Kitte und Spachtelmassen.

Zusatz zu DRP ... ... , (Patentanmeldung I. 68 454 IVd/22 i)

Gegenstand des Patentes ... ... (I.68 454 IVd/22 i) sind Kitte und Spachtelmassen, die durch einen Gehalt an Kondensationsprodukten aus einem Isocyanat und einem freie Carboxylgruppen bezw. Hydroxylgruppen führenden Alkydharz sowie einem Füllmittel gekennzeichnet sind.

Es wurde nun gefunden, dass man in den Kitten und Spachtelmassen des vorerwähnten Patentes mit Vorteil die Kondensationsprodukte aus einem Isocyanat und Alkydharz durch hochmolekulare Kondensationsprodukte aus einem Isocyanat und einem anderen zur Reaktion mit Isocyanatgruppen befähigten organischen Stoff als einem Alkydharz ersetzen kann. So können z.B. anstelle der Kondensationsprodukte von Isocyanaten mit Alkydharzen der erwähnten Art Kondensationsprodukte von Isocyanaten mit Cellulose oder unvollständig veresterter oder verätherter Cellulose, wie beispielsweise Acetylcellulose, Nitrocellulose, Methylcellulose, Äthylcellulose und Benzylcellulose, ferner mit zur Umsetzung mit Isocyanat befähigten Polyvinylverbindungen, wie teilweise verseiftem Polyvinylacetat, verseiften Mischpolymerisaten aus Vinylchlorid und Vinylacetat oder Polyvinylalkohol, schliesslich Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und Phenolen oder Harnstoffen, verwendet werden. Als besonders wertvoll haben sich als Bestandteil der Kitte und Spachtelmassen dieser Erfindung Kondensationsprodukte von Isocyanaten mit solchen organischen Verbindungen erwiesen, die mindestens zwei zur Umsetzung mit Isocyanaten befähigte Reste enthalten.

Unter den zur Umsetzung mit den vorerwähnten organischen Verbindungen geeigneten Isocyanaten seien namentlich Diisocyanate der aliphatischen, hydroaromatischen und aromatischen Reihe, wie z.B. Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat, Octan-1,8-diisocyanat, Cyclohexyl-1,4-diisocyanat, Phenylen-1,4-diisocyanat, Toluylendiisocyanat, Chlor-m-phenylen-diisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-4,4'-diisocyanat, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-diisocyanat und Monoisocyanate, wie z.B. Butylisocyanat, Dodecylisocyanat, Phenylisocyanat, p-Nitrophenylisocyanat, p-Chlorphenylisocyanat und Naphthylisocyanat erwähnt

00063

Die Umsetzung zwischen den gekennzeichneten organischen Verbindungen und den Isocyanaten kann gegebenenfalls in geeigneten Lösungs- oder Dispersionsmitteln, namentlich auch in wässeriger Emulsion, durchgeführt werden.

In der Regel ist es besonders vorteilhaft, die Isocyanate mit den gekennzeichneten organischen Stoffen in Gegenwart der Füllstoffe erst am Verwendungsort zur Kondensation zu bringen.

Als Füllstoffe, die im Gemisch mit den genannten Kondensationsprodukten zu Kitten, wie Glaser- oder Fugenkitt, sowie Spachtelmassen verarbeitet werden können, seien insbesondere feingepulverte Kreide, Leichtspat oder Schwerspat, ferner Steinmehl, Holzmehl, Talkum und Schiefermehl genannt. Zur Erzielung des gewünschten Farbtons können Pigmentfarben, wie Eisenoxyd, Chromoxyd oder Lithopone, oder organische Pigmente zugefügt werden.

Dem Kitt bezw. der Spachtelmasse können je nach den gewünschten Eigenschaften noch Harze, wie Kolophonium und Kolophoniumglycerinester, Maleinsäureharze, Anonharze, Cumaronharze, schliesslich auch Weichmacher, wie Phthalsäureester, Adipinsäureester und Phosphorsäureester, zugefügt werden.

Die Kitte und Spachtelmassen dieser Erfindung zeichnen sich dadurch aus, dass sie Verkittungen bezw. Spachtelgründe von bemerkenswerter Festigkeit liefern und nach dem Abbinden eine hohe Beständigkeit gegen Wasser und sonstige Lösungsmittel zeigen.

Beispiel 1.

20 Gewichtsteile eines Füllmittels aus 95 % Schwerspat und 5% Litholechtscharlachrot werden mit 16-32 Gewichtsteilen einer Mischung aus 8% Dioxan und 20% Celluloseacetat mit einem Acetylgehalt von 53-54% und 4-8 Gewichtsteilen Hexan-1,6-diisocyanat angeteigt. Diese Mischung eignet sich z,B. zur Verkittung von Fugen in Strassendecken und ergibt eine Verkittung, die sich durch grosse Beständigkeit gegen Treibstoffe und Wasser auszeichnet. Die Masse kann auch mit Vorteil zur Herstellung von Markierungsstreifen auf Beton- und Asphaltstrassen verwendet werden.

0006

Beispiel 2.

40 Gewichtsteile einer 5-10%igen wässerigen Methylcelluloselösung werden mit 20 Gewichtsteilen des in Beispiel 1 beschriebenen Füllmittels innig vermischt. Diese Mischung ist unbegrenzt haltbar. Vor dem Verarbeiten werden in 60 Gewichtsteile dieser Paste 3 Gewichtsteile Hexan-1,6-diisocyanat eingerührt. Diese Masse eignet sich vorzüglich zum Verspachteln und Glätten unebener Flächen und ist nach einem Tage sehr fest und wasserbeständig.

Beispiel 3.

40 Gewichtsteile eines Füllmittels, das aus 95% Gips und 5 % eines organischen Farbpigmentes besteht und 15 Gewichtsteile eines Bindemittels aus 50 Gewichtsteilen eines Phenol-Formaldehyd-Kondensationsproduktes und 50 Gewichtsteile Dioxan werden gut gemischt und auf eine Beton- oder Holzfläche, die mit Toluylendiisocyanat als Härteflüssigkeit vorgestrichen wurde, aufgetragen.

Es entsteht nach kurzer Wärmebehandlung bei 50-100° ein Überzug, der sich durch grosse Wärme- und Lösungsmittelfestigkeit auszeichnet.

Beispiel 4.

30-40 Gewichtsteile eines Bindemittels, das aus 18 Gewichtsteilen eines teilweise verseiften Mischpolymerisates von 80% Vinylchlorid und 20% Vinylacetat mit einem Restacetylgehalt von 6,9%, 67 Gewichtsteilen Chloroform und 15 Gewichtsteilen Hexan-1,6-diisocanat besteht, und 40 Gewichtsteile des in Beispiel 1 beschriebenen Füllmittels werden innig gemischt. Man erhält einen Ziehspachtel, der schnell zu einer gut haftenden, harten und leicht schleifbaren Spachtelschicht erhärtet.

Patentanspruch.

Kitte und Spachtelmassen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an hochmolekularen Kondensationsprodukten aus Isocyanaten und anderen zur Reaktion mit Isocyanaten befähigte Reste enthaltenden organischen Verbindungen als Alkydharzen sowie einen Füllmittel.

0065

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

BAG Target

Akt.Z. J. 7. 199 IVc/39c 3414 30/4.17

Eingcr. 22.12.41

1267 DR.W./F. Krefeld-Uerdingen, den 20. Dezember 1941

Verfahren zur Herstellung von Fussboden- oder Wandbelägen.

Zusatz zu DRP ... ..., (Patentanmeldung I. 68 333 IVc/39 c)

Gegenstand des Patentes ... ... (I. 68 333 IVc/39 c) ist ein Verfahren zur Herstellung von Fussboden- oder Wandbelägen, nach dem Kondensationsprodukte von Isocyanaten mit freie Carboxyl- bezw. Hydroxylgruppen führenden Alkydharzen im Gemisch mit einem Füllmittel auf die zu belegenden Flächen aufgebracht werden.

Es wurde nun gefunden, dass man anstelle der Kondensationsprodukte aus Isocyanaten und Alkydharzen bei dem Verfahren des vorerwähnten Patentes mit Vorteil auch hochmolekulare Kondensationsprodukte aus Isocyanaten und anderen zur Reaktion mit Isocyanatgruppen befähigten organischen Stoffen als Alkydharzen verwenden kann. So können z.B. anstelle der Kondensationsprodukte von Isocyanaten mit Alkydharzen der erwähnten Art Kondensationsprodukte von Isocyanaten mit Cellulose oder unvollständig veresterter oder verätherter Cellulose, wie beispielsweise Acetylcellulose, Nitrocellulose, Methylcellulose, Äthylcellulose und Benzylcellulose, ferner mit zur Umsetzung mit Isocyanat befähigten Polyvinylverbindungen, wie teilweise verseiftem Polyvinylacetat, verseiften Mischpolymerisaten aus Vinylchlorid und Vinylacetat oder Polyvinylalkohol, schliesslich Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und Phenolen oder Harnstoffen bezw. Melamin, verwendet werden. Als besonders wertvolle Ausgangsstoffe für das Verfahren dieser Erfindung haben sich solche organische Verbindungen erwiesen, die mindestens zwei zur Umsetzung mit Isocyanaten befähigte Reste enthalten.

Unter den zur Herstellung der erwähnten hochmolekularen Kondensationsprodukte geeigneten Isocyanaten seien namentlich Diisocyanate, wie z.B. Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat, Octan-1,8-diisocyanat, Cyclohexyl-1,4-diisocyanat, Phenylen-1,4-diisocyanat, Toluylendiisocyanat, Chlor-m-phenylendiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-4,4'-diisocyanat, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-diisocyanat, ferner Monoisocyanate, wie z.B. Butylisocyanat, Dodecylisocyanat, Phenyl-

0066

isocyanat, p-Nitrophenylisocyanat, p-Chlorphenylisocyanat und Naphthylisocyanat erwähnt.

Die Umsetzung zwischen den gekennzeichneten organischen Verbindungen und den Isocyanaten kann gegebenenfalls in geeigneten Lösungs- oder Dispersionsmitteln durchgeführt werden.

Die hochmolekularen Kondensationsprodukte können sowohl als solche und in Form von Dispersionen oder Emulsionen, namentlich wässerigen Emulsionen, als auch, falls sie löslich sind, in Form von Lösungen mit dem Füllstoff vermischt werden.

In der Regel ist es besonders vorteilhaft, die Isocyanate mit den gekennzeichneten organischen Verbindungen in Gegenwart des Füllmittels auf der zu belegenden Fläche zur Kondensation zu bringen.

Als Füllmittel, die im Gemisch mit den genannten Kondensationsprodukten zu den Belägen dieser Erfindung verarbeitet werden können, seien z.B. Steinmehl, Talkum, Kreide, Asbestfasern, Sägemehl sowie Korkmehl erwähnt. Zur Erzielung des gewünschten Farbtons können Pigmentfarben, wie Eisenoxyd und Chromoxyd, zugesetzt werden.

Dem Bindemittel oder Füllmittel können je nach der gewünschten Eigenart der daraus herzustellenden Beläge noch Harze, wie Kolophonium, Kolophoniumglycerinester und dergl., ferner Weichmacher zugefügt werden.

Die nach dem Verfahren dieser Erfindung hergestellten Fussboden- oder Wandbeläge zeichnen sich durch bemerkenswerte Härte sowie besonders hohe Beständigkeit gegen Wasser und sonstige Lösungsmittel aus.

Beispiel 1.

150 Gewichtsteile eines Bindemittels, das aus einer Lösung von 8 Gewichtsteilen Methylcellulose in 92 Teilen Wasser besteht, werden mit 100 Gewichtsteilen eines aus 500 Gewichtsteilen Quarzmehl, 150 Gewichtsteilen Feinsand, 50 Gewichtsteilen Eisenoxydrot und 300 Gewichtsteilen Fichtengriess bestehenden Füllmittels sowie 20 Gewichtsteilen Hexan-1,6-diisocyanat innig vermischt. Die streichfähige Masse wird mit einer Kelle auf den Untergrund aufgetragen und erhärtet in einem Tage zu einer Belagmasse von bemerkenswerter Härte und Elastizität. Die Masse ist völlig beständig gegen Wasser sowie andere Lösungsmittel und besonders wärmebeständig.

0067

Beispiel 2.

100 Gewichtsteile eines aus 780 Gewichtsteilen Quarzmehl, 100 Gewichtsteilen Litholechtscharlachrot und 120 Gewichtsteilen Fichtengriess bestehenden Füllmittels werden mit 120 Gewichtsteilen einer 35%igen wässerigen Lösung von Polyvinylalkohol und 20 Gewichtsteilen Toluylendiisocyanat vermischt. Die so erhaltene Paste wird mit einer Kelle auf die zu belegende Wand aufgetragen. Nach einem halben Tag entsteht ein Belag mit Schaumstruktur, aber geschlossener Oberfläche, der wasser- und lösungsmittelfest ist. Die Masse zeichnet sich durch ihre wärme- und schallisolierenden Eigenschaften aus.

Beispiel 3.

Eine innige Mischung aus 100 Gewichtsteilen des in Beispiel 2 beschriebenen Füllmittels und 100 Gewichtsteilen eines Bindemittels, das durch Auflösen von 20 Gewichtsteilen eines teilweise verseiften Mischpolymerisates aus 80% Vinylchlorid und 20% Vinylacetat mit einem Restacetylgehalt von 8 % in 80 Gewichtsteilen Chloroform erhalten wurde, wird mit 20 Gewichtsteilen Hexan-1,6-diisocyanat gut verrührt und mit einer Kelle auf den zu belegenden Untergrund aufgebracht. Der Boden ist nach 1-2 Tagen erhärtet und zeichnet sich durch Wasser- und Wärmebeständigkeit aus.

Beispiel 4.

Eine innige Mischung aus 100 Gewichtsteilen des in Beispiel 2 beschriebenen Füllmittels und 100 Gewichtsteilen eines Bindemittels, das aus einer 20%igen Lösung von Acetylcellulose mit einem Acetylgehalt von 53-54% in Dioxan hergestellt wird, wird mit 20 Gewichtsteilen Hexan-1,6-diisocyanat gut verrührt und mit einer Kelle auf den zu belegenden Untergrund aufgetragen. Der Belag ist nach einiger Zeit ausgehärtet. Durch Wärmebehandlung bei 40° C. kann der Aushärtungsprozess auf 12 Stunden verkürzt werden. Die Belagmasse zeigt im wesentlichen die gleichen Eigenschaften wie der nach Beispiel 3 erhaltene Belag.

)0068

Beispiel 5.

100 Gewichtsteile des in Beispiel 1 beschriebenen Füllmittels werden mit 70 Gewichtsteilen einer 50%igen Lösung eines Phenol-Formaldehyd-Kondensationsproduktes in Aceton innig vermischt. Dann wird eine Mischung von 50 Gewichtsteilen Aceton und 10 Gewichtsteilen Hexan-1,6-diisocyanat oder Chlorphenylendiisocyanat eingerührt und sofort wie üblich verlegt. Die Masse erhärtet in kurzer Zeit zu einem festen Belag, der sich durch seine Unlöslichkeit und Wärmebeständigkeit auszeichnet.

Patentanspruch.

Weitere Ausbildung des Verfahrens des Patentes ...., (Patentanmeldung I. 68 333 IVc/39 c) zur Herstellung von Fussboden- oder Wandbelägen, dadurch gekennzeichnet, dass man hochmolekulare Kondensationsprodukte aus Isocyanaten und anderen zur Reaktion mit Isocyanaten befähigte Reste enthaltenden organischen Verbindungen als Alkydharzen, im Gemisch mit einem Füllmittel auf die zu belegenden Flächen aufbringt.

)0069

Reports on Oxo Process

1940-1941

BAG Target
3414 30/4.17

15

0070

Dr. OTTO AMBROS
I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

LUDWIGSHAFEN A. RH.,
Fernsprecher 6496

11. Oktober 43/44
16.10.

Herrn Professor Dr. Martin, Oberhausen-Holten
Herrn Dir.Dr. ter Meer, Frankfurt
Herrn Dir.Dr. von Staden, Leuna-Werke

In Anlage sende ich Ihnen einen Besprechungsbericht über die

Analytik der Oxo-Reaktion,

der Ihr Interesse finden wird.

Amann

BAG Target
3414 30/4.17

1007

I.G.FARBENINDUSTRIE AKT.GES.
HAUPTLABORATORIUM.

Ludwigshafen a/Rh., den 8.Okt.1941.
Dr.Hau/b.

BAG Target
3414 30/4.17

N i e d e r s c h r i f t

über die Sitzung über die Analytik der Oxo-Reaktion in Ludwigshafen a/Rh. am 15.September 1941.

Anwesend die Herren Drs.:

Ambros	Vorsitz
Roelen, Landgraf, Laube	Ruhrchemie
Blaser, Wolter, Hintermaier	Henkel
Eckhardt, Gemassmer, Wenzel, Herold	Leuna
Weiss, v.Reibnitz, G.Wietzel, A.Scheuermann, Leithe	Oppau
Christmann, Michael, Kuckertz, Schwen, Wurzschmitt, Kerckow, Schuster, Haussmann	Ludwigshafen

A m b r o s begrüsst die Herren der Ruhrchemie und der Firma Henkel, sowie die übrigen Anwesenden und umreisst einleitend die bei der Sitzung zu lösenden Aufgaben.

Die Oxo-Gesellschaft kauft Olefine von der Ruhrbenzin, gegebenenfalls von der Firma Hösch. Sie liefert an Henkel und I.G. die daraus hergestellten Oxo-Alkohole. Für diesen Umsatz muss eine praktische Grundlage, auf der sowohl die Abrechnung

-/-

90

10072

mit der Ruhrbenzin, wie mit den Abnehmern der Alkohole zu erfolgen habe, festgelegt werden.

Wenn für diese Bilanzierung verhältnismässig rohe Betriebsanalysen vorläufig auch genügen, so muss doch für die Weiterentwicklung des Oxo-Verfahrens ausserdem noch eine verfeinerte Analytik entwickelt werden, die gestattet, einen Einblick in den molekularen Aufbau der Olefine und der daraus gewonnenen Oxo-Alkohole zu geben. Die Aussprache beabsichtigt, die möglichen analytischen Methoden zu sammeln und einer Kritik zu unterwerfen mit dem Ziel, eine Standard-Analyse für die Probleme der Oxo-Reaktion festzulegen.

I.) A n a l y t i k d e r O l e f i n e .

W u r z s c h m i t t gab einen Überblick über die zur Verfügung stehenden analytischen Methoden, insbesondere die von der Ruhrchemie vorgeschlagene Jod-Rhodan-Zahl nach Kaufmann, deren Werte mit den als anlagerungsfähig erkannten Olefinen übereinstimmten, sowie die von Klein in Oppau entwickelte Jod-Brom-Zahlbestimmung nach dem Tieftemperaturverfahren, das die gesamten Olefine erfasst und sehr zufriedenstellende Werte liefert. Die von der Ruhrchemie verbesserte Kattwinkel-Methode liefert das gesamte Schwefelsäure-Phosphorsäurelösliche, von dem die sauerstoffhaltigen Verbindungen noch abzuziehen sind, um die Olefine zu erhalten. Hydroxylzahl, Säurezahl, Verseifungszahl, Carbonylzahl und Sauerstoffbestimmung können über diese Produkte Aufschluss geben. Die Molekulargrösse ist nach üblichen Methoden zu ermitteln, liefert aber nur Mittelwerte.

-/-

10073

Auf Grund dieser Methoden müsste eine zufriedenstellende Charakterisierung des Olefingehaltes möglich sein, gegebenenfalls nach Zerlegung der Öle in mehrere Fraktionen.
Die Bestimmung der Struktur der Olefine auf analytischem Wege ist zur Zeit noch nicht möglich.

R o e l e n schlug vor, bei der weiteren Besprechung zwei Fälle getrennt zu behandeln, und zwar

1.) Normalfall des Betriebes. Da mit gleichmässigen Lieferungen aus einer gleichbleibenden Fabrikation gerechnet werden kann, wäre es erwinscht, die Analysenzahl zur Entlastung des Betriebes nach Möglichkeit einzugrenzen. Festgestellt muss die Menge der Olefine werden, was anhand des Schwefelsäure-Phosphorsäurelöslichen des gegebenenfalls in Fraktionen zerlegten Produktes möglich ist, wenn man ein gleichbleibendes Verhältnis zu den sauerstoffhaltigen Verbindungen voraussetzt.

2.) Sonderfälle der weiteren Versuchsreihe. Hier würden verschiedenartige Produkte unter verschiedenen Bedingungen zur Umsetzung kommen, wodurch eine eingehende Analyse notwendig erscheint.

A m b r o s wies darauf hin, dass die Gleichmässigkeit des von der Ruhrbenzin durch Rohrleitung gelieferten Kohlenwasserstoffgemisches dadurch gefördert wird, dass dieses zunächst in einen Vorratstank gelangt. Eine Durchschnittsprobe hiervon kann ohne grössere Beanspruchung des Betriebes auch einer eingehenderen Untersuchung unterzogen werden.

R o e l e n weist darauf hin, dass von Ruhrbenzin zwei Produkte geliefert werden und zwar von 180 - 250° und von 250 - 310° siedend. Dazu kämen von Hösch evtl. weitere Mengen, also insgesamt vier Produkte.

W u r z s c h m i t t fasst zusammen, dass demnach die Olefingehaltsbestimmung kaum mehr Schwierigkeiten bieten dürfe. Die Jod-Rhodan-Zahl-Methode liefere den Wert der anlagerungsfähigen Olefine. Wie während der Diskussion von den Herren der Ruhrchemie mitgeteilt wurde, sind andere Olefine in den

-/-

1007

Kohlenwasserstoffen der Ruhrbenzin nicht enthalten. Er schlägt daher die Jod-Bromzahl-Bestimmungsmethode nach Klein bei -60° in methanolischer Lösung zur Bestimmung des Olefingehaltes vor, die durch eine Bestimmung des Molekulargewichtes ergänzt werden muss. Zur Betriebskontrolle erscheint die Butyrometer-Kattwinkel-Methode geeignet, wenn die sauerstoffhaltigen Verbindungen entsprechend berücksichtigt werden, was durch eine Bestimmung des Gesamtsauerstoffs erfolgen kann. Es wurde beschlossen, die Oppauer Methode und die Butyrometer-Kattwinkel-Methode zwischen den drei Firmen auszutauschen.

Die Lieferung der Rohstoffe, seien sie von Ruhrbenzin oder von Hösch, soll in der Weise abgerechnet werden, dass die Oxo-Gesellschaft mit der Differenzmenge von Eingang des Rohproduktes minus Ausgang der paraffinischen Fraktionen belastet wird. Als Bewertung gilt für die in der Oxo-Gesellschaft verbleibenden Mengen zur Zeit der Satz von 38 Pfg./kg bei einem Rohprodukt, das im Durchschnitt ca. 40 % Olefine enthalten soll.

Sodann wurden die Wünsche erörtert, die die Oxo-Gesellschaft an die Ruhrbenzin hinsichtlich der Zusammensetzung der Olefine zu richten habe. In erster Linie sind möglichst hochprozentige Olefine erwünscht, um die Kapazität der Anlage möglichst auszunutzen.

B l a s e r macht darauf aufmerksam, dass auch die Verteilung der Olefine auf die einzelnen Fraktionen nicht dem Idealfall entspräche und dass eine Erhöhung des Olefingehaltes gerade in den höhersiedenden Fraktionen sehr erwünscht wäre. Auf die Frage von R o e l e n , ob zur Erreichung dieses Zieles gewisse Anteile des Olefinanfalles mit den Kohlenstoffzahlen C_{11}-C_{12} nicht der Oxoreaktion zu unterwerfen seien, erklärt B l a s e r , dass diese Möglichkeit in der jetzigen Zeit nicht diskutiert zu werden braucht.

A m b r o s stimmt zu und stellt fest, dass bei der derzeitigen Rohstofflage wohl alles verwertet werden kann. Er sei daher mit den Herren von Henkel darüber einig, dass die gesamte zu erwartende Fabrikation der Oxo-Gesellschaft abgenommen werden könne.

-/-

0075

R o e l e n glaubt zusagen zu können, dass die Ruhrbenzin eine Verpflichtung zu gleichmässiger Lieferung übernehmen werde, sodass zumindesten eine Verschlechterung gegenüber den bisherigen Versuchsergebnissen nicht zu befürchten sei. Die Auswirkungen kleiner Änderungen bei der später laufenden Grossfabrikation müssten laufend überprüft werden, um die Ruhrbenzin in der gewünschten Richtung zu lenken. Stärkere Verschiebungen erscheinen bei Benutzung der vorhandenen Anlage nicht möglich, wohl aber bei Erstellung einer Neuanlage, in der dann die bisher gesammelten Erfahrungen berücksichtigt werden könnten.

A m b r o s schlägt unter Zustimmung der Anwesenden vor, dass im Anschluss an das Protokoll ein Methodenaustausch stattfinden soll und die Prüfmethoden anhand von Testwaren von den einzelnen Werken nachgeprüft werden sollen.

II.) A n a l y t i k d e r A l k o h o l e .

A m b r o s tritt hierauf in die Besprechung der Analytik der von der Oxo-Gesellschaft zu liefernden Alkohole ein. Die Oxo-Gesellschaft wird vier Fraktionen von Alkoholen herstellen. Es erscheint zweckmässig, dass diese vier Fraktionen auch getrennt verkauft werden, damit sie von den Abnehmern für verschiedene Zwecke eingesetzt werden können. Es muss nun ermittelt werden, in welcher Weise die Berechnung der Alkohole erfolgen soll.

R o e l e n schlägt vor, die Gewichtsmenge des gewissen Gütevorschriften genügenden Gesamtproduktes der Berechnung zu Grunde zu legen ohne den [illegible] in jedem Falle zu berücksichtigen. Die Reinheit der Alkohole ist leicht durch Hydroxylzahlbestimmung zu kontrollieren, da die Molekulargewichte bekannt oder doch leicht zu ermitteln seien. Die Löslichkeit in Schwefelsäure-Phosphorsäure nach Kattwinkel ist gleichfalls zur Kontrolle der Reinheit der Alkohole geeignet. Durch Bestimmung von Dichte und Brechungsindex ist die Gleichmässigkeit der Lieferungen der Alkohole zu kontrollieren.

-/-

0078

A m b r o s stellt nach Aussprache fest, dass diesem Vorschlag von allen Beteiligten zugestimmt werde und danach die Gewichtsmenge gelieferten Alkohols unter Berücksichtigung gewisser Gütevorschriften der Berechnung zu Grunde gelegt werden soll.

R o e l e n sagt zu, bei stärkeren Abweichungen von diesen Gütevorschriften, die Alkohole gegebenenfalls einer nochmaligen Destillation zu unterwerfen, Bei der Besprechung der Güteanforderungen wird insbesondere auf einen geringen Gehalt an Paraffinkohlenwasserstoffen Wert gelegt, dessen zulässige Höhe jedoch noch nicht festgelegt werden kann. Hierzu müssen erst Untersuchungen an, der endgültigen Fabrikation entsprechenden Proben vorgenommen werden. Möglichst vollständig muss das Dicköl aus den Produkten entfernt sein, das beim Verkrausen nicht mit den Wasserdämpfen flüchtig geht, und daher stark stören kann. Als Kennzeichen für das Dicköl ist infolge seines Gehaltes an Estern die Verseifungszahl anzusehen, die daher möglichst niedrig sein muss. Es wird vorgeschlagen, die Butyrometer zur Erhöhung der Ablesegenauigkeit abzuändern oder mit grösseren Einwaagen zu arbeiten, um auch geringe Gehalte an Nichtalkoholen feststellen zu können. Ausserdem sollte der Aldehydgehalt der Alkohole durch Carbonylzahlbestimmung festgestellt werden. Es wurde beschlossen, auch die hierfür benötigten Methoden auszutauschen und anhand von Testmaterial nachzuprüfen.

R o e l e n sagt zu, hierzu folgende Produkte zum Austausch zu bringen:

1.) Olefin mit 11 - 12 Kohlenstoffatomen.
2.) Olefin mit 17 Kohlenstoffatomen.
3.) Die aus 1) erhaltenen Alkohole mit 12-13 Kohlenstoffatomen.
4.) Die aus 2) erhaltenen C_{18}-Alkohole.

Es sollen je 5 kg zur Versendung kommen; von dem C_{18}-Alkohol vorerst nur 3 kg.

-/-

0007

Empfänger sind:
1.) Leuna, Analytische Abteilung, z.Hd.von Herrn Dr. Herold.
2.) Ludwigshafen, Unters.Labor., z.Hd.von Herrn Dr.Wurzschmitt.
3.) Oppau, Dr. Wietzel.
4.) Böhme-Fettchemie-G.m.b.H., Chemnitz, z.Hd.v.Herrn Dr.Burgdorf.
5.) Henkel & Cie., Düsseldorf, z.Hd.v.Herrn Dr.Blaser.

III.) K o n s t i t u t i o n u n d A n w e n d u n g s t e c h n i k .

A m b r o s erörterte hierauf die Probleme, welche sich hinsichtlich der Eigenschaften der Produkte und ihrer Konstitution ergeben. Er stellte fest, dass es für die weitere Entwicklung der Oxo-Reaktion von Bedeutung sein würde, die Beziehungen zwischen Konstitution und Eigenschaften der Produkte möglichst zu klären, um auch hier eine zielbewusste weitere Arbeit zu ermöglichen. Da vorerst die Konstitutionsermittlung noch erhebliche Schwierigkeiten bereitet, erscheint es zweckmässig, die eingetretenen Fortschritte in der Produktion und ihre Überwachung durch Anstellung laufender Wasch- und anderer Tests zu überprüfen und über diese in einen Erfahrungsaustausch einzutreten.

S c h w e n gibt eine Schilderung der Ludwigshafener Methoden. An Hand von Vergleichstafeln wird die Übersichtlichkeit der Ergebnisse nach den Ludwigshafener Netz-, Wasch- und Schaumprüfungen dargelegt, ihre Abhängigkeit von der Kettenlänge der Oxosulfonate aufgezeigt und Vergleiche mit entsprechenden Alkoholsulfonaten gezogen. An Hand dieser Prüfungsbedingungen ist es daher ohne weiteres möglich, die Gleichförmigkeit einer Fabrikation an Hand der Eigenschaften der Produkte laufend zu verfolgen. Da von Henkel kein Wäschereifachmann zugegen war, wurde vereinbart, dass die anwendungstechnischen Prüfmethoden gelegentlich der nächsten Zusammenkunft der Anwendungstechniker von Henkel und I.G. besprochen und festgelegt werden.

B l a s e r führt aus, dass die Oxosulfonate etwa die gleichen Eigenschaften besitzen, wie die Fettalkoholsulfonate und dass sich hierbei auch die Alkohole aus Krack- und Primärprodukten ziemlich gleichartig verhielten. Das beste Waschvermögen besitzen nach den Untersuchungen von Henkel die Alkohole von C_{14}-C_{15}, sodass es erwünscht wäre, die Hauptmenge der Alkohole in dieser Grössenordnung zu erhalten. Das Netzvermögen der Oxoalkohol-Sulfonate ist durchweg besser als das der Fettalkoholsulfonate. Ein sehr wichtiges Moment in der -/-

00078

technischen Beurteilung der Produkte ist die Pulverqualität. Hierbei ist das plastische Verhalten von Bedeutung, das von Henkel auf Grund einer empirischen Methode durch Fallenlassen einer leicht gepressten Tablette bestimmt würde. 1,4 g des Krausepulvers würden mit 5 kg eine Minute belastet, die Höhe der Tablette ergäbe schon einen Hinweis auf das plastische Verhalten. Diese Tablette würde so oft durch ein 1 m langes Rohr fallengelassen, bis die Hälfte zertrümmert sei. Fewa wäre bei dreimaligem Durchfall zur Hälfte zertrümmert, während schlechtere Produkte selbst nach 100-maligem Fall noch nicht zur Hälfte zertrümmert wären. Das plastische Verhalten der Oxoalkoholsulfonate ist leider ungünstiger als das der Fettalkoholsulfonate und zwar in den C_{16} - C_{17} - Fraktionen stärker als bei den C_{12} - C_{13} - Alkoholen. Während die natürlichen Alkohole ohne Rücksicht auf die Sulfonierungsart gute Werte ergeben, müsse man bei den Oxoalkoholen die Sulfonierungsmethode besonders sorgfältig auswählen. Das plastische Verhalten bei Oxoalkoholsulfonaten aus Krackolefinen ist günstiger als das von Produkten aus Primärolefinen. Nach den Befunden von Henkel ist der Schmelzpunkt der Alkohole oder Alkoholgemische sehr charakteristisch für die Pulverqualität der Sulfonate. Henkel hat beispielsweise einen C_{16}-Oxoalkohol der Ruhrchemie aus Primärolefin fraktioniert und die Schmelzpunkte und die Pulverqualitäten der Fraktionen miteinander verglichen.

Kp. 1,3 mm	Fp.	Pulverqualität
135 - 136	14,5	völlig unbefriedigend
136 - 138	19,5	unbefriedigend
138 - 139	24,5	befriedigend
139 - 145	37,5	sehr gut.

Ein ähnliches Verhalten im Schmelzpunkt zeigten auch die aus den Alkoholen hergestellten Fettsäuren nach Abtrennung der kleinen Anteile Kohlenwasserstoff, sodass dieses Ergebnis nicht oder nicht nur auf die Anreicherung der Kohlenwasserstoffe in den ersten Fraktionen zurückgeführt werden kann.

Die Aussprache ergab, dass der Schmelzpunkt als Charakteristikum sehr geeignet erscheint, da überdies normale Fettalkohole untereinander in der höheren Reihe kaum mehr eine Depression

-/-

0079

ergeben, wie G e m a s s m e r feststellt, und die niederen Schmelzpunkte daher auf den Gehalt an verzweigten Alkoholen hindeuten würden.

L e i t h e schlägt vor, vielleicht auch Mischschmelzpunkte mit den entsprechenden Normalalkoholen zur Untersuchung mit heranzuziehen.

W u r z s c h m i t t hält die Bestimmung vom Erstarrungspunkt bis zu -60° für durchführbar. Es wurde daher beschlossen, den Erstarrungspunkt der Alkohole zur Prüfung der Gleichförmigkeit der Fabrikation heranzuziehen.

A m b r o s schlägt Prüfung der Pastenware vor, um den Einfluss der Trocknung auszuschalten. Henkel will seine Sulfierungsmethode bekanntgeben, da von anderer Seite auf die Bildung der Alkylchloride als Nebenprodukte hingewiesen wurde. Hinsichtlich des Geruches lassen sich in Bezug auf die Fettsäuren schon jetzt Beziehungen zwischen Konstitution und Eigenschaften feststellen. Während unverzweigte Fettsäuren geruchlich nicht stören, sind die Fettsäuren aus verzweigten Kohlenwasserstoffen mit bis etwa 12 Kohlenstoffatomen geruchlich sehr unangenehm.

B l a s e r teilt mit, dass die Beurteilung des Geruches der mit Seifen aus Oxofettsäuren gewaschenen Haut sehr unterschiedlich wäre: einige bezeichnen den Geruch als einwandfrei, andere als unerträglich, während die geruchliche Beurteilung von Seifen aus Paraffin-Oxydationsfettsäuren einheitlicher ist. Bei den Alkoholsulfonaten haben sich diese Erscheinungen nicht gezeigt, sie werden allgemein als einwandfrei empfunden.

IV.) K o n s t i t u t i o n u n d S y n t h e s e.

Der Grund zur Verzweigung der Oxoalkohole und Oxofettsäure ist auf Grund der eingehenden Aussprache in folgenden Ursachen zu erblicken:

-/-

)008(

1.) Verzweigtheit der Synthesekohlenwasserstoffe.
2.) Lage der Doppelbindung im Olefin.
3.) Verlauf der Oxo-Reaktion.

1.)

Zur Frage der V e r z w e i g t h e i t d e r S y n - t h e s e k o h l e n w a s s e r s t o f f e machte R o e l e n nähere Ausführungen. Auf Grund der Untersuchungen in Mülheim an Produkten der Fischer-Tropsch-Synthese sind die Benzine nur wenig verzweigt, was auch aus ihrem Klopfwert hervorgeht. Bei den Dieselölen ist der Gehalt an Verzweigten etwas höher und kann bis zu 2/3 betragen. Der Verzweigungsgrad ist bei allen Isomeren gering, d.h. es kommen nur Methyl- und Äthylreste als Substituenten vor. Eine kompaktere Verzweigung tritt nicht auf. Der Mengenanteil an verzweigten Kohlenwasserstoffen ist abhängig von der Fahrweise der Synthese. Es liegen Ansätze dafür vor, dass es gelingen könne, den Anteil an verzweigten Olefinen zu vermindern,, was vielleicht bei Errichtung einer Neuanlage berücksichtigt werden könne. Bei Verwendung von Eisenkatalysatoren ist nach Ansicht von H e r o l d die Neigung zur Bildung von verzweigten Ketten etwas grösser. Auch die Verwendung von Druck führt zu stärker verzweigten Produkten. R o e l e n hat zumindesten bei der Benzinfraktion diesen Einfluss nicht beobachten können, der in der Oktanzahl leicht hätte festgestellt werden müssen. L e i t h e berichtet über die in Oppau ausgearbeiteten Methoden zum Nachweis der Isoparaffine. Die Olefine wurden nach Hydrierung der abgeänderten Schaarschmidt-Methode unterworfen (Antimonpentachlorid). Olefine und Paraffine des Syntheseöles zeigen gleichen Verzweigungsgrad. Antimonpentachlorid nimmt nur die Isoparaffine mit tertiärem Kohlenstoff heraus, etwa vorhandene quartäre Kohlenstoffverbindungen müssen am Schmelzpunkt erkannt werden. Der Gehalt an Isoparaffinen bei den Fischer-Tropsch-Produkten ist danach gering. Weiter konnte auch nicht festgestellt werden, dass mit dem Molekulargewicht der Verzweigungsgrad steigt. Bei der Besprechung der Ergebnisse weist

-/-

1008

Scheuermann auf die vorzüglichen Erfolge der Nachprüfung der Methode von Leithé an Gemischen bekannter Zusammensetzung hin. Die Angaben über die Durchführung der Reaktion und die hier interessierenden Versuchsergebnisse sollen ausgetauscht werden.

2.)

Zur Frage der Lage der Doppelbindung im Olefin verweist Roelen auf Arbeiten von Koch und Mitarbeiter, die in den Benzinfraktionen Doppelbindungen nur in 2-, 3- oder 4-Stellung ermitteln konnten. Das nicht näher bekannte Verteilungsverhältnis zwischen diesen Olefinen lässt vielleicht einen Schluss auf die Lage der Doppelbindung in den Dieselölolefinen zu. Es wird angenommen, dass die Doppelbindung zunächst endständig auftritt, da sie durch Kettenabbruch bei der Methylenpolymerisation gebildet wird, was der heutigen Theorie über die Fischer-Tropsch-Synthese entspricht. Sofern bei den Synthese-Bedingungen und der weiteren Behandlung keine Verschiebung der Doppelbindung auftritt, ist daher mit einem Vorliegen vorwiegend endständiger Doppelbindungen zu rechnen.

Landgraf erwähnt, dass bei der Destillation jede Möglichkeit zur Verschiebung der Doppelbindung vermieden würde. Gemassmer macht darauf aufmerksam, dass auch die Destillation bei der Ruhrbenzin überwacht werden müsse. Herold erscheint es unwahrscheinlich, dass bei der von der Ruhrbenzin angewandten Pipe-Still-Destillation eine Gefährdung der Lage der Doppelbindung möglich ist.
Die Bestimmung der Lage der Doppelbindung kann nach Roelen durch Abscheidung der Olefine über die Quecksilber-Acetatmethode und Vergleich mit synthetischen Olefinen durchgeführt werden. Die Aussprache ergibt Bedenken hinsichtlich der Identität der regenerierten Olefine. Oxydationsreaktionen erscheinen für die Konstitutionsermittlung zweckmässiger. Permanganat liefert brauchbare Ergebnisse. Besonders einfach gestaltete sich die Ozonisierung, wenn man, wie Herold berichtet, die Oxydation der Ozonide mit Silberoxyd in alkalischer Lösung vornimmt. Bei dem allgemeinen Interesse für diese Arbeitsweise wird Herold gebeten, diese Methode auszutauschen.

-/-

00082

Nach den bisherigen Befunden scheinen in den Syntheseolefinen der Ruhrchemie vorwiegend endständige Olefine vorzuliegen, die die Doppelbindung zum Teil auch in 2.3 oder 3.4 tragen können, jedoch nur wenig mittelständiges Olefin enthalten. Die Olefine lassen sich nach R o e l e n durch Isomerisation in mittelständige Olefine überführen. Nach Angabe von B l a s e r haben Oxoalkohol-Sulfonate aus Olefin-Gemischen, die aus mittelständigen sek. Alkoholen durch Wasserabspaltung mittels Phosphorsäure gewonnen wurden, ungünstigere plastische Eigenschaften als Oxoalkohol-Sulfonate aus Primär-Olefinen.

H e r o l d weist darauf hin, dass es bei einer Verschiebung der Doppelbindung zur Ausbildung statistischer Gleichgewichte zwischen den einzelnen isomeren Olefinen kommen könne.

3.)

Der V e r l a u f d e r O x o r e a k t i o n ist im Falle des Propylens von der Ruhrchemie untersucht worden und liefert, wie R o e l e n mitteilt, etwa 50 % α- und 50 % β-Addition. L e i t h e hat die Produkte der Oxoreaktion untersucht und schätzt bei den höheren Olefinen 40 % β- und 60 % α-Addition.

Henkel hat definierte Olefine nach der Tiffeneau-Methode hergestellt aus Dodecylbromid und Allylbromid. Das erhaltene Pentadecen hat bei der Oxosynthese keinen Cetylalkohol vom richtigen Schmelzpunkt geliefert, trotz Versuchen der Zerlegung. Die Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen, jedoch scheint die β-Addition bevorzugt. B l a s e r wird die Ergebnisse nach Abschluss der Untersuchung mitteilen.

R o e l e n berichtet, dass ein stufenweiser Aufbau höherer Alkohole versucht worden sei durch Wasserabspaltung aus Oxoalkoholen und neuerliche Oxierung. Diese Versuche sind ziemlich bald zum Stillstand gekommen, was auf eine bevorzugte Bildung von verzweigten Olefinen schliessen liesse. H e r o l d macht darauf aufmerksam, dass die Art der Wasserabspaltung hierbei ausschlaggebend gewesen sein müsse und hält nur die Esterspaltung für einigermassen einwandfrei. Sauere Katalysatoren, wie Phosphorsäure, führen

-/-

0081

auch nach dem Befund von Ludwigshafen zu einer stärkeren Verschiebung der Doppelbindung. Eine Entscheidung auf dem von R o e l e n eingeschlagenen Wege erscheint auf Grund der Aussprache nicht möglich, da auch eine reine β-Addition stets zu noch anlagerungsfähigen Methylengruppen führen müsse. Olefine, die überhaupt nicht mit Kohlenoxyd und Wasserstoff umsetzbar sind, sind nur diejenigen, die die Doppelbindung zwischen zwei tertiären Kohlenstoffatomen besitzen und auch der Hydrierung widerstehen, worauf M i c h a e l hinweist. Doppelbindungen, die nur einseitig an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden sind, vermögen noch Anlagerung am sekundären oder primären Kohlenstoff zu ergeben. Substituierte Olefine der niederen Reihe, wie z.B. Vinylchlorid, verhalten sich ungünstig. Nach Mitteilung von L a n d g r a f wird Salzsäure abgespalten. S c h u s t e r konnte keinerlei Reaktion beobachten. Ob es möglich sein wird, die Anlagerungsrichtung bei der Oxierungsreaktion zu beeinflussen, kann auf Grund der vorliegenden Ergebnisse noch nicht beurteilt werden.

V.) F a b r i k a t i o n s f r a g e n .

Anschliessend berichtet L a n d g r a f über den Bauzustand der Oxoanlage, die Mitte nächsten Jahres in Betrieb genommen werden solle, sofern keine besonderen Zwischenfälle mehr eintreten. Die Reaktionsrohre können nur in Raten geliefert werden, da andere Aufträge noch vorgezogen werden müssen. Auch die Olefinlieferung zu diesem Datum ist sichergestellt, wobei auch Hösch sich an den Lieferungen beteiligen wird, wie R o e l e n mitteilt. Das als Nebenprodukt anfallende Dicköl wird in einer Menge von etwa 5 - 8 % erwartet. Für seine Destillation ist gesorgt, falls ein Verwendungszweck hierfür gefunden werden sollte. H e r o l d schlägt vor, es im Nichtverwendungsfalle als Paraffingatsch an die Ruhrbenzin zurückzugeben, die unter allen Umständen dafür Verwendung haben würde.

-/-

0084

B l a s e r weist darauf hin, dass es sehr erwünscht wäre, grössere Proben der endgültigen Fabrikationsware möglichst bald in die Hand zu bekommen, um über Einzelheiten der Fabrikation klar werden zu können.

A m b r o s fasst mit einem Dank an die Teilnehmer das Ergebnis der Besprechung dahin zusammen, dass es gelungen sei, die Abrechnung zwischen Ruhrbenzin, Oxo-Gesellschaft und deren Abnehmern sehr einfach zu gestalten und dass die in der Aussprache mitgeteilten Methoden auch eine wissenschaftliche Überwachung und Weiterbildung der Olefinsynthese und der Oxoreaktion ermöglichen würden. Die neuen sowie die anzuwendenden Untersuchungsmethoden sollen von den einzelnen Werken möglichst bald nach Übersendung des Protokolls der Sitzung zum Austausch gelangen.

Hauptmann

10085

DR. OTTO AMBROS
MITGLIED DES VORSTANDES
DER I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

LUDWIGSHAFEN A. RH.,
Fernsprecher 6490

11. Juli 1941/Si

14.7.

Herrn Professor Dr. Martin
Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen - Holten

Sehr geehrter Herr Professor Martin!

Ich komme zurück auf unsere kürzliche Unterredung über das Arbeitsgebiet der Verwertungsgesellschaft. Heute erhalte ich ein Schreiben des Reichsamts für Wirtschaftsausbau, das mir eine Bilanz über den Anfall der Vorlauffettsäuren gibt, und in dem es dann folgendermaßen heißt:

Es ergibt sich daraus die Folgerung, daß rund 4000 to Fettsäure-Alkohole geschaffen werden müssen, wenn der bisher vorgesehene Ausbau des Weichmachergebietes durchgeführt werden soll. In der am 7.7. mit Ihnen geführten Besprechung wurde die Frage angeschnitten, ob diese Alkohole nicht aus dem Oxo-Verfahren entnommen werden können, und zwar mit der Maßgabe, daß um diesen Anteil rund der Ausbau des Oxo-Verfahrens erweitert wird, d.h. anstelle der bisher vorgesehenen 10 000 to insgesamt 15 000 to Oxo-Alkohole hergestellt werden. Sie sagten Prüfung dieser Angelegenheit zu. Ich bitte, mir möglichst bald Ihre Stellungnahme zu dem ganzen Fragenkreis zu übermitteln.

Im Auftrage: gez. Eckell

Nun weiß Herr Dr. Eckell die genaueren Zusammenhänge zwischen Verwertungsgesellschaft und Oxo-Gesellschaft nicht, wenn er vorschlägt, daß das Oxo-Verfahren um 5000 to Oxo-Alkohole erweitert werden soll. Für die Herstellung sind nicht die höheren Alkohole interessant, welche umgekehrt im Waschmittelgebiet wichtig sind, sondern gerade die mit der Oxo-Reaktion anfallende Fraktion von C_4-C_{10}.

Ich erinnere mich Ihrer Ausführungen, daß andererseits die dieser Fraktion zu Grunde liegenden Olefine sehr wichtig sind für die Verbesserung der Benzin-Fraktion. Es ist deshalb jetzt eine sehr vordringliche Entscheidung, ob die Ruhrbenzin soviel Olefine der Kettenlänge C_4-C_{10} der Verwertungsgesellschaft liefern kann, um daraus dann die vom Reichsamt geforderten 4000 to Fettsäure-Alkohole über die Oxo-Reaktion zu schaffen.

./.

00086

Weiterhin bitte ich Sie, die kalkulatorischen Unterlagen zu sammeln, unter Berücksichtigung der speziellen Bewertung der C_4-C_{10}-Olefine in der Benzin-Synthese.

Ich wäre Ihnen dankbar, wenn Sie die Frage bald beantworten könnten.

Ich verbleibe mit besten Grüßen

Ihr

ges. Dr. O. Ambros

Ø: Herrn Dir. Dr. ter Meer, Ffm
Herrn Dir. Dr. Reppe, Lu
Herrn Dr. Bülow, Lu

0087

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Zwischenprodukten-Gruppe

Herrn Dir.Dr.Reppe
" Dr.Bülow
" Dr.Schnell
" Dr.Heintzeler.

Dr.A./Wi. 26.April 1941.

Vor einigen Tagen traf ich Herrn Prof. Martin, der im Sinne der Verwertungsgesellschaft die Frage an mich richtete, wie wir die Propylen-Verarbeitung weiterhin beurteilen würden. Ich sagte ihm, dass ein Einsatz von Propylen zu einem Preis von RM -.30, wie er wohl auf Grund der Ergebnisse der Fischer-Synthese berechtigt ist, zu Gestehpreisen des Acetons führt, welche zu hoch liegen. Gerade neuere Synthesen (ich dachte an das Oppauer Verfahren) führen zu bedeutend niedrigeren Gestehpreisen. Um aber trotzdem aus Propylen etwas zu machen, schlüge ich vor, dort die Oxo-Synthese anzuwenden und damit zum Butyraldehyd (n-und iso) zu kommen. Der Butyraldehyd hat als solcher Bedeutung z.B. für die Synthese von Trimethylolpropan oder in seiner reduzierten Form als Lösungsmittel. Es schiene mir selbst bei Einsatz von RM -.30 /kg Propylen dieser Weg reizvoller zu sein. Herr Prof.Martin will dafür 3 - 5 000 t Propylen gegebenenfalls freimachen.

Ich bitte die angeschriebenen Herren nach ihrem Sektor diese Gedanken zu prüfen, vor allem Herrn Dir.Dr.Reppe um eine Stellungnahme von der technischen Seite aus.

Dabei sagte mir Herr Prof.Martin weiterhin, dass Herr Prof.Natta ihn in folgender Angelegenheit anschrieb: Natta will zusammen mit Bombrini Parodi Delfino, Italien mit der Oxo-Reaktion Propionaldehyd machen und weiterhin mit Formaldehyd zu Trimethylol-Äthan kommen, als einer Grundlage für inländische Sprengstoff-industrie. Herr Prof.Natta machte nun den Vorschlag, einfach in Italien eine Versuchs-Anlage mit Hilfe der Ruhrchemie und vor allem der J.G. zu errichten und über Lizensfragen später zu verhandeln. Ich warnte Herrn Prof.Martin auf Grund meiner italienischen Er-

./.

5100 20M-4110
P/0267

Durchschlag

00088

G. FARBENINDUSTRIE

fahrungen, indem ich darauf hinwies, dass

1.) eine Versuchsanlage viel schneller unter deutschen Verhältnissen zu errichten ist

2.) bei einem solchen Vertragsgang die Lizenzfrage sicher/sehr unerfreulich geregelt wird.

Herr Prof.Martin schloss sich diesem Gedanken an und liess daraufhin das in Anlage beigegebene Telegramm los.

gez. Ambros

Anlage.

5100-20M-4110
P/0267

Durchschlag

00089

A b s c h r i f t

24.4.1941

23.4.1941

T e l e g r a m m Nr. 197

Dott. Franco L a y o l o

M i l a n o

Via Gesù 14

Erbitten Besuch Ingenieur Bombrini 10. Mai auf einige Tage zur Besprechung der Versuche und eventueller vertraglicher Vereinbarung stop Italienische Versuchsanlage wird voraussichtlich schlecht geeignet sein d shalb wird grössere Anlage sofort bei uns eingerichtet stop Wir sind deshalb bald imstande Ihnen Vorschläge für eine produzierende Anlage zu machen stop Erbitten Personaldaten des Ingenieurs der uns besuchen wird zwecks behördlicher Genehmigung

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT
gez. Unterschrift

00090

I. G. Ludwigshafen
Hauptlaboratorium

Tag 14.XI.40 Blatt – Ri.

Bericht über den Besuch bei der Ruhrchemie A.G. in Holten am 11. und 12. November 1940 der Herren Dr. SCHUSTER und Dr. HAUSSMANN.

Betr.: Oxoverfahren.

1.) Ausgangsmaterial.
2.) Extraktions- oder Destillationsverfahren.
3.) Destillation und Auswahl der Destillationsstreifen.
4.) Durchführung der Oxoreaktion und der Hydrierung.
5.) Planung der Apparaturen für die Grossanlage.
6.) Aufarbeitung der Produkte. Einzeldestillation der Alkohole.
7.) Personalbedarf für die Anlage.
8.) Erweiterung der Olefinbasis durch Aldolkondensation.
9.) Analytische Untersuchung.
10.) Verschiedene Bemerkungen.

1.) Ausgangsmaterial.

Bei den Besprechungen und bei dem uns später vorgeführten Versuch stellte es sich heraus, dass Primärgasöl zur Zeit offenbar erst in sehr kleinen Mengen verfügbar ist. Durch die Übersendung des Oxoproduktes aus dem Primärgasöl an Ludwigshafen ist die weitere Bearbeitung dieses Öles unter Auffraktionierung in Holten zunächst unmöglich geworden. Diese Versuche sollen ungehend nachgeholt werden, damit das Oxofraktionierverfahren an dem später zur Verfügung stehenden Ausgangsmaterial ausgearbeitet werden kann. Hierbei wurde wegen eines gewissen Säuregehaltes des Primärgasöles von den Herren der Ruhrchemie nötigenfalls eine vorhergehende Laugewaschung vorgeschlagen, um das Auftreten von Kobaltseifen im Endprodukt zu vermeiden. Bei der Besichtigung der FISCHER-Anlage konnte man von etwaigen Vorarbeiten für die in Aussicht genommene Umstellung auf die neue Fahrweise noch nichts bemerken. Zur Zeit steht nur das Krackprodukt zur Verfügung, wie es zur Herstellung von Schmierölen in Holten verwendet wird.

- /. -

BIBA-2M-387

00091

2.) Extraktions- oder Destillationsverfahren.

Als unmittelbar dringend wurde bevorzugt die Frage erörtert, welches Verfahren für die zu erstellende Anlage gewählt werden soll. Bei dem Destillationsverfahren treten gewisse Verluste durch Verschleppen von Oxoalkoholen in die Paraffinfraktion ein, ferner durch OH-Verlust infolge von Wasserabspaltung und durch den Verbleib der Primäralkohole des Dieselöles in den Paraffinfraktionen. Diese Verluste werden besonders schwerwiegend bei den höheren Alkoholen oberhalb C_{17}. Es wurde festgestellt, dass die bisher vorliegenden Erfahrungen über das Extraktions- verfahren es vorläufig noch nicht gestatten, eine grössere Anlage nach diesem Verfahren zu planen, dass dagegen über das Destillationsverfahren immerhin genügend praktische Erfahrungen vorliegen, die eine Planung ermöglichen würden, sodass dieses Verfahren, trotz eines gewissen Materialverlustes den Vorzug geben werden sollte. Es wurde von uns darauf hingewiesen, dass bei stark alkoholhaltigen Primärgasölen, wie sie aus der Eisenkatalyse auch in Holten voraussichtlich gewonnen werden, eine vorhergehende Wasserabspaltung zweckmässig sein könnte. Es wurde hier sowohl auf thermische und katalytische, wie auf unser Phosphorsäureverfahren hingewiesen, wobei wir vorsprachen, bei uns entsprechende Versuche durchzuführen. Für die Gewinnung der Alkohole mit 18 und mehr C-Atomen ist das Destillationsverfahren allein anwendbar, sodass es evtl. nach einer weiteren Durcharbeitung für die Gewinnung dieser Alkohole mit dem Destillationsverfahren eingesetzt werden müsste.

3.) Destillation und Auswahl der Destillationsstreifen.

Die Mitteilung von Herrn Prof. MARTIN, dass man das Dieselöl bei seiner Gewinnung sofort in drei geeignete Fraktionen zerlegen könnte, ist nicht zutreffend. Die Sachbearbeiter waren übereinstimmend der Ansicht, dass das Rohprimärgasöl mindestens in 4 Siedestreifen zerlegt werden muss und zwar

- / -

00092

Frkt.:	C-Atomzahl:		% Anteil
I	$C_{11} - C_{12}$	$Kp._{20} = 70 - 110°$	43,5
II	$C_{13} - C_{14}$	$Kp._{20} = 100 - 140°$	26,1
III	$C_{15} - C_{16}$	$Kp._{5} = 100 - 140°$	21,7
IV	C_{17}	$Kp._{5} = 140 - 160°$	8,7

Die Herren sind der Ansicht, dass die Siedegrenzen der Isomeren mit gleicher C-Atomzahl innerhalb der oben angegebenen Bereiche liegen. Bisher wurde nur Krackolefin destilliert, sodass etwaige Schwierigkeiten durch gleichzeitige Anwesenheit von Alkoholen, Säuren u.s.w. bei der Destillation noch nicht beurteilt werden können. Die Destillation wird augenblicklich in einer JANTZEN-Ketten-Kolonne durchgeführt; die Blasengrösse ist etwa 100 Ltr., die Höhe der Kolonne 6 m.

4.) Durchführung der Oxo-Reaktion und der Hydrierung.

Die Durchführung der Oxo-Reaktion und der Hydrierung wurde uns an einem in unserer Gegenwart gefahrenen Versuch vorgeführt, dabei wurde als Ausgangsmaterial Crackolefin mit einem Olefingehalt von 48 % verwendet, da Primärgasöl nicht in ausreichender Menge zur Verfügung stand. Der Katalysator wurde mit einem Teil des Oles in einer Farbmühle vermahlen. Die Katalysatormenge betrug 6 kg auf 60 kg eingesetztes Öl. Der Katalysatorbrei wurde unter Durchmischung mit dem restlichen Öl in den drucklosen Ofen durch eine Zahnradpumpe eingedrückt. Der Ofen besteht aus einem Hochdruckstahlrohr von 8 m Länge und 140 mm Durchmesser, das mit einem aufgeschweissten Druckwassermantel versehen ist. Von aussen war dieser Druckwassermantel mit Gasbrennern in verschiedenen Höhen heizbar. Der Druckwassermantel ist teilweise gefüllt und dient zur Aufnahme der Reaktionswärme, die durch plötzliche Entlastung des auftretenden Wasserdampfdruckes sehr schnell abge-

- / -

1084-2-A-367

00093

führt werden kann. Das umzusetzende Öl befand sich nach dem Eindrücken in den auf 130° vorgeheizten Ofen bei einer Temperatur von 103°. Nun wurde zunächst Wassergas aufgepresst, bis zu einem Druck von 150 Atm. und dann ein Wassergaskreislauf eingeschaltet, der das Wassergas durch die am Boden befindlichen Düsen in das Reaktionsgut unter Aufwirbelung des Kontaktes hineinpresste und oben aus dem Gasraum wieder entnahm. Die Regelung der Reaktion erfolgte durch Steuerung der Menge des von unten eingedrückten Wassergases, das bei richtiger Temperatur vollständig umgesetzt wurde. Durch gleichzeitiges Laufenlassen des Kompressors wurde der Druck oberhalb der Flüssigkeitsschicht konstant gehalten. Die Gasaufnahme setzte rasch ein, die Temperatur stieg auf etwa 127°. 75 % der für die Umsetzung notwendigen Gasmenge wurden im Verlauf von etwa 3/4 Stunden aufgenommen. Dann wurde zur Beschleunigung der Endphase der Reaktion auf 130° aufgeheizt und im Verlauf von weiteren 45 Minuten die restliche Gasmenge zur Reaktion gebracht. Es trat gegen Ende der Reaktion bei zeitweiser Abschaltung des Kompressors eine deutliche Abflachung der Druckschreiberkurve auf.

Hierauf wurde entspannt und der Ofeninhalt unter möglichst geringem Überdruck zur Schonung der Ventile in den 2. daneben stehenden Ofen gedrückt. Dieser war auf 170° vorgeheizt; die Konstruktion ist die gleiche wie vorher beschrieben. Beim Überdrücken trat ein deutlicher Carbonylgeruch auf. Die Hydrierung verlief bei 170-180° im Verlaufe von etwa 2 Stunden, wobei allerdings ein Pumpenschaden an der Membrankreislaufpumpe zu berücksichtigen ist. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wurde entspannt und der Ofeninhalt unter geringem Überdruck durch Filterkerzen aus Porzellanmasse filtriert. Das Filtrat war klar, die Filtration verlief rasch und ohne Störung. Der in den Filterkerzen zurückgebliebene Katalysator kann ohne weiteres wieder für weitere Ansätze verwendet werden. Trotz der ständigen Beaufsichtigung der Öfen durch eine ganze Anzahl von Leuten gelang es nicht, die Oxo-Stufe in der beabsichtigten Zeit unter einer 1/2 Stunde zustande zu bringen, da zwischendurch die Temperatur erheblich abgesunken war.

- / -

00094

Herr Dr. ROELEN ordnete noch in unserer Anwesenheit die Anbringung einer automatischen Temperaturregelung unter Verwendung von Dampf als Heizmittel an.

Sowohl von dem Ausgangsmaterial als auch von dem Endprodukt wurden uns Proben mit gegeben. Der gesamte Austrag soll ausserdem an uns gesandt werden.

5.) Planung der Apparatur für eine Grossanlage.

Unter Zugrundelegung der in den einzelnen Fraktionen anfallenden Mengen des Primärgasöles und unter Berücksichtigung der bisherigen experimentellen Ergebnisse der Herren der Ruhrchemie an dem vorgeführten Ofentyp, kamen wir bei einer überschlägigen Berechnung zu einer Anlage von je 9 Öfen zu einem Kubikmeter für die Oxo-Stufe und für die Hydrierung, da die Herren der Ruhrchemie auf einen gleichartigen Ofentyp für alle Fraktionen Wert legten. Hierbei waren je 4 Öfen für die 1. Fraktion, je 2 für die 2. und 3. und je 1 Oxo- und Hydrierofen für die 4. Fraktion notwendig.

Da die Wärmetönung der Oxoreaktion uns mit etwa 35 Kcal pro Mol diejenige der Hydrierung mit etwa 25 Kcal pro Mol angegeben wurde, ist es unter allen Umständen notwendig, bei einer Vergrösserung der Öfen für eine entsprechende Vergrösserung der Kühlfläche Sorge zu tragen. Obgleich zunächst die Vorlegung von Vorschlägen für die Konstruktion des grösseren Ofentyps in Aussicht gestellt worden war, ergab sich bei näherer Erörterung doch, dass in dieser Richtung keinerlei Vorarbeiten vorliegen. Herr Dr. ROELEN führte lediglich an einer Handskizze aus, dass man die Kühlfläche der Öfen durch Einziehen von senkrecht stehenden Siederöhren, die wie bei den Syntheseöfen an einen Dampfkessel angeschlossen waren, entsprechend zu vergrössern beabsichtige. Welchen Einfluss derartige Siederöhren auf die Aufwirbelung des Katalysators haben werden, lässt sich allerdings noch nicht beurteilen.

Bei dieser Arbeitsweise muss die Hydrierung mit dem gleichen

- / -

1004-BM-387

00095

Katalysator vor sich gehen werden, wie die Co-Reaktion, da ein Teil des Kobalts als Carbonyl in Lösung geht und sich erst bei der Hydrierung wieder auf dem Katalysator ausscheidet. Zur Hydrierung beabsichtigt man die Oefen der Einfachheit halber genau den gleichen Ofentyp unter entsprechender Erhöhung des Dampfdruckes in den Kühlröhren zu verwenden.

6.) Reindestillation der Alkohole.

Die Reindestillation der Alkohole bereitet bei den niederen Alkoholen bis C_{15} keine Schwierigkeiten und ist bisher in einer Raschig-Ring-Kolonne bei 20 mm Vakuum durchgeführt worden. Eine kleinere Menge, etwa 2-3%, der Alkohole verbleiben in der Kohlenwasserstoff-Fraktion auch bei Verwendung von Crackolefin. Die Alkohole von C_{16} - C_{18} müssen bei 5 mm Vakuum destilliert werden, der letztere unter zusätzlicher Anwendung von Wasserdampf. Die Siedepunktsunterschiede zwischen Kohlenwasserstoff und Alkohol nehmen mit steigendem Molekulargewicht laufend ab, sodass für die letzten 3 Alkohole eine besonders gut wirksame Kolonne vorgesehen werden müsste. Die Abstände der Siedepunkte der höchsten Kohlenwasserstoffe der einzelnen Fraktionen von den niedrigsten daraus gebildeten Alkoholen betragen etwa

I.	C_{11} - C_{12}	30°
II.	C_{13} - C_{14}	25°
III.	C_{15} - C_{16}	20°
IV.	C_{17}	15°.

7.) Voraussichtlicher Personalbedarf.

Für die Destillation der Kohlenwasserstoffe in die 4 Fraktionen werden etwa 9 Mann und 3 Schichtführer benötigt, in der Oxo- und Hydrierungsstufe pro Ofen und Schicht je 1 Mann, das macht pro Schicht 18 Mann = 54 Mann und 3 Schichtführer. Ausserdem sind für die Bedienung der Kontaktmühlen und Filtrationseinrichtungen pro Schicht noch 2 Mann erforderlich = 6 Mann. Für die Einzel-

- / -

1934-214-357

00096

destillation der Alkohole in 4 getrennten Destillationsanlagen werden nochmals pro Destillationsanlage eine Schicht benötigt = 12 Mann. Mit dem notwendigen Hilfs- und Ersatzpersonal (etwa 13 Mann) käme man auf etwa 100 Mann Bedienungspersonal. Diese relativ hohe Zahl liesse sich vermutlich bei Anwendung eines kontinuierlichen Verfahrens erheblich senken, jedoch liegen bisher Ergebnisse die für eine Planung verwendet werden könnten, noch nicht vor, es sei denn, dass in Leuna nach einem derartigen Verfahren gearbeitet würde. Wie wir in Holten hörten, beabsichtigt Leuna Mitte Januar eine Versuchsanlage mit 15 Moto Produktion in Betrieb zu nehmen und hat zu diesem Zweck von der Ruhrchemie die Lieferung von einigen hundert Tonnen Crackolefin erbeten und zugesagt bekommen.

8.) Erweiterung der Olefinbasis durch Aldol-Kondensation.

Wie die Herren der Ruhrchemie uns mitteilten, bereitet es gar keine Schwierigkeiten, in der Benzinfraktion zu relativ hohen Olefingehalten zu kommen. Es wäre daher ausserordentlich wertvoll wenn man die daraus gewonnenen Aldehyde durch Aldol-Kondensation und Hydrierung in Alkohole überführen könnte, die als Basis für Waschmittel geeignet wären. Die ursprüngliche Auffassung von Herrn Prof. MARTIN, dass hier Oxyalkohole gebildet würden, trifft anscheinend nicht zu, denn nach Angabe der Bearbeiter weisen die erhaltenen Produkte nur die Hälfte der berechneten Hydroxylzahl auf. Man zeigte uns einige Flaschen der auf diesem Wege hergestellten Produkte, die allerdings chemisch nicht genau definiert zu sein schienen. Die in Holten aus diesen Produkten hergestellten Sulfonate waren schmierige Pasten, die in Wasser nur sehr trüb löslich waren, und ein schlechtes Schaumvermögen aufwiesen. Entweder sind daher in grösserer Menge unsulfierte Bestandteile in ihnen enthalten, oder aber ist die Kondensation über eine einfache Dimerisierung hinausgegangen. Eine Probe eines derartigen Produktes wurde uns mitgegeben, die wir hier näher untersuchen werden.

- / -

3284-254-367

00097

Von Herrn Dr. ROELEN wurde noch darauf hingewiesen, dass ein Raum in seinem Laboratorium für die weitere Ausarbeitung des Aldolgebietes zur Zeit eingerichtet werde. Von diesem Raum waren im wesentlichen nur die 4 Wände vorhanden. Wir hatten den Eindruck, dass es sich lediglich um eine demonstrative Sicherung des Arbeitsgebietes handele. Die Übersendung der Aldehyde wurde uns zwar in Aussicht gestellt, aber darauf verwiesen, dass diese Arbeiten zweckmässig an der Stelle durchgeführt würden, an der die Aldehyde hergestellt werden, da diese eine sehr labile Verbindung darstelle. Wir stellten fest, dass auch in Lu ganz ähnliche Arbeiten im Gange seien und namentlich die Verwendung der Benzinfraktion als Ausgangsmaterial schon seit einiger Zeit in die Wege geleitet sei.

9.) Analytische Untersuchung.

Hinsichtlich der analytischen Untersuchung der Ausgangsstoffe und der Endprodukte haben die Herren der Ruhrchemie ihre im Juli geäusserte Ansicht weitgehend geändert und halten jetzt gleichfalls eine eingehendere Untersuchung der Produkte für notwendig. Insbesondere begnügen sie sich nicht mehr mit der blossen Bestimmung nach Kattwinkel, sondern ergänzen diese in eine elegante Form gebrachte Methode durch eine zweite Bestimmung nach einer Hydrierung der Olefine und nehmen nunmehr als Olefin die Differenz zwischen diesen beiden Bestimmungen an. Ausserdem werden eine Reihe von chemischen Konstanten bestimmt, wofür ein besonderes Schema, das uns übergeben wurde, ausgearbeitet vorliegt. Die Frage nach einer Einschränkung der notwendigen Bestimmungen soll an Hand dieses Schemas später besprochen werden.

10.) Allgemeine Bemerkungen.

Die Herren der Ruhrchemie ersuchten uns, ihnen für ihre Zwecke aus Reinalkohol eine grössere Menge Sulfonat gegebenenfalls im Lohn herzustellen, wozu wir uns gerne bereit erklärten, da es sich nur um etwa 20 kg Oxoalkohol handelt, die sulfoniert werden sollen.

- / -

00098

Zum Waschen der Hände wurde uns ein Stück Seife aus Oxoprodukt zur Verfügung gestellt, dessen Schaum- und Waschwirkung befriedigend war, das aber ein recht unangenehmen Nachgeruch hinterliess. Herr Prof. MARTIN versuchte gesprächsweise Angaben über einen Vergleich der Ausbeuten zwischen Paraffinoxydation- und Oxosynthese an gekrackten Paraffinen zu erhalten, die wir im Hinblick auf unsere unvollständigen Kenntnissen auf diesem Gebiet nicht zur Verfügung stellen konnten.

Über die Oxydation der Oxoalkohole bzw. Aldehyde zu den Carbonsäuren wurden uns keine neuen Mitteilungen gemacht und darauf hingewiesen, dass man auch Reichsstellen gegenüber in dieser Beziehung vorläufig noch durchaus zurückhaltend sei. Lediglich die Oxydation von ganz hochmolekularen Oxoalkoholen mit Chromsäure wurde gestreift unter Hinweis darauf, dass hier die Abtrennung der paraffinischen Anteile noch ausserordentlich schwierig wäre.

Diese Produkte könnten aber als Emulgiermittel für Bohnerwachse, Salbengrundlagen und Bohröle dienen, wobei wir auf unsere ähnlichen Versuche unter Verwendung von Schwefelsäureestern aus Rohprodukten der FISCHER- sowie der Oxo-Synthese verwiesen.

Um uns eine mögliche Vereinfachung der Bedienung bei der diskontinuierlichen Arbeitsweise vorzuführen, wurde uns an dem Bedienungsstand der Toluolversuchsanlage ein Schablonen-Verfahren vorgeführt, während in der Kohleabsorptionsanlage eine vollautomatische Steuerung gezeigt wurde. Ob sich allerdings das Oxoverfahren später einmal derartig schematisch durchführen lassen wird, wäre noch festzustellen.

Schliesslich erwähnte Prof. MARTIN noch die Möglichkeit einer Herstellung von Aldehyd durch Einwirkung von Metallcarbonylen auf Olefin bei Gegenwart von Wasserstoff, hauptsächlich im Hinblick auf die Möglichkeit einer Patentumgehung. Wir erwähnten, dass die Reaktionsfähigkeit der Carbonyle bei uns eingehend untersucht worden sei, wir aber nähere Angaben hierüber einer Aussprache des Herrn Prof. MARTIN mit Herrn Dir. Dr. AMBROS oder mit Herrn Dir. Dr. REPPE überlassen möchten.

- / -

I. G. Ludwigshafen
Hauptlaboratorium

z.Z. 14.XI.40 Bl. 10.

Zusammenfassung.

Das wesentliche Ergebnis des Besuchs in Holten war die Feststellung, dass die Olefine auf der Primärgasölbasis vorerst nur in sehr kleiner Menge zur Verfügung stehen, und dass Vorbereitungen für eine technische Herstellung der Olefine noch nicht zu sehen sind. Das Oxo-Verfahren entspricht nach einem in unserer Gegenwart durchgeführten Versuch den Angaben der Ruhrchemie, für die technische Ausführung sind u.E. aber noch erhebliche Vorarbeiten zu leisten. Für die geplante Anlage ist das Fraktionierverfahren zunächst in Aussicht zu nehmen, da über das Extraktionsverfahren praktischen noch keine ausreichenden Erfahrungen vorliegen.

L. Brüggemann Jaeschke

1084-BM-567

00100

DR. OTTO AMBROS
I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

LUDWIGSHAFEN A. RH.,
Fernsprecher 6496

4. November 1940

Herrn Dir.Dr.ter Meer,Ffm.
Herrn Dir.Dr.Bütefisch,Leuna,
Herrn Dir.Dr.v.Knieriem,Lu.
Herrn Dir.Dr.Ambros,Lu.
Herrn Dr.Heintzeler,Lu.
Herrn Dr.Ringer,Op.

Herrn

Professor Dr. M a r t i n ,
Ruhrchemie Aktiengesellschaft,

Oberhausen - Holten /Rhld.

Sehr geehrter Herr Professor!

Im Anschluss an das Schreiben unseres Büro Sparte I an Sie vom 30.10.1940, mit dem Ihnen der Wortlaut des Kabels der Chemnyco übermittelt wurde, möchte ich Ihnen noch kurz meine Einstellung zu der Frage der Weitergabe Ihres Memorandums an die General Aniline Works mitteilen. Dabei darf ich vorausschicken, dass wir eine Sicherstellung von Patenten nur dann für unangreifbar halten, wenn es sich um einen ernstgemeinten, definitiven Verkauf handelt und wenn ausserdem das betreffende Patent sich in den Rahmen der bisherigen Interessen des Erwerbers zwanglos einordnet. Die letztere Voraussetzung wäre bei einem Erwerb der Oxo-Patente durch die GAW nicht gegeben, da das Oxo-Verfahren im Rahmen der bisherigen Betätigung der GAW ein vollständiges Novum bedeuten würde. Wir können uns deshalb auch nicht vorstellen, dass die GAW für den Erwerb Ihrer Patente im Augenblick irgendwie eine befriedigende Cash-Zahlung leisten würden. Den Weg einer Sicherstellung Ihrer Patente durch die GAW halten wir demnach - so bedauerlich dies ist - für aussichtslos, und haben deshalb bei der telefonischen Übermittlung des Kabels an Sie den letzten Absatz von vornherein weggelassen.

Ich brauche nicht zu betonen, dass ich es mit Ihnen lebhaft bedaure, dass wir bis jetzt noch keinen Weg für die Unterbringung Ihrer Patente gefunden haben. Sollten wir doch noch auf eine Möglichkeit stossen, so werde ich mich gerne mit Ihnen in Verbindung setzen. Zunächst warte ich nunmehr Ihre Entscheidung ab, ob Sie der Standard weitere Angaben übermitteln möchten, und bin mit verbindlichen Grüssen und

H e i l H i t l e r !
Ihr

gez. Ambros

0010

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Zwischenprodukten-Gruppe

Empfänger	Unsere Zeichen	Tag	Blatt
Betrifft: Herrn Dr. Ter Meer	Dr.A/St.	24.10.40	1

Zur Situation auf dem O x o - Gebiet.

Nachdem im Juni d.J. die Vertragsverhandlungen über den A u f b a u d e r V e r w e r t u n g s g e s e l l s c h a f t und der Oxogesellschaft abgeschlossen ~~sind~~ wurde, bestanden bei uns noch verschiedene Hemmungen, die Unterschrift zu vollziehen, die vor allem die Fragen

1) der Basis (Olefinbeschaffung)
2) der direkten Sulfierung oder Sulfierung der Oxo-Alkohole

betrafen. Wir benutzten die folgenden Monate bis Anfang Oktober, uns in diesen Punkten Klarheit zu verschaffen, was vor allem dann durch den Besuch von Prof. Martin am 4. und 5. Oktober und die nun noch nachfolgenden Versuchsarbeiten des Hauptlabors Ludwigshafen erfolgte.

Nach den Angaben der Ruhrchemie gelingt es, das Fischer-Verfahren so zu modifizieren, daß ca. 30 % des anfallenden Produktes eine geeignete Dieselölfraktion mit etwa 40 % Olefingehalt darstellen. Nach Prof. Martin soll unabhängig von unseren Plänen der Oxogesellschaft im Sommer 1941 die Ruhrbenzin A.G. Holten auf die oben gekennzeichnete Fahrweise umgestellt werden, wodurch ein Anfall von 6 - 8000 to Olefinen in der Kettenlänge von C_{10} - C_{20} gewährleistet ist. Diese Menge reicht aus für den Bau einer ersten Fabrikation, deren Investierungssumme wohl bei 6 Mio RM liegen wird.

In Wettbewerb mit dem eigentlichen Oxo-Verfahren steht die direkte Sulfierung der Olefine nach der Arbeitsweise, über die wir mit der Bataaf'schen P.M. verhandelt haben. Bei der Verarbeitung von Kohlenwasserstoffen mit etwa 40 % Olefingehalt zeigte sich ~~dabei~~, daß die Ausbeuten bei der direkten Sulfierung durch Bildung von Nebenprodukten unbefriedigend sind und damit der auf lange Sicht sicher billigere Weg vorläufig dem Oxo-Verfahren unterlegen ist.

./.

0102

Im Zuge der Ausarbeitung des Oxo-Verfahrens bearbeiteten wir auch noch eine Modifikation in der Aufarbeitung der Oxo-Produkte, wodurch wir hofften, von der Vorfraktionierung des Olefin-Paraffin-Gemisches in drei oder fünf Fraktionen abkommen zu können. Diese Arbeitsweise bestand in einer Verarbeitung der Roh-Oxo-Alkohole auf Sulfonate und Abtrennung der Paraffine aus den Sulfierungsprodukten. Eine überschlägige Kalkulation zeigte jedoch, daß der hierdurch erzielte Preisvorteil nicht so ausschlaggebend ist, daß wir heute diesen Weg empfehlen können. Es sei an dieser Stelle noch ergänzt, daß es der Ruhrchemie gelungen ist, das Oxo-Verfahren, auf ~~100 Gew.%~~ Olefine bezogen, auf 100 % ~~Olefine~~ zu steigern. Dieser Fortschritt spricht weiterhin für die Anwendung des Oxo-Prozesses zur Herstellung wohldefinierter Alkohole.

So soll zusammenfassend festgelegt werden:

1) Es kann der Bau einer Oxo-Anlage zur Herstellung von ca. 6000 - 8000 to Alkoholen von der Kettenlänge C_{10} - C_{20} in Angriff genommen werden. Dafür ist die Rohstoffbasis gesichert und wohl auch das Oxo-Verfahren genügend durchgebildet. Die erhaltenen Produkte lassen sich in Sulfonate von ausgezeichneten Wascheigenschaften mit gutem physikalischen Verhalten überführen.

2) Die Preisbasis liegt bei vorsichtigster Schätzung bei ca. RM 80.-. Um einen Vergleich zu natürlichen Produkten zu haben, sei erinnert, daß wir unter Friedensverhältnissen die aus Fettsäure hergestellten Reduktionsalkohole auf RM 60.- schätzten. Die gegenwärtige ungesunde Notierung liegt über RM 2.-. Ein Sulfonat aus Oxo-Alkohol bei dieser Preisbasis in der heutigen Persil-Einstellung kommt sicher gerechnet auf RM 30.-. Diese Einstellung hat den Waschwert der Mesaponeinstellung und ist nicht im geringsten Feuchtigkeitsempfindlich.

Wir empfehlen abschließend, die Verträge zu unterzeichnen.

Farben der I. G. Akt. Ges.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Zwischenprodukten-Gruppe

Fa.
Ruhrchemie A.G.
z.Hd.v. Herrn Prof. Dr. Martin
Oberhausen - Holten

Fa.
Henkel & Co. G.m.b.H.
z.Hd.v. Herrn Dr. Josef Henkel
Düsseldorf

9. Oktober 40

Dr.A/Bi

Nachdem Ende Juli die Ausarbeitung des 3er Vertrages im wesentlichen abgeschlossen war, legten wir vor endgültiger Unterschriftsleistung noch Wert darauf, daß die Rohstoffbasis für die geplante erste Oxoanlage sichergestellt sei. Bekanntlich ist die ursprünglich in Aussicht genommene Basis der Paraffinkrackprodukte nicht gegeben. Auch führt das später erhoffte Verfahren der Anreicherung von Olefinen aus den Primärprodukten der verschiedenen Fischer-Anlagen nicht zu der Menge geeigneter Olefine, wie sie die Oxo-Gesellschaft im kleinsten Rahmen benötigt hätte.

So blieb als einziger Weg die Primärsynthese olefinhaltiger Kohlenwasserstoffe, die nun in den letzten Monaten sowohl bei der Ruhrchemie, wie auch bei uns Fortschritte gemacht hat.

Für uns entscheidend wurden die Mitteilungen von Herrn Professor Dr. Martin, daß es ohnehin im Zuge der Umstellung der Ruhrbenzin-Holten gegeben sei, daß Mitte 1941 eine Dieselfraktion von ungefähr 20 000 to mit ca. 40 % Olefingehalt anfallen würde. Eine erste Probe, die wir aus der Versuchsanlage

./.

1015-80M-460
P/0267

Durchschlag

00104

I. G. FARBEN

die nach dieser neuen Fahrweise arbeitet, bekommen haben, bestätigte uns diesen Olefingehalt. Da gleichzeitig auch in der Oxosynthese selbst Fortschritte gemacht wurden, die einen nahezu quantitativen Umsatz der Olefine in Oxoalkohol auch unter technischen Bedingungen wahrscheinlich machen, wäre somit jetzt die Basis für die Errichtung einer ersten Anlage gegeben. Wir würden unter diesen Bedingungen den Bau einer Oxoanlage mit einer Kapazität von 5 000 to Oxoalkohol für vertretbar halten.

Nun haben wir bei unserer letzten Besprechung mit Herrn Professor Dr. Martin über diese Fragen der Rohstoffversorgung auch auf eine Modifikation des Oxoverfahrens hingewiesen, die wir in den letzten Wochen in unserem Hauptlaboratorium entwickelt haben. Wir empfanden es bei der bisher diskutierten Form des Oxoverfahrens immer als technisch unbefriedigend, daß das Rohgemisch aus Olefinen und Paraffinen wegen der später folgenden destillativen Abtrennung der Oxoalkohole von den Paraffinen vorweg in ca. 5 Einzelfraktionen aufgeteilt werden und in dieser Aufteilung auch der Oxoreaktion und Hydrierung unterworfen werden mußte. Diese Fahrweise bedingt hohe Investierungen und laufend auch entsprechend höhere Betriebskosten.

Wir sind daher zu einem nach unserer Meinung einfacheren Weg zurückgekommen, wonach wir das Primärprodukt aus Olefinen und Paraffinen mit den Kettenlängen von C_{10} - C_{20}

1) der Oxoreaktion unterwerfen,
2) hydrierten,
3) das anfallende Rohgemisch unter neu ausgearbeiteten Bedingungen sulfonierten und
4) dieses Sulfonat- und Paraffingemisch zerlegten.

./.

1Q15-80M-460
P/0267

Durchschlag

000105

I.G. FARBEN

Man kommt auf diesem Weg direkt zu einem Sulfonatgemisch, das nach unserer waschtechnischen Beurteilung befriedigte.

Man kann über die Sulfonate durch Verkochen zu den Alkoholen kommen. Weiterhin kann man aber auch dieses Rohgemisch durch geeignete Maßnahmen in Fettsäure überführen und diese vom Paraffin abtrennen.

Wir sind uns bewußt, daß diese Modifikation gegebenenfalls eine weitere Verarbeitungsstufe in die Oxo-Gesellschaft hineinträgt, wenn nicht die Produktion der Oxo-Gesellschaft beim Rohalkoholgemisch abschließt und die Weiterverarbeitung den einzelnen Vertragspartnern überlassen will. Der letzte Weg hätte allerdings den Nachteil, daß die paraffinischen Kohlenwasserstoffe zurückgeliefert werden müßten.

Wir sind mit Ruhrchemie übereingekommen, diesen neuen Weg mit dem olefinischen Primärprodukt, wie es später in der Großsynthese zu erwarten ist, durchzuführen, um daraufhin eine technische Beurteilung dieses Weges und eine kalkulatorische Schätzung durchführen zu können.

Wenn wir also auch heute noch nicht mit Bestimmtheit diesen neuen Weg vertreten können, so scheint es uns doch im Hinblick auf die möglichen vertraglichen Konsequenzen richtig zu sein, Sie jetzt schon darauf hinzuweisen.

Heil Hitler!
I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

ppa. Reppe gez. Ambros

1015-80M-460
P/0267

Durchschlag

00108

Herrn Dr. Ster Meer FM.

Dr.A/Si Ludwigshafen, den 8.Okt. 40

Aussprache über die technische und vertragliche Lage des Oxo-Verfahrens mit Professor Dr. Martin und Dr. Roelen in Ludwigshafen am 4. und 5. Oktober 1940.

Von I.G. anwesend: Direktor Dr. Ambros
Direktor Dr. Reppe
Dr. Haußmann
Dr. Heintzeler

Am 28. 7. 1940 kam Professor M a r t i n in einer Aussprache in Duisburg auf die Frage, ob das Oxo-Verfahren überhaupt im Wettbewerb bestehen könnte, gegenüber der direkten Sulfierung von langkettigen Olefinen und deren Verkochung zu den entsprechenden Alkoholen. Er wurde zu dieser Fragestellung durch eine Unterredung mit Herrn Kost von Rheinpreußen veranlaßt, der im Kreise der Ruhrchemie Herrn Knepper gegenüber betonte, daß er seine Chemie der Olefine jetzt auch über die bestehende Fabrikation von Isopropyl - bezw. Sekundär-Butanol hinaus auf die höheren langkettigen Alkohole erweitere.

In meinem damaligen Schreiben vom 1. 8. 1940 (vgl. Anlage I) legte ich zur Wahrung unserer Priorität den Stand unserer Forschung auf diesem Gebiet dar und stellte in Aussicht, daß wir diese Gegenüberstellung von Oxosulfonaten, also Schwefelsäureestern p r i m ä r e r Alkohole, mit den echten Sulfosäuren und Schwefelsäureestern

./.

010

sekundärer Alkohole
in c h e m i s c h - t e c h n i s c h e r , in
k a l k u l a t o r i s c h e r Hinsicht und vor allem
in ihrer w a s c h t e c h n i s c h e n Beurteilung

mit den Produkten der Ruhrchemie durchführen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit, die wegen zu später Anlieferung der Proben leider nicht ganz vollständig abgeschlossen werden konnte, wurden bei diesem Besuch nun besprochen.

A. Rohstofflage

Wir verbanden mit dieser Aussprache auch die besondere Absicht, einen Einblick zu bekommen in die Rohstofflage für das Oxo-Verfahren. In der Unsicherheit der Belieferung mit Olefinen der Kettenlänge $C_{10} - C_{20}$ mit möglichst endständiger Lage der Doppelbindung lag letzten Endes unsere Hemmung, den O x o - K o n s o r t i a l v e r t r a g und den 2^{er} V e r t r a g d e r V e r w e r t u n g s g e s e l l s c h a f t zu unterzeichnen. Die bisher erhaltenen Proben der Ruhrchemie schwankten in ihrem Olefingehalt außerordentlich. Es lagen die Werte der Olefinanalyse meist um 10 - 20 %. Erst die letzten Proben vom 11. bezw. 16. 9. zeigten bessere Werte von fast 50 % Olefin. Außerdem enthielten diese Proben auch größere Prozentsätze von Alkoholen, die in der Kohlenwasserstoffsynthese mit entstehen. (vgl. Anlage 2). Eine von uns teilweise unterschiedliche Beurteilung ist auf die verschiedenen Analysenmethoden zurückzuführen, über die eine ausführliche Aussprache stattfand. Wir ziehen z.Zt. noch die Hydrier-Jod-Methode der Kattwinkel Bestimmung der Schwefelphosphorsäurelöslichkeit vor.

Es war nun für uns das Interessanteste, über die technische Entwicklung zu hören, die zu diesen olefinischen Primärprodukten führte. Professor Martin schickte dabei voraus, daß es sich hier um eine Entwicklung handle, die nicht allein durch unsere Arbeit für das Oxo-Verfahren diktiert, sondern dadurch geboten sei,

./.

0108

dass auf diesem neuen Weg ein olefinisches und damit wertvolleres Benzin entstehen würde. Die Ruhrchemie wird im Laufe eines Jahres ihre Fabrikation auf die neue Fahrweise umstellen.

Es wird mit den g l e i c h e n Kontakten - Kobalt oder Eisenkontakt - gearbeitet, und zwar drucklos im Lamellenofen oder bei 10 atü im Rohrbündelofen. Dagegen wird aber das Verhältnis im Synthesegas geändert und zwar auf CO/H_2 = 1/1, in manchen Fällen sogar auf CO/H_2 = 1:0,9. Ausserdem wird das Wassergas mit CO_2 verdünnt um die Gasgeschwindigkeit bzw. die Wärmeabfuhr zu erhöhen und damit die Hydriergeschwindigkeit herabzusetzen.

Es wird in 3 Stufen gefahren, wobei in den einzelnen Stufen Wasserstoff nachgestellt wird. Durch den Mangel an Wasserstoff wird die Synthese der Aliphaten gehemmt zu Gunsten der Olefine.

Ein V e r s u c h s ofen mit 1 m^3 Kontaktraum ~~wird mit nur 12 m^3/h Gasdurchsatz einstufig gefahren. Der Umsatz beträgt nur 110 g/m^3, also ca.~~ liefert

~~10 1.32~~ kg/h Produkt

oder ~~24 32~~ kg/Tag in einer ungefähren Zusammensetzung von

60 % Benzin - 200%
30 % Dieselöl 200 - 300°
10 % Höhere.

Es entstehen also aus dem Versuchsofen

~~8~~0 kg olefinisches Dieselöl pro Tag.

Ein techn. Ofen hat 10 m^3 Contakt Volumen.

Nach Professor Martin kann die Ruhrchemie diese Versuchsergebnisse auch für die Umstellung der Großanlage Holten als Basis für den Oxobetrieb garantieren. Er würde dem technischen Beirat der Oxogesellschaft die Versuchsergebnisse vorlegen.

Nachdem Holten heute 60 000 to Produkt erzeugen kann, würde also nach der neuen Fahrweise ein Dieselöl von 20 000 to mit Sp. 200 - 320° vorliegen, das sicher 8 000 to Olefin enthält.

Nach den Ausbeuten der Oxo-Reaktion selbst (vgl.3.Mitteilung Dr. Roelen Anlage 3) könnten maximal daraus 8 000 to Oxoalkohol her-

./.

0109

gestellt werden, die z.B. als Sulfonat in der heutigen Rifeinstellung

40 000 to Seifenpulver (1940)
oder 20 000 to Friedenspersil

geben würden.

Zur P r e i s b i l d u n g rechnet Prof.Martin mit folgendem Aufbau:
Er nimmt an, daß die O x o - G e s e l l s c h a f t die Fraktion 200 - 320° in ihren Betrieb einsetzt und durch die O x o r e a k t i o n das Olefin herausholt. Die paraffinischen Begleiter dagegen gehen ohne Bewertung in den Oxobetrieb ein, laufen unverändert zurück an die Benzinanlage und werden als Dieselöl verwertet. Nur evtl. Verluste müßten bewertet werden.

Als Preise nimmt Martin folgende Sätze an:

Olefine 35 - 38 Pfg./kg
Paraffine (Cogasin) 27.5 Pfg./kg.

Darauf baut sich die Kalkulation der Anlage 4 auf, die zu einem Preis von ca. 70 Pfg./kg Oxoalkohol führt.

B. Neues Verfahren

T e c h n i s c h u n b e f r i e d i g e n d ist an dem Gang des bisher besprochenen Oxoverfahrens vor allem die Notwendigkeit der vorhergehenden F r a k t i o n i e r u n g des Ausgangsmaterials in 5 Siedeabschnitte. Es hat daher unser H a u p t l a b o r L u d w i g s h a f e n einen anderen Weg beschritten:

Das Primärprodukt (200-320°), bestehend aus Aliphaten, Olefinen und Primäralkoholen, wird der Oxoreaktion und der Hydrierung unterworfen, was auch nach Meinung von Dr. Roelen ohne weiteres geht. Dann wird das Gemisch aus

Oxoalkohol,
Primäralkohol,
evtl. nicht umgesetzten Olefinen und den Aliphaten

unter bestimmten Bedingungen sulfiert. Man braucht dabei keine

./.

0110

Lösungsmittel, wie z.B. bei Einsatz von reinem Fettalkohol, da die aliphatischen Begleiter ein Erstarren des Gemisches bei der niederen Sulfiertemperatur verhindern.

Nach der Neutralisation mit Natronlauge wird das Rohgemisch mit einem Alkohol, wie Methanol, vermischt und erwärmt. Dabei scheiden sich die Paraffine ab (evtl. setzt man zur besseren Abtrennung Ligroin zu) und man erhält nach Abtreiben des Methanols das fertige S u l f o n a t .

Die Extraktion ist der zweifachen Destillation des bisherigen Oxoverfahrens gegenüberzustellen und sie erspart vor allem die Aufteilung der Fabrikation in die 5 Parallelstufen des Oxo- und Hydrierabschnittes.

Wie Prof.Martin aus einem Protokoll entnahm, hat die Ruhrchemie ähnliche Abtrennungsversuche bei Olefinsulfonaten durchgeführt und zwar mit einem Gemisch aus Methanol, Methylaethylketon und Butanol.

Nach weiteren Versuchen des Hauptlabors lassen sich nun diese Sulfonate sauer mit 100% Ausbeute zu dem Alkoholgemisch verkochen. Es ist eine gesonderte Fragestellung, ob dieser Umweg über das Sulfonat nicht billiger ist als der bisher beabsichtigte Fabrikationsgang über die Fraktionierung des Ausgangsöles und die destillative Zerlegung des Alkohol-Aliphatengemisches.

Wenn man nun drittens auf die F e t t s ä u r e n ausgehen will, dann scheint uns die Aufarbeitung des Rohgemisches aus Oxoalkoholen im Gemenge mit den Paraffinen durch Verschmelzen mit Natronlauge zum Natronsalz der Fettsäure und nachfolgender Abtrennung der Paraffine vielleicht kalkulatorisch und investierungsmässig günstiger zu sein als die Oxydation der fraktionierten Oxoalkohole mit chemischen Agenzien (Cr_2O_7).

Es ist bemerkenswert, daß nach Martin die Oxydation der primär entstandenen Aldehyde nach Abdestillation der Paraffine fallengelassen wurde. Wir vermuten, dass die Ausbeuten bei diesem Prozess infolge der Nebenreaktionen der Aldehyde zu stark absinken.

./.

In Anlage 6 ist eine Gegenüberstellung der Verfahrensgänge demonstriert.

Wenn auch für die Zusammenarbeit im Dreier-Vertrag mit dieser Bindung neue Schwierigkeiten dadurch entstehen, dass der chemische Prozess der Sulfierung, der bisher ausschliesslich in der Henkelgruppe oder bei uns betrieben werden sollte, in die Gemeinschaftsanlage hineinkommt, so dürfen derartige Überlegungen nicht unterdrückt werden, wenn sie eine technische Vereinfachung bringen.

Dabei bleibt aber noch offen, ob es aus Investierungsgründen, besonders bei der ersten Versuchsanlage, nicht zweckmässiger ist, das Rohalkoholgemisch in einer I.G.-Anlage aufzuarbeiten und die Paraffine zurückzugeben bzw. auf Mersol zu verarbeiten.

Über die vertraglichen Auswirkungen dieser neuen Fahrweise folgt eine Untersuchung von Herrn Dr. Heintzeler.

C. Direkte Sulfierung der Olefine.

Nun folgt noch der 3.Weg C die direkte Sulfierung der Olefine im Rohprimärprodukt ohne den Oxoweg. (Vgl. Anlage 5). Dieser Weg ist ohne Zweifel der einfachste. Man würde das Rohprodukt in den Anlagen der I.G. sulfieren und über den Extraktionsweg aufarbeiten.

Wählt man einen etwas höheren Siedebereich von 220-350° entspr. C_{14}-C_{18} heraus, so erhält man Sulfonate, deren Wascheigenschaften gleichwertig mit denen der Oxoprodukte sind.

Leider ist aber bisher die Ausbeute der umgesetzten Olefine erst 60-70% gegenüber der Sulfonierung von Oxoalkoholen mit 100%. Auch ist die Haltbarkeit der Sulfonate bei 90% Feuchtigkeit (Testbedingung!) schlechter.

Beim Verkochen bekommt man die sekundären Alkohole, die wohl in den meisten Fällen weniger wert sind, als die primären Oxoalkohole.

Jedenfalls muß dieser 3. Weg, der von Ludwigshafen mit den Anmeldungen Lu 3/111 eröffnet wurde, weiter ausgebaut werden.

./.

Wir erklärten Herrn Prof.Martin, dass diese Arbeiten mit unseren Besprechungen auf dem Oxogebiet nichts zu tun haben und wir Wert darauf legen, dass auch über diese Ergebnisse nichts verlautbart wird, auch nicht gegenüber Henkel. Falls eine Möglichkeit besteht, wären wir bereit, auf diesem Gebiet gesondert mit Ruhrchemie Fühlung zu nehmen. Zur Zeit aber ist keine Entscheidung akut, da wie oben ausgeführt, das Problem noch nicht reif ist.

So bleibt nach endgültiger Klärung der Olefinlage für die nächste Entscheidung auf dem Oxogebiet nur die Frage, ob nach dem Weg A oder B gebaut werden soll.

D. Die Folgerungen aus der Unterredung.

1) Ich hielt es aber nun nicht für richtig, die Unterschriftsleistung von Henkel durchführen zu lassen, ohne dass diese Gruppe über die Möglichkeit orientiert wird, dass ein technisch vorteilhafterer Weg über die Oxosynthese d i r e k t zum Sulfonat führt. und halte es für wahrscheinlich, dass diese Frage zu einer neuen Schwierigkeit im Vertragsabschluss führt. Es ist daher beabsichtigt, die Henkelgruppe am 10. oder 11.10. darüber zu orientieren.

2) Zur Standortfrage:
Prof.Martin hält nach Erledigung der strategischen Gesichtspunkte des Westens es für richtig, die Oxoanlage auf das Gelände der Ruhrchemie, also in engem Zusammenhang mit der Fischer-Anlage, zu setzen.

Ungeklärt ist dabei, wie dann räumlich die P r o d u k t i o n s g e s e l l s c h a f t des Zweier-Vertrages neben der Oxoproduktionsstätte aufgezogen werden soll.

3) Zuletzt wurde die Defination des Vertragsgebietes durch folgende Fassung noch enger gestaltet:

§1a) Für die Herstellung von synthetischen Produkten aus Verbindungen mit olefinischer Doppelbindung durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff "a l s s o l c h e n " an die olefinische Doppelbindung .....

Es ist damit die Anlagerung von Kohlenoxyd und z.B.Methanol ausgeschlossen.

./.

0113

Zusammenfassung

1) In den Besprechungen am 4. und 5.Oktober berichtet Martin über die Umstellungen der Fischer-Anlagen in Holten, die ab Mitte 1941 zur Deckung von mindestens 5000 to Olefinen C_{10} - C_{20} führen werden.

Damit wäre die Basis für Errichtung einer ersten Oxoanlage der Grössenordnung von ca 5000 to Alkohol entsprechend ca 25 000 to Rif-Waschpulver gegeben.

Diese Produktion steht in Wettbewerb mit Mepasin.

2) Es liegt eine Modifikation des ursprünglichen Oxo-Verfahrens vor, in dem die Fraktionierung des Dieselöles in ca 5 Siedestreifen und die destillative Zerlegung des Oxo-Rohproduktes dadurch ersetzt wird, dass das Dieselöl in e i n e r Charge der Oxo-Reaktion unterworfen wird und die Abtrennung der Paraffine durch eine Extraktion des Sulfonats der Oxoalkohole geschieht.

Es können aber zur Zeit noch keine sicheren Angaben über die Technik, Kalkulation und vor allem die waschtechnische Bewertung gemacht werden. Dazu werden in den nächsten Wochen in Zusammenarbeit zwischen I.G. und Ruhrchemie grössere Versuchsansätze durchgeführt und geprüft.

3) Auf dem Weg gemäss 2) entstehen billige Sulfonate, die auf dem Waschmittel- und Textilhilfsmittelgebiet Absatz finden werden. Es scheint mir dann angebracht zu sein, dass die I.G. ihre derzeitige prinzipielle Stellungnahme in dem Vorgehen mit Sulfonaten auf dem Waschmittelgebiet erneut prüft und der Henkelgruppe gegenüber vertritt.

4) Es besteht die Wahrscheinlichkeit, dass dieser Weg über das Rohsulfonat kalkulatorisch auch für die Herstellung der Alkohole durch Verkochen der Sulfonate vorzuziehen ist. Wenn nicht, dann müsste in der Oxo-Anlage neben der Sulfonaterzeugung eine eigene Oxoalkoholherstellung nach dem ursprünglichen Verfahren eingerichtet werden.

011

Vertraulich

I.G.Farbenindustrie A.G.
Hauptlaboratorium

Ludwigshafen a.Rh., den 8.Oktober 1940
Dr.Hau/E.

Oxo-Besprechung in Ludwigshafen a.Rhein am 4. und 5.Oktober 1940.

Anwesend:
- Herr Prof. MARTIN, Herr Dr. ROELEN — Ruhrchemie A.G.
- Herr Dir. Dr. AMBROS, " Dir. Dr. REPPE, " Dr. HAUSSMANN — I.G. Ludwigshafen/Rh.

dazu am 5. Oktober:
- Herr Dr. HEINTZELER — I.G. Ludwigshafen/Rh.

Die Besprechung umfasste nach einer Darstellung der Entwicklung der Chemie der Textilhilfsmittel, die Fragen der Verwendbarkeit von Olefinen als Ausgangsstoffe zu deren Herstellung, die technische Gewinnung der Olefine und die hierbei erzielten Fortschritte, die analytischen Methoden zur Bestimmung des Olefingehaltes, die Fragen der kaufmännischen Abrechnung der Olefinbezüge sowie die Auswirkungen der Besprechungsergebnisse auf die Gestaltung der zu errichtenden Anlage und der abzuschliessenden Verträge. Einige weitere vertragliche Einzelheiten wurden abschliessend geklärt.

Die eingehende Aussprache ergab folgendes Bild:

I.)
Olefine als Ausgangsstoffe für Textilhilfsmittel.

Die Olefine können als Ausgangsstoffe zur Herstellung von Textilhilfsmitteln auf Alkoholbasis und auf Fettsäurebasis sowie zur Herstellung echter Sulfosäuren dienen. Vordringlich ist die Herstellung von Alkoholsulfonaten aus Olefinen, für die drei Wege offen stehen:

A) Die Herstellung der reinen Einzelalkohole nach dem Oxo-Fraktionierverfahren der Ruhrchemie und Sulfierung der wieder zusammengefassten Alkohole (Oxoverfahren).

0115

B) Die Herstellung eines Roh-Alkoholgemisches nach dem Oxo-verfahren, Sulfierung dieses Rohgemisches und Abtrennung der paraffinischen Anteile daraus nach der Arbeitsweise Ludwigshafens (Oxo-Extraktionsverfahren).

C) Die Sulfierung des Olefin-Paraffingemisches und Abtrennung der unsulfierten Anteile daraus (Olefin-Schwefelsäure-Verfahren).

Zur besseren Übersicht wurde der Vergleich der einzelnen Verfahren in ihrer heute vorliegenden Form auf Grund der Gesichtspunkte der Aussprache in der beiliegenden Tafel zusammengefasst.

A).

Nach dem Verfahren A) werden zunächst die olefinhaltigen Kohlenwasserstoffe in Fraktionen zerlegt. Für die Fraktionierung eines Olefin-Paraffin-Gemisches 50:50 (Dieselöl) ergibt sich die Notwendigkeit, eine doppelt so grosse Destillationsanlage wie für hochprozentige Olefine vorzusehen, da der gesamte Paraffinanteil mitzudestillieren ist. Bei sinkendem Olefingehalt steigt die zu destillierende Ölmenge noch weiter.

In der Oxostufe müssen 5 Fraktionen getrennt umgesetzt werden, was keine besonderen Schwierigkeiten bereitet, da man über eine gewisse Grösse der Öfen nicht hinausgehen möchte. Für die anschliessende Hydrierung müssen allerdings gleichfalls 5 Aggregate vorgeschen werden, die vermutlich bei einer einheitlichen Fabrikation zusammengefasst werden könnten. In diesen Stufen sind weitere Fortschritte erzielt worden mit dem Ergebnis einer Steigerung der Ausbeute an primärem Alkohol bis auf 100% der Theorie. Dies gelang durch rasches Arbeiten in der Wassergasstufe und energische Behandlung in der Hydrierstufe, wodurch Aufspaltung bzw. Hydrierung von Nebenprodukten erreicht wird. Auf die Oxostufe folgt eine Destillation zur Abtrennung der Paraffine von den gebildeten Alkoholen, die in 5 getrennten Apparaturen durchgeführt werden müsste, für deren Grösse die Betrachtungen für die erste Destillationsstufe gleichfalls zutreffen. Auch in der

-/-

0116

Destillationsstufe sind Verbesserungen erreicht worden durch Destillation der Einzelalkohole bei einer Blasentemperatur von 160 - 180°C bei entsprechend eingestelltem Vakuum für die einzelnen Alkohole. Bei den höchsten Alkoholen wird eine Wasserdampf-Vakuumdestillation durchgeführt. Die Apparaturen für Veresterung und Neutralisation sind bei allen Stufen gleich und können daher bei einem Vergleich der Verfahren ausser Betracht bleiben. Zur Veresterung der reinen Alkohole muss, wie bei den entsprechenden Fettalkoholen aus natürlichen Fetten, bei Anwesenheit eines Lösungsmittels gearbeitet werden.

Die Eigenschaften der aus dem Krackbenzin der Ruhrchemie erhaltenen Produkte befriedigten in jeder Weise. Infolge der teilweisen Verzweigung sind die höheren Alkoholsulfonate leichter löslich als die entsprechenden Produkte aus Fettalkoholen. Sowohl im Netz-, Wasch- und Schaumvermögen, als auch in der Härtebeständigkeit und der Feuchtigkeitunempfindlichkeit verhalten sich die Produkte nach den bisherigen Laboratoriumsprüfungen einwandfrei.

Herr Prof. MARTIN machte über die zu erwartenden Preise folgende Angaben:

100 kg Olefin (für Ausbeute 95% d. Th.)		RM. 38,00
CO/H_2		" 1,30
H_2		
Kontakt für Oxo + Hydrierung		" 0,60
Destillation		
Fraktionieren des Einsatzöles		" 1,90 +)
" " Rohalkohols		
Wasser		" 0,50 ++)
Strom - vor allem Kompressor		" 2,30
Zuschläge		" 1,60
Löhne		" 4,80
Amortisation	15% v. 6 Mill.RM.	" 15,00
Zinsen		
		RM. 66,00
Nach Ludwigshafener Schätzung		RM. 71,10

-/-

+) Ludwigshafen schätzt RM. 6,00.
++) Ludwigshafen schätzt RM. 1,50.

B).

Die zweite, von Ludwigshafen zur Erörterung gestellte Arbeitsweise, unterwirft zunächst das Gesamtöl der Oxo-Synthese, wobei die vorgesehenen Öfen hintereinandergeschaltet werden können. Für die Veresterung und Neutralisation werden die gleichen Apparate benötigt wie bei A). Zusätzlich erforderlich ist eine Apparatur für die Abtrennung des paraffinischen Anteils, wobei zunächst die Extraktion einer erwärmten wässrigen Lösung des Produktes, die ein wasserlösliches, niedrigsiedendes organisches Lösungsmittel enthält, mit einer Kohlenwasserstoff-Fraktion geprüft wurde. Arbeiten über andere Abscheidungsverfahren, z.B. durch Abtrennung aus der Sulfonatlösung oder dem Sulfonierungsgemisch sind im Gange. Für die Lösungsmittelrückgewinnung und Eindampfung nach dem zunächst durchgeführten Verfahren wird ein Umlaufverdampfer benötigt. Die Apparategrössen sind unabhängig von der Menge der paraffinischen Anteile, da das Volumen der zu verarbeitenden Flüssigkeitsmengen lediglich von der Menge der zu verarbeitenden Waschmittel abhängt. Die bei A) vorgesehenen Destillationsanlagen werden bei dem Oxo-Extraktionsverfahren nicht benötigt.

Für die Überprüfung dieser Arbeitsweise stand uns ein Oxo-Produkt Ludwigshafener Herstellung zur Verfügung, bei dem 70% der Olefine des Krackbenzins der Ruhrchemie in primäre Alkohole, 30% dagegen in höhersiedende Produkte überführt worden waren. Die Ausbeute betrug etwas über 100%. In den Primärölen enthaltene Alkohole werden gleichfalls verwertet, während sie bei A) in den paraffinischen Anteilen verbleiben. Da es sich möglicherweise bei den im Primäröl enthaltenen Alkoholen um sekundäre Alkohole handelt, die bisher Sulfonate von geringerer Feuchtigkeitsunempfindlichkeit ergeben haben, ist möglicherweise die Anwendung alkoholarmer Primäröle, die nach Ansicht der Herren der Ruhrchemie in Zukunft anfallen werden, vorteilhaft. Versuche hierüber sollen vorgenommen werden. Den Alkoholgehalt ihres Dieselöls will die Ruhrchemie nachprüfen. Der von Ludwigshafen ermittelte Betrag von 17% erscheint den Herren der Ruhrchemie sehr hoch. Bei Verwendung von Chlorsul-

-/-

0118

fonsäure zur Sulfierung enthielt das Retouröl 0,5% Cl, was durch Anwendung von Oleum vermieden werden konnte, um die Retouröle als Dieselöl verwendbar zu machen.

Die Eigenschaften der Produkte entsprachen weitgehend den nach dem Verfahren A) hergestellten Produkte. Lediglich in der Löslichkeit, dem Schaumvermögen in hartem Wasser und in der Feuchtigkeitsunempfindlichkeit steht das Produkt geringfügig hinter dem Produkt A) zurück. Da dies vermutlich auf die in der Oxostufe gebildeten Nebenprodukte zurückzuführen ist, wurde von der Ruhrchemie die Übersendung von 200 kg Rohalkohol aus Co-Dieselöl zugesagt, an dem die bisherigen Befunde sofort nachgeprüft werden sollen. Nach Ansicht der Herren der Ruhrchemie dürfte die Oxo-Reaktion am Gesamtöl nicht anders verlaufen, wie an den Einzelfraktionen. Notfalls müsste eine Destillation zwecks Abtrennung der hochsiedenden Nebenprodukte eingeschaltet werden.

C).

Das dritte Verfahren wurden den Herren der Ruhrchemie in einer kleintechnischen Versuchsapparatur in kontinuierlichem Betrieb vorgeführt. Schwefelsäure und Olefin werden bei sehr kurzen Verweilzeiten miteinander umgesetzt, neutralisiert und nach Aufheizen zur Zerstörung von Dialkylsulfaten extrahiert. Die Apparatevolumen sind die gleichen, wie bei den entsprechenden Stufen von B). Das Verfahren liefert bei hochprozentigen Olefinen unter nochmaliger Durchsetzung der Retouröle gute Ausbeuten. Bei den jetzt vorliegenden und bisher von uns nicht bearbeiteten stark paraffinhaltigen Ölen gehen die Ausbeuten an Gew.% Alkoholgehalt im Sulfonat auf 60 - 70% zurück. Polymerisations- oder Alkylierungsreaktionen treten jedoch nicht auf, sodass eine entsprechende Erhöhung der Ausbeute möglich erscheint. Die Eigenschaften der Produkte aus Krackbenzin der Ruhrchemie liegen etwas unter denen der Produkte von A) und B). Dies ist auf die geringere Kettenlänge der Olefine zurückzuführen, da durch die Oxo-Synthese eine Molekularvergrösserung erreicht wird. Auch die Kettenverkürzung durch die Bindung der Schwefelsäureestergruppe an ein sekun-

-/-

0119

däres Kohlenstoffatom kommt vielleicht zum Teil als nachteilig in Frage, da ein Teil der Oxosynthese unverzweigt verläuft. Dieser Einfluss könnte ohne weiteres durch entsprechende Wahl der Fraktionen ausgeschaltet werden. Die Ruhrchemie wird daher ausser dem für die weiteren Versuche zu übersendenden Dieselöl 200 - 320° auch eine entsprechende Menge der Fraktion 320 - 350° mitübersenden, damit Ludwigshafen sich die benötigten Öle mit dem gewünschten mittleren Molekulargewicht selbst einstellen kann.

Die Feuchtigkeitsunempfindlichkeit des Produktes C) ist bei 90% Luftfeuchtigkeit schlecht. Ob dies konstitutionell bedingt ist, muss noch festgestellt werden. Vielleicht lässt sich durch eine erschöpfendere Extraktion noch eine Verbesserung erreichen.

II.)

Technische Gewinnung der Olefine.

In der Gewinnung der Olefine hat sich seit Juli eine grundsätzliche Wandlung vollzogen. Professor MARTIN schickte dabei voraus, dass es sich hier um eine Entwicklung handle, die nicht durch die Arbeiten für das Oxo-Verfahren diktiert sei, sondern dadurch geboten ist, dass auf diesem neuen Weg ein wertvolleres Benzin entstehen würde. Die Ruhrchemie wird im Laufe eines Jahres ihre Fabrikation auf die neue Fahrweise umstellen. Es wird danach mit den g l e i c h e n Kontakten - Kobalt oder Eisenkontakt - gearbeitet, und zwar drucklos im Lamellenofen oder bei 10 atü im Rohrbündelofen.

Es wird aber das Verhältnis im Synthesegas geändert und zwar beim Eisenkontakt auf CO/H_2 = 1/1, in manchen Fällen sogar auf CO/H_2 = 1:0,9.

Es wird in 3 Stufen gefahren, wobei in den einzelnen Stufen dann Wasserstoff nachgestellt wird. Ausserdem wird das Wassergas mit CO_2 verdünnt, um die Gasgeschwindigkeit bzw. Wärmeabfuhr zu erhöhen und dadurch die Hydriergeschwindigkeit herabzusetzen. Durch den Mangel an Wasserstoff wird die Synthese

-/-

0126

der Paraffine gehemmt zu Gunsten der Olefine.

Es läuft zur Zeit ein Versuchsofen mit 370 l Kontaktraum, der mit 37 m^3/h Frischgas bei 10 atü einstufig gefahren wird. Er ist mit Kobaltkontaktkontakt gefüllt. Der Umsatz beträgt pro 1 m^3 110 g Kondensat, also ohne C_3/C_4 gemessen. Dementsprechend liefert der Versuchsofen ca. 4 kg Produkt/Stunde oder 100 kg Produkt/Tag in einer ungefähren Zusammensetzung von 60% Benzin - 200°, 30% Dieselöl 200 - 320° und 10% höhersiedende Produkte. Es entstehen also aus der Versuchsanlage ca. 30 kg Dieselöl mit ca. 40 - 50% Olefinanteil pro Tag.

Nach Prof. MARTIN kann Ruhrchemie diese Versuchsergebnisse auch für die Umstellung der Grossanlage Holten als Basis für den Oxobetrieb garantieren. Er würde dem technischen Beirat der Oxogesellschaft die Versuchsergebnisse vorlegen.

Nachdem Holten heute 60 000 t Primär-Produkt erzeugen kann, würde also nach der neuen Fahrweise ein Dieselöl von etwa 20 000 t mit Sp. 200 - 320° vorliegen, das sicher 40%, d.h. insgesamt 8 000 t Olefin enthält+). Die Benzinfraktion darf nur bis 200° siedende Anteile enthalten, es besteht daher Interesse an einer vollständigen Erfassung der oberhalb 200° siedenden Anteile. Der Olefingehalt nimmt mit steigendem Siedepunkt ab. Auch aus diesem Grund ist die Ausnutzung der niederen Siedebereiche technisch wichtig. Mit einem Bezug von Dieselölen von benachbarten Werken kann erforderlichenfalls später gerechnet werden.

III.)

Analytische Methoden zur Bestimmung des Olefingehaltes.

Die Angaben der Ruhrchemie über den Olefingehalt des Krackbenzins beruhen vermutlich auf einem Schreibfehler. Die Ruhrchemie hat die KATTWINKEL-Pentoxyd-Methode durch Anwendung des Butyrometers verbessert. Sie liefert nunmehr nach ihrer Ansicht zufriedenstellende Ergebnisse. Die Ludwigshafener

-/-

+) Hieraus wären 40 000 t Waschmittel heutiger Einstellung (20% Fettgehalt) herstellbar.

012

Arbeitsweise der Errechnung des Olefingehaltes aus durchschnittlichem Molekulargewicht und Hydrierzahl ist nur unter der Voraussetzung einer gleichmässigen Verteilung der Olefine über den ganzen Siedebereich und bei einer Abwesenheit von Diolefinen anwendbar. Sie liefert in diesen Fällen zuverlässige Werte, ist aber recht umständlich. Der Alkoholgehalt muss durch Hydroxylzahl und Molekulargewichtsbestimmung ermittel werden. Die Olefinbestimmungsmethode der Ruhrchemie soll in Ludwigshafen nachgeprüft und gegebenenfalls übernommen werden.

IV.)

Kaufmännische Abrechnung der abgenommenen Olefine.

Die durch Änderung der Fahrweise entstehende Erhöhung der Unkosten soll durch einen höheren Preis für den Olefinanteil berücksichtigt werden. Es wird dabei an 35 bis etwa 38 Pfg. gedacht. Der eintretende Schwund an paraffinischem Öl soll zum Normalpreis von 27 - 28 Pfg. eingesetzt werden. Die Lieferung des paraffinischen Anteils sowie dessen Rückgabe könnte ohne Berechnung erfolgen. Voraussetzung ist eine Festlegung der analytischen Methode, die sich bis zum Grossbezug vermutlich durchführen lassen wird.

V.)

Auswirkung der Besprechungsergebnisse auf die zu errichtende Anlage.

Da mit der Verwendung stark paraffinhaltiger Öle zu rechnen sein wird, kommt unter der Voraussetzung der noch nachzuprüfenden Eigenschaften der Endprodukte das Verfahren B) für die Errichtung der Oxo-Anlage vor allem in Frage. Da in Ludwigshafen festgestellt wurde, dass die Alkohole durch Spaltung der Sulfonate in guter Ausbeute gewonnen werden könnten, ist vielleicht auch deren Herstellung auf diesem Wege trotz der grösseren Stufenzahl zu erwägen. HAUSSMANN bemerkte, dass auch für die Herstellung von Seifen ein ähnliches

-/-

0128

Abtrennungsverfahren zur Aufarbeitung eines Roh-Seifengemisches vorteilhaft erscheint. Herr Dr. REPPE wies auf die Überführung der Alkohole in Seifen durch Behandeln mit Ätzkalien hin die sich auch bei dem Roh-Alkohol-Gemisch durchführen lassen würde. Für die Abtrennung der Nicht-Seifenanteile könnte die I.G. ihre Erfahrungen zur Verfügung stellen. Das Verfahren C) ist wegen der noch nicht befriedigenden Ausbeute noch nicht einsatzfähig. Erschwerend wirkt sich für dieses Verfahren die Berechnung des Olefinanteils in den Ölen aus, ebenso wie die Notwendigkeit, die entsprechenden Dieselöle mit höheren Siedegrenzen und darum auch mit einem geringeren Olefingehalt herauszuschneiden. Das Verfahren bleibt wegen seiner Einfachheit interessant und soll zwischen I.G. und Ruhrchemie mit dem Ziel eines späteren Abkommens weiter bearbeitet werden. Alkohole können nach diesem Verfahren durch Verseifung der Schwefelsäureester gleichfalls erhalten werden. Als sekundäre Alkohole werden sie aber vielleicht einer gewissen Minderbewertung unterliegen.

VI.)

Auswirkung der Besprechungsergebnisse auf die abzuschliessenden Verträge.

Der Dreiervertrag wird insofern durch das Verfahren B) berührt, als die Möglichkeit eines direkten Bezuges der Alkoholsulfonate bzw. Seifen vorliegt. Diese Möglichkeit muss zur Erörterung gestellt werden, da es unzweckmässig erscheint, die gesamten Produkte zur Lieferung an die Partner des Dreiervertrages wieder in Alkohole oder Carbonsäuren überzuführen.

Es wurde abgesprochen, möglichst bald HENKEL von diesen neuen technischen Gesichtspunkten, soweit erforderlich, in Kenntnis zu setzen und gegebenenfalls eine Anpassung des Dreiervertrages vorzuschlagen. Ludwigshafen wird die Auswirkungen auf die abzuschliessenden Verträge noch eingehender prüfen.

-/-

0123

VII.)

Sonstige Vereinbarungen.

Es wurde abgesprochen, für die in der Aussprache erwähnten besonderen Arbeitsweisen (Abtrennung des paraffinischen Anteils aus dem Fertigprodukt, Hydrolyse der Schwefelsäureester zu den Alkoholen, Fortschritte auf dem Olefinsulfonat-Gebiet) zu versuchen, einen möglichst vollständigen Patentschutz zu erhalten. Ludwigshafen hat dies für die von hier aus vorgeschlagenen Arbeitsweisen bereits eingeleitet.

Es wurde die Notwendigkeit eines Lieferungsvertrages für Olefine zwischen Ruhrchemie und Oxo-Gesellschaft besprochen. Mit Rücksicht auf Verfahren C), das gegebenenfalls von I.G. und Ruhrchemie gemeinschaftlich ausgewertet werden könnte, erscheint es Herrn Prof. MARTIN zweckmässig, diese Lieferungsverträge nicht zu langfristig abzuschliessen. Wir müssen diese Frage noch besonders prüfen.

Die Oxoanlage soll auf einem von der Ruhrchemie in Erbpacht zur Verfügung zu stellenden Gelände errichtet werden. In dem abzuschliessenden Vertrag soll die Übernahme der Anlage durch die Verwertungsgesellschaft für den Fall vorgesehen werden, dass die Oxo-Gesellschaft liquidieren sollte. Einen entsprechenden Vertragsentwurf wird die I.G. ausarbeiten.

In der Definition der Oxo-Synthese des Zweiervertrages wird beschlossen, zur Abgrenzung gegen Reaktionen, die unter gleichzeitiger Substitution mit anderen Resten als Wasserstoff verlaufen, hinter "Kohlenoxyd und Wasserstoff" "als solchen" einzufügen. Sie erhält also den Wortlaut:

"§ 1a) die Herstellung von synthetischen Produkten aus Verbindungen mit olefinischer Doppelbindung durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff als solchen an die olefinische Doppelbindung (Oxo-Synthese)".

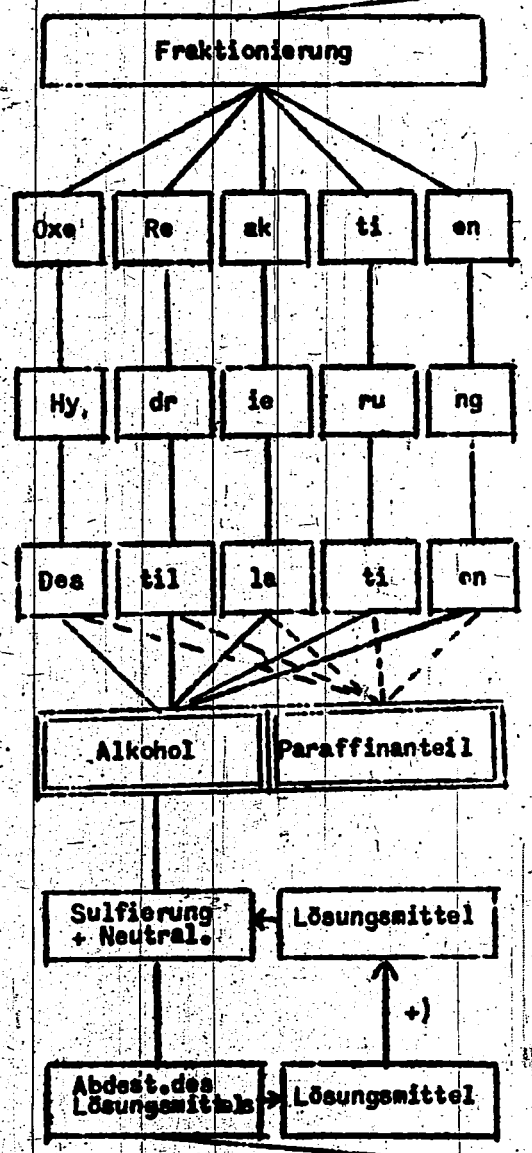
Es bestand Übereinstimmung darin, dass die zu einem endgültigen Beschluss über die auszuführende Arbeitsweise noch geplanten Untersuchungen mit tunlichster Beschleunigung aus-

-/-

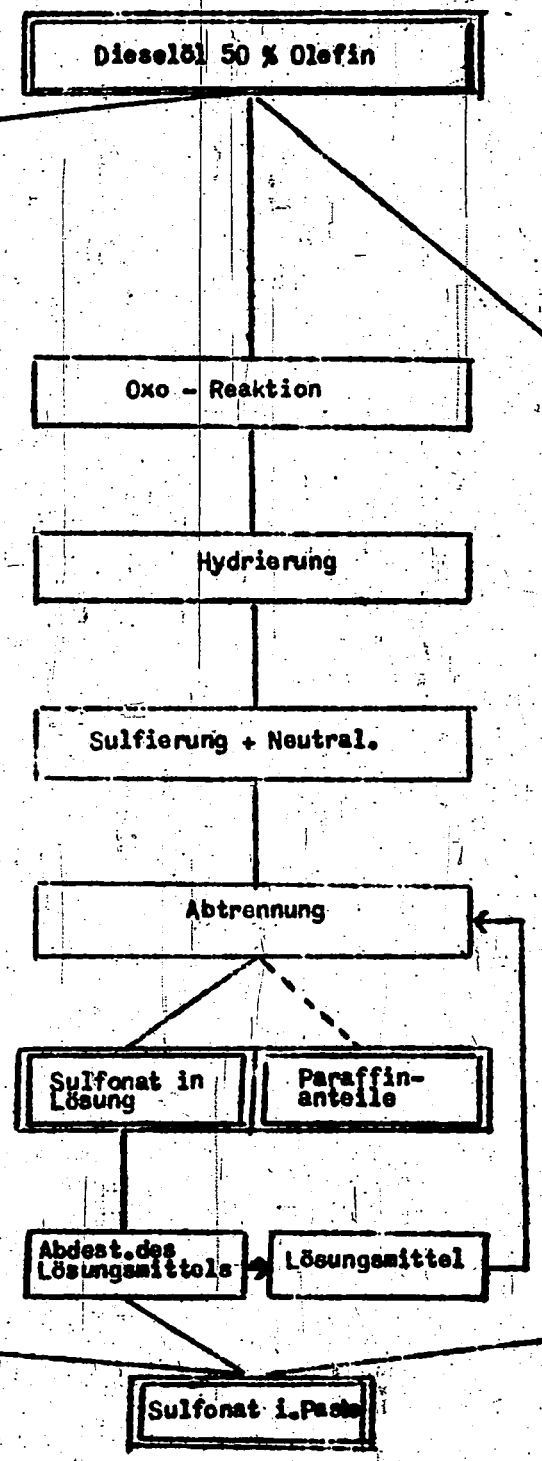
geführt werden sollen. Die vorgesehene Fühlungnahme mit HENKEL wird zwischen Herrn Professor MARTIN und Herrn Dr. AMBROS für die kommende Woche abgesprochen, für die bereits eine Zusammekunft von Herrn HENKEL jr. und Herrn Dir. Dr. AMBROS vorgesehen ist. Eine Übersicht nach beiliegender Tafel, ausschliesslich der Spalte C), soll hierzu bereitgestellt werden.

0125

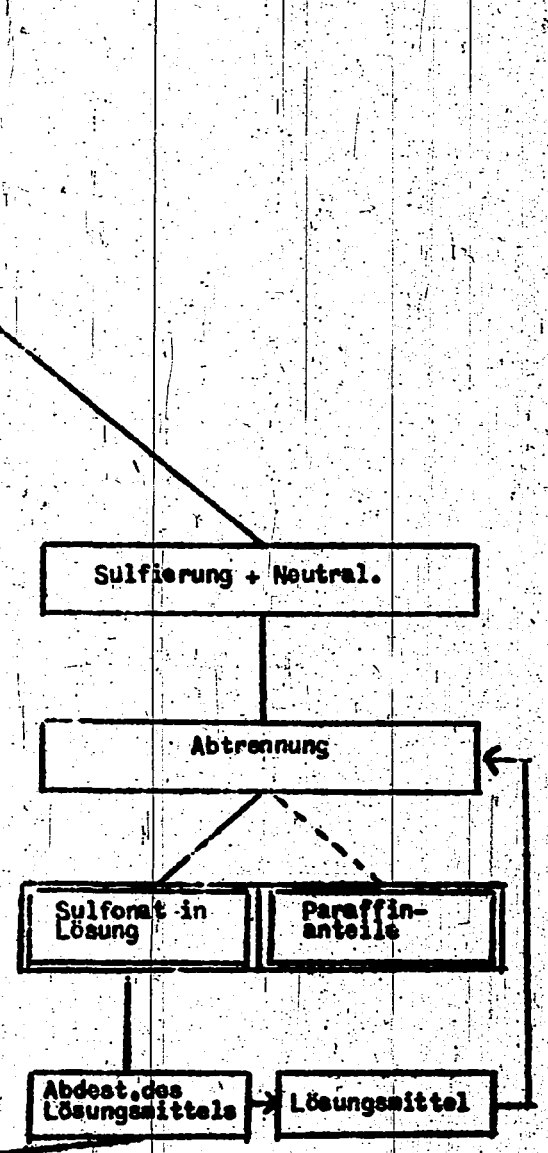
A.) Oxo-Verfahren



B.) Oxo-Abtrennungsverfahren



C.) Olefin-Schwefelsäure-Verfahren



9.10.1940 Dr.H/H.

A k t e n n o t i z

betr. vertragliche Einordnung des sogenannten Oxo-Extraktions-Verfahrens.

Es wurde gefunden, dass man das Oxo-Verfahren unter Umständen technisch und wirtschaftlich dadurch befriedigender gestalten kann, dass man die Fraktionierung des Olefin-Paraffin-Gemisches in 5 Siedebereiche vermeidet. Auf diese Fraktionierung kann verzichtet werden, wenn man anschliessend an die Oxo-Stufe und Reduktions-Stufe das Rohalkohol-Gemisch sulfiert und die dabei entstehenden Alkohol-Sulfonate durch Extraktion von den paraffinischen Kohlenwasserstoffen trennt. (Wenn man nicht auf Alkohol-Sulfonate, sondern auf Seifen arbeiten will, so kann man wahrscheinlich das Rohalkohol-Gemisch mit Natronlauge zum Natronsalz der Fettsäure verschmelzen und dann die paraffinischen Kohlenwasserstoffe abtrennen; für diesen noch nicht geklärten Weg gelten die nachfolgenden Ausführungen über die vertragliche Behandlung des Oxo-Extraktions-Verfahrens sinngemäss mit.)

Zur vertraglichen Behandlung dieses sogenannten Oxo-Extraktions-Verfahrens ist folgendes zu sagen:

1.) Zweier-Vertrag.

Das Oxo-Extraktions-Verfahren fällt nur teilweise unter das in § 1 definierte Vertragsgebiet des Zweier-Vertrags, nämlich nur bis zu der Stufe, in welcher das Rohalkohol-Gemisch anfällt. Die Sulfierungs- und Extraktions-Stufe liegt nach der derzeitigen Vertragsfassung ausserhalb des Vertragsgebiets. Eine Poolung der Patente und Erfahrungen würde danach bezüglich Sulfierung und Extraktion nicht stattfinden. Wenn die Partner des Zweier-Vertrags eine Gemeinschaftsanlage errichten würden und in dieser Gemeinschaftsanlage nach dem Oxo-Extraktions-Verfahren Alkohol-Sulfonate herstellen wollten, so müsste jeder der beiden Partner der Gemeinschaftsanlage gemäss § 5 Abs.2

012

eine einfache, nicht-übertragbare Lizenz für die Sulfierung und Extraktion erteilen, wobei die "angemessenen Bedingungen" auszuhandeln wären. Eine Lizenzierung des vollständigen Oxo-Extraktions-Verfahrens durch die Verwertungsgesellschaft an Dritte - sei es im In- oder im Ausland - wäre nicht möglich; die Verwertungsgesellschaft könnte nur das Verfahren bis zum Rohalkohol-Gemisch lizenzieren, während die Sulfierung und Extraktion von dem oder den Partnern der Verwertungsgesellschaft gesondert lizenziert werden müsste.

Es fragt sich, ob es zweckmässig ist, den Zweier-Vertrag im Hinblick auf das Oxo-Extraktions-Verfahren abzuändern oder zu ergänzen. Eine Einbeziehung des Oxo-Extraktions-Verfahrens in das Vertragsgebiet hätte zur Folge, dass die Patente und Erfahrungen auch bezüglich Sulfierung und Extraktion für die ganze Welt gepoolt werden. Dies erscheint mir nicht ratsam; zunächst ist darauf hinzuweisen, dass mit der Einbeziehung der Sulfonate für die ganze Welt der Zweier-Vertrag gefährlich in den Bereich der Weiss-Verträge ("kosmetische Präparate") käme. Sodann müsste bei Einbeziehung der Sulfierung und Extraktion der Verteilungsschlüssel für die Verteilung der Lizenzeinnahmen geändert werden; da auf dem Gebiet der Sulfierung und Extraktion die I.G. erheblich mehr einbringen würde als die Ruhrchemie, wäre die I.G. auch berechtigt, von den Lizenzeinnahmen aus diesen Gebieten einen Voraus zu beanspruchen, ähnlich wie ihn die Ruhrchemie für die Oxo-Synthese beansprucht hat.

Wenn die Ruhrchemie den Wunsch haben sollte, sicherzustellen, dass die Lizenznehmer der Verwertungsgesellschaft gegebenenfalls auch das Oxo-Extraktions-Verfahren ausüben können, so könnte man daran denken, den Zweier-Vertrag durch eine Klausel zu ergänzen, wonach jeder der beiden Partner sich verpflichtet, seine Patente und Erfahrungen für die Sulfierung und Extraktion zu jeweils festzulegenden Bedingungen einem Lizenznehmer der Verwertungsgesellschaft zu lizenzieren, soweit der betreffende Vertragspartner hieran nicht durch vertragliche Bindungen oder durch die Rücksicht auf seine eigenen Geschäftsinteressen

0128

gehindert ist. Es müsste aber m.E. bei einer solchen Ergänzung klargestellt werden, dass es sich hier um keinen Präzedenzfall handelt, damit nicht die Ruhrchemie auch bezüglich anderer Verfahren für die Aufarbeitung von Oxo-Produkten zu Fertigprodukten die Erteilung derartiger Lizenzen durch die I.G. verlangt.

Zweifelhaft könnte erscheinen, wie die Vertragslage ist, wenn beim Oxo-Extraktions-Verfahren die gewonnenen Alkohol-Sulfonate nicht Endprodukte sind, sondern zu Reinalkohol aufgearbeitet werden. Bei dieser Arbeitsweise fällt Alkohol in zwei verschiedenen Stufen an, nämlich einmal das Rohalkohol-Gemisch nach der Reduktions-Stufe und dann der Reinalkohol bei der letzten Stufe. Da nach § 1 Abs.1 b die Überführung der bei der Oxo-Synthese gewonnenen Primär-Produkte in Säuren bezw. Alkohole zum Vertragsgebiet gehört, ohne dass es auf die Art und Weise dieser Überführung ankommt, ist zweifelhaft, ob nicht das Oxo-Extraktions-Verfahren, wenn es bis zum Reinalkohol durchgeführt würde, unter das Vertragsgebiet des Zweier-Vertrags fiele. M.E. sollte klargestellt werden, dass das Vertragsgebiet nur bis zur Herstellung des Rohalkohol-Gemisches reicht und dass die Herstellung der Reinalkohole aus dem Rohalkohol-Gemisch über die Sulfonate gemäss der oben vorgeschlagenen Zusatzklausel von den einzelnen Partnern (nicht von der Verwertungsgesellschaft) lizenziert wird. Diese Lösung scheint mir deshalb richtig zu sein, damit nicht die Verfahrensstufen Sulfierung und Extraktion je nach dem Endprodukt (Sulfonat oder Reinalkohol) vertraglich verschieden behandelt werden.

2.) Dreier-Vertrag.

Das "Vertragsgebiet" des Dreier-Vertrags umfasst die Ausübung der Oxo-Synthese auf Basis langkettiger Olefine zwecks Gewinnung von Aldehyden, Fettalkoholen und Fettsäuren als Ausgangsstoffe für die Herstellung bestimmter Produkte. Die Produktion der Dreier-Anlage soll also beim Fettalkohol bezw. der Fettsäure abgeschlossen werden; die Aufarbeitung zu Fertigprodukten (z.B. Sulfonate) ist nach der bisherigen Vertragskonstruktion Sache der einzelnen Partner.

0129

Einer Erweiterung der Dreier-Anlage derart, dass darin die fertigen Sulfonate hergestellt werden, wird Henkel vielleicht mit Rücksicht auf die Ausnutzung seiner vorhandenen Sulfierungs-Kapazitäten widersprechen. Wenn Henkel dies tut, so bleibt nichts anderes übrig, als die Produktion der Dreier-Anlage beim Rohalkohol-Gemisch abzuschliessen und das Rohalkohol-Gemisch den Partnern zur Weiterverarbeitung zur Verfügung zu stellen, was im Hinblick auf die Rücklieferung der paraffinischen Kohlenwasserstoffe aus Transportgründen unerwünscht wäre.

Wenn man sich entschliessen würde, das Oxo-Extraktions-Verfahren in der Dreier-Anlage bis zu den Alkohol-Sulfonaten anzuwenden, so wäre die Vertragslage folgende:

Die Oxo-Gesellschaft würde für die eigentliche Oxo-Synthese eine Lizenz von der Verwertungsgesellschaft erhalten; die Reduktion der Aldehyde zum Rohalkohol-Gemisch würde der Oxo-Gesellschaft gemäss Ziff.10 des Dreier-Vertrags als "Zusatz-Verfahren" unentgeltlich zur Verfügung zu stellen sein. Über die Sulfierung und Extraktion müssten zusätzliche Vereinbarungen getroffen werden; dabei wäre es wohl nicht richtig, wenn die Partner wie bei den in Ziff.10 geregelten Zusatz-Verfahren verpflichtet würden, ihre Rechte für die Sulfierung und Extraktion unentgeltlich der Oxo-Gesellschaft zur Verfügung zu stellen. Das unentgeltliche Zurverfügungstellen der in Ziff.10 erfassten Zusatz-Verfahren beruht auf der Unterstellung, dass alle drei Partner gleich viel bringen. Diese Unterstellung gilt nicht in gleicher Weise für die Sulfierung und Extraktion. Zwar wird es schwer sein, im Verhältnis zu Henkel die Auffassung durchzusetzen, dass die I.G. mehr bringt als Henkel, sodass sich I.G. und Henkel für ihre ursprünglichen Quoten (je 1/3) wohl eine gegenseitige Freilizenz auf die Sulfierung und Extraktion werden gewähren müssen. Dagegen bringt die I.G. im Vergleich zur Ruhrchemie unzweifelhaft mehr ein, sodass die I.G. für die Ruhrchemie-Quote eine Lizenzgebühr auf die Sulfierung und Extraktion verlangen kann; daran ändert auch nichts die Tatsache, dass Henkel die Quote der Ruhrchemie gekauft hat, da sich die zwischen I.G. und Henkel zu vereinbarende gegenseitige Freilizenz immer nur auf gleiche Mengen beziehen kann.

0130

Die Bestimmungen des Dreier-Vertrags über die Lieferung der in der Gemeinschaftsanlage erzeugten Produkte an die Vertragspartner (Ziff.14 des Dreier-Vertrags) brauchen im Prinzip nicht geändert zu werden, wenn die Dreier-Gesellschaft nach dem Oxo-Extraktions-Verfahren Sulfonate herstellt. Die drei Partner würden die Sulfonate zu Selbstkosten plus den vorgesehenen Zuschlägen von der Oxo-Gesellschaft geliefert erhalten und wären in der Preisstellung für den Weiterverkauf an Dritte frei; Henkel kann also nicht den Standpunkt einnehmen, dass die Herstellung der fertigen Sulfonate in der Dreier-Anlage ein Abweichen von den Grundgedanken des Dreier-Vertrags bedeutet, wonach der Gewinn aus der Aufarbeitung zum Fertigprodukt ausschliesslich den einzelnen Partnern zugute kommen soll.

gez. Heintzeler

D. Herrn Dir.Dr.ter Meer,Ffm.
Herrn Dir.Dr.Bütefisch,Leuna,
Herrn Dir.Dr.Ambros,Lu.
Herrn Dir.Dr. Reppe,Lu.
Patentabteilung,Lu.
Herrn Dr. Dr. Müller-Cunradi, Pf.

Anlage 1

DR. OTTO AMBROS
MITGLIED DES VORSTANDES
DER I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

LUDWIGSHAFEN A. RH.
Fernsprecher 6498

1. August 1940 / Bl

+ Fr. Blu
Reppe
Zu / TH
Heinecke

Herrn
Professor Dr. M a r t i n
Ruhrchemie A.G.

O b e r h a u s e n - H o l t e n

Sehr geehrter Herr Professor!

Ich komme zurück auf unsere Besprechung vom Montag, den 29. Juli und teile Ihnen mit, daß ich sofort Gelegenheit genommen habe, mit unseren Ludwigshafener Fachbearbeitern das Thema der direkten Herstellung von Sulfonaten aus Olefinen zu besprechen. Dabei erfuhr ich vorweg, daß unsere Herren über diese Fragen auch mit Ihren Herren Dr. Roelen und Dr. Landgraf anläßlich ihres letzten Besuchs in Ludwigshafen gesprochen haben und ihnen darlegten, daß diese Möglichkeit in Parallele zu der Herstellung von Sulfonaten über die Oxo-Verbindungen zu betrachten ist.

Sie wollten von mir eine kurze zusammenfassende Darstellung dieses Gebietes haben, damit wir uns in Bälde über die Gegenüberstellung der beiden Verfahren zur Herstellung von Sulfonaten aussprechen können. Ich darf Ihnen daher unsere theoretischen Auffassungen zu Ihrer Orientierung vorausschicken.

Es gelingt, nach verschiedenen spezifisch entwickelten Verfahren an Olefine Schwefelsäureester anzuhängen, und zwar entweder unter Bildung von echten Sulfosäuren oder von Schwefelsäureestern gemäß der folgenden Reaktionsschemen:

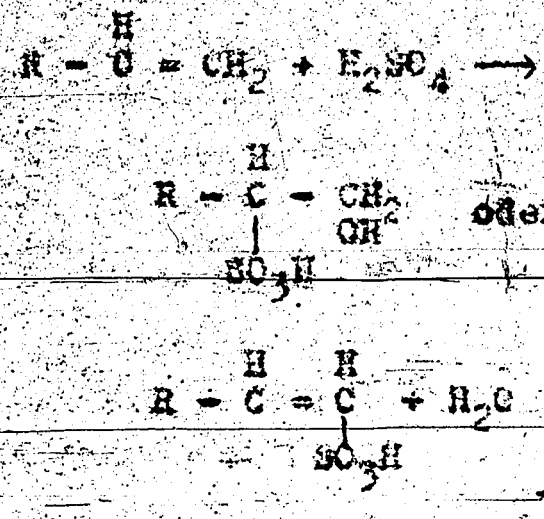
I.

$$R-\overset{H}{C}=CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow R-\overset{H}{\underset{O}{\underset{|}{C}}}-CH_3 \quad \text{mit 98 \% } H_2SO_4 \text{ bei 35°C}$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad SO_3H$$

./.

00132

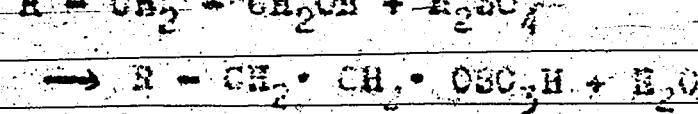
II.



Dabei ist es nicht sicher, ob die nach der Wasserabspaltung auftretende Doppelbindung in der hier gekennzeichneten Lage bleibt. Durch Variationen in der Methodik der Sulfonierung kann man die Typen I oder II erhalten.

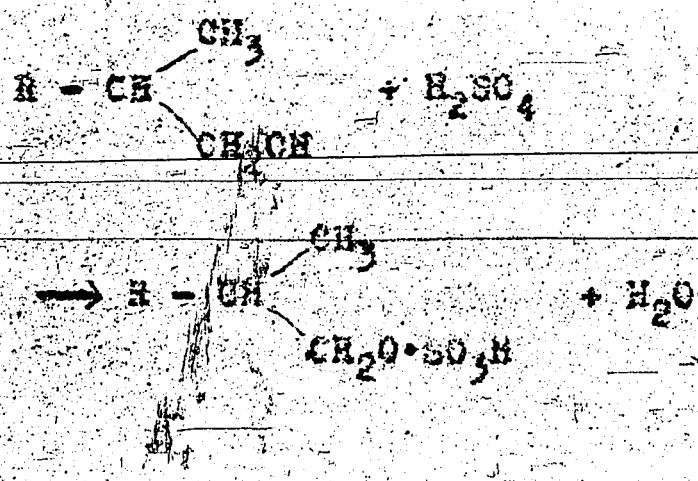
Im Gegensatz dazu sind die Fettalkoholsulfonate, d.h. die Schwefelsäureester der verschiedenen Alkohole mit primärer Hydroxylgruppe, wie folgt aufgebaut:

III.



Bei den Alkoholen, die aus der Oxo-Reaktion entstammen, kommt noch eine weitere Form in Frage:

IV.



./.

00130

Wir wissen nun, daß alle diese verschiedenen Typen charakteristische Eigenschaften bezüglich ihrer Emulgierwirkung, ihres Waschvermögens, ihrer Löslichkeit und auch ihrer Stabilität beim sauren Kochen u.a. aufweisen. So sind z.B. die Sulfonate der primären Alkohole, also der Gruppe III und IV, stabiler als die Sulfonate sekundärer Alkohole, wie sie in Gruppe I gekennzeichnet sind.

Seit Jahren arbeitet nun Ludwigshafen auf diesem interessanten Gebiet und hat neben einem reichen Erfahrungsschatz einen umfassenden Patentschutz im In- und Ausland erworben. Ich erwähnte Ihnen bereits in diesem Zusammenhang eine besondere patentrechtliche Regelung, die wir mit der Bataafschen Petroleum Mij. getroffen haben.

Wir haben in den letzten Jahren auch verschiedene Produkte in die Fabrikation genommen, wobei wir teilweise von Olefinen ausgingen, die aus natürlichen Fettalkoholen durch vorheriges Abspalten von Wasser katalytisch gewonnen wurden. An die Doppelbindung wird Schwefelsäure angelagert und so z.B. die Amphoseife 18 gewonnen, deren ausgezeichnetes Emulgiervermögen und deren Säurebeständigkeit besonders auffallend ist. Unser großes Handelsprodukt ist z.Zt. ein Sulfonat aus einem natürlichen Wachsalkohol, wie er durch Reduzieren von Paraffincarbonsäuren oder natürlichen Fettsäuren oder durch Spalten von Spermöl gewonnen wird.

Die Fabrikation auf Basis synthetischer Olefine haben wir nur im Technikumsmaßstab durchgeführt, da uns bisher eine genügend breite Ausgangsbasis fehlte. Wir verwendeten dazu hauptsächlich die bekannten Gemische aus Olefinen und Paraffinen, wie sie bei den Versuchen von Dr. Michael anfallen, und wie sie wohl jetzt nach Ihren Mitteilungen in der Abhandlung des Fischer-Verfahrens bei Ihrer Anlage gewonnen werden. Ingleicher Weise ließen sich für die Sulfierung auch die Olefine, wie sie durch Cracken von Paraffinen gewonnen werden, verwenden. Man hat eine besondere Sulfonierung solcher Gemische ausgearbeitet und auch einen Weg gefunden, wie das rohe Sulfonierungs-Gemisch in ein reines Sulfonat und das Paraffinrücköl aufgearbeitet wird.

./.

00134

Bei der prinzipiellen Entscheidung, ob man nun auf dem Gebiet der Herstellung von Waschmitteln über das Oxo-Verfahren gehen, oder ob man den oben gekennzeichneten einfacher erscheinenden Weg der Sulfonierung von Olefinen einschlagen soll, wird vor allem die Beurteilung der gewonnenen Produkte durch die Anwendungstechnik der Waschmittel-Herstellung entscheidend sein.

Wir sind deshalb übereingekommen, daß Sie uns eine größere Probe von 250 kg des von Ihnen beschriebenen Dieselöls mit ca. 50 % Olefine zusenden, mit dem wir in unserer Technikums-Apparatur sofort die Sulfonierung durchführen werden. Außerdem wollten Sie uns die Alkohole, wie sie aus den entsprechenden Olefinen nach dem Oxo-Verfahren hergestellt werden, zur Verfügung stellen, damit dann im Waschversuch der Vergleich auch mit Ihrem Material aus Holten durchgeführt werden kann. Auf dieser Basis können wir bei dem von Ihnen freundlicherweise beabsichtigten Besuch in Ludwigshafen die kalkulatorische Seite besprechen und die Auswirkungen klären.

Zum Schluß möchte ich auch ganz kurz auf die von Ihnen gekennzeichneten Arbeitsziele von Rheinpreußen eingehen, die so, wie ich sie verstand, darauf hinzielen, aus Olefinenvon C_5-C_{10} durch Verkochen des Schwefelsäureesters die entsprechenden Alkohole herzustellen. Nach unseren Kenntnissen werden diese höheren Alkohole bei der Verkochung Neigung haben, wieder in die Olefine zurückzugehen. Ich glaube deshalb, daß hier die Oxo-Reaktion dem Verfahren von Rheinpreußen vorzuziehen sein wird.

Ich hoffe, Ihnen mit diesen Angaben gedient zu haben und freue mich auf unsere baldige weitere Aussprache.

Mit besten Grüßen

Ihr

gez. Dr. O. Ambros

00135

Anlage 2

Kühlchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Oberhausen-Holten, den 11.9.1940
Abt. VL Bü/Fu.- No. 1106 - A.360

z. Hauptakten /
Korr. d. Abt. /

Dieselöl

Lieferung an I.G. Farbenindustrie A.G. z.Hd. Herrn Dir.Dr.Ambros
Ludwigshafen / Rhein.

1 Kanne 18,7 kg netto

$d_{20}^{0°C}$ = 0,782

Schwefelphosphorsäurelösliches = 49,5 Vol.%

Siedeanalyse (Engler)

Siedebeginn 183°C

190	-	3,5 Vol.%
200	-	15,0 "
210	-	31,0 "
220	-	42,5 "
230	-	55,0 "
240	-	65,0 "
250	-	75,0 "
260	-	83,0 "
270	-	90,5 "
280	-	95,0 "
286	-	97,5 "

S.K.Z. - 239,8

Ddy.: Ma.

00138

Anlage 3

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Oberh.-Holten, den 2.10.40.
Abvg. FL : Roe/Br.

Über die Durchführung der Oxo-Synthese.

(Dritte Mitteilung.)

1.) Die Fortschritte der letzten Zeit betreffen vor allem die halbtechnische Durchführung.

Die beiden, inzwischen in Betrieb genommenen grossen Steigrohröfen, welche ein Fassungsvermögen von 80 l Reaktionsprodukt je Einsatz und je Ofen haben, konnten ohne Schwierigkeit benutzt werden und haben sich nach Anbringung einiger Verbesserungen bestens bewährt.

Es hat sich herausgestellt, dass das Umpumpen des Wassergases, bezw. des Wasserstoffes besonders vorteilhaft ist. Man kann auf diese Weise durch Erhöhung der umgepumpten Gasmenge die Reaktionsgeschwindigkeit stark beschleunigen. So konnten wir auch die Hydrierung durch Umpumpen des Wasserstoffes in der gleichen Zeit wie die Wassergasaufnahme beenden, z.B. in 20 ÷ 30 Minuten. Dementsprechend können nun beide Öfen gleich dimensioniert werden und für beide Zwecke benutzt werden.

Durch Herabsetzen der umgepumpten Gasmenge kann man andererseits die Reaktionsgeschwindigkeit hemmen, falls die entwickelte Wärme eine zu grosse Temperatursteigerung bewirken würde.

2.) Fortschritte und wichtige Betriebserfahrungen wurden ferner hinsichtlich der Destillation der Reaktionsprodukte zur Gewinnung von reinen Alkoholen gemacht. Die hierfür benutzte halbtechnische Vakuumapparatur arbeitet seit einiger Zeit zur vollen Zufriedenheit.

Folgende Arbeitsregel wurde als zweckmässig erkannt. Zur Erzielung einer höchstmöglichen Fraktionierwirkung muss die Destillation bei dem höchstmöglichen Druck durchgeführt werden. Andererseits ist durch die Zersetzlichkeit der höheren Alkohole eine obere Temperaturgrenze gegeben. Daher destillieren wir die Reinalkohole bei konstanter Blasentemperatur von 160 - 180°C, wobei wir das Vakuum der Molekülgrösse des

0013

Kohlechemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Alkohols anpassen.

Die Notwendigkeit, besonders niedere Drucke anwenden zu müssen, vermeiden wir durch gleichzeitiges Spülen mit Wasserdampf. Das Übertreiben des C_{18}- ols gelingt z.B. bei 180°C und Dampfspülung mit 4 - 5 mm Hg absol.

Destilliert man die Alkohole bei zu hohen Temperaturen, so tritt infolge Wasserabspaltung eine OH-Zahl-Verlust ein, während gleichzeitig ein unangenehmer Geruch auftritt. Die aus derartigen Alkoholen hergestellten Sulfonate haben einen schlechten Geruch und sind klebrig.

3.) Die in der halbtechnischen Versuchsanlage erzielten Ausbeuten an Reinalkoholen betrugen im Mittel 95% der Theorie, bei einzelnen Versuchen bis zu 100%.

4.) An Isobutylen konnte Wassergas in normaler Weise angelagert werden. Die Anlagerung fand jedoch nur an einen endständigen Kohlenstoffatom statt.

gez. Roelen.

00138

Anlage 4

4

Oxo - Kalkulation

(nach Martin und Roelen)

	Pfg.
100 kg Olefin (für Ausbeute von 95 % der Theorie)	38.00
CO/H_2 }	1.30
H_2 }	
Kontakt für Oxo und Hydrierung	0.60
Destillation	
Fraktionieren des Einsatzöles	6.00 x) } X
" " " Roh - Oxo	1.50 xx) }
Wasser	
Strom - vor allem für Kompression	2.30
Zuschläge	1.60
Löhne	4.80
Amortisation } 15 % von 6 Mill. RM	15.00
Zinsen }	
	71.10
	70,60

x) Prof. Martin rechnet hier nur mit 1.90 Pfg
xx) " " " " " 0.50 "

X soll vielleicht noch zur Leitung auf 10.—
31.—

0139

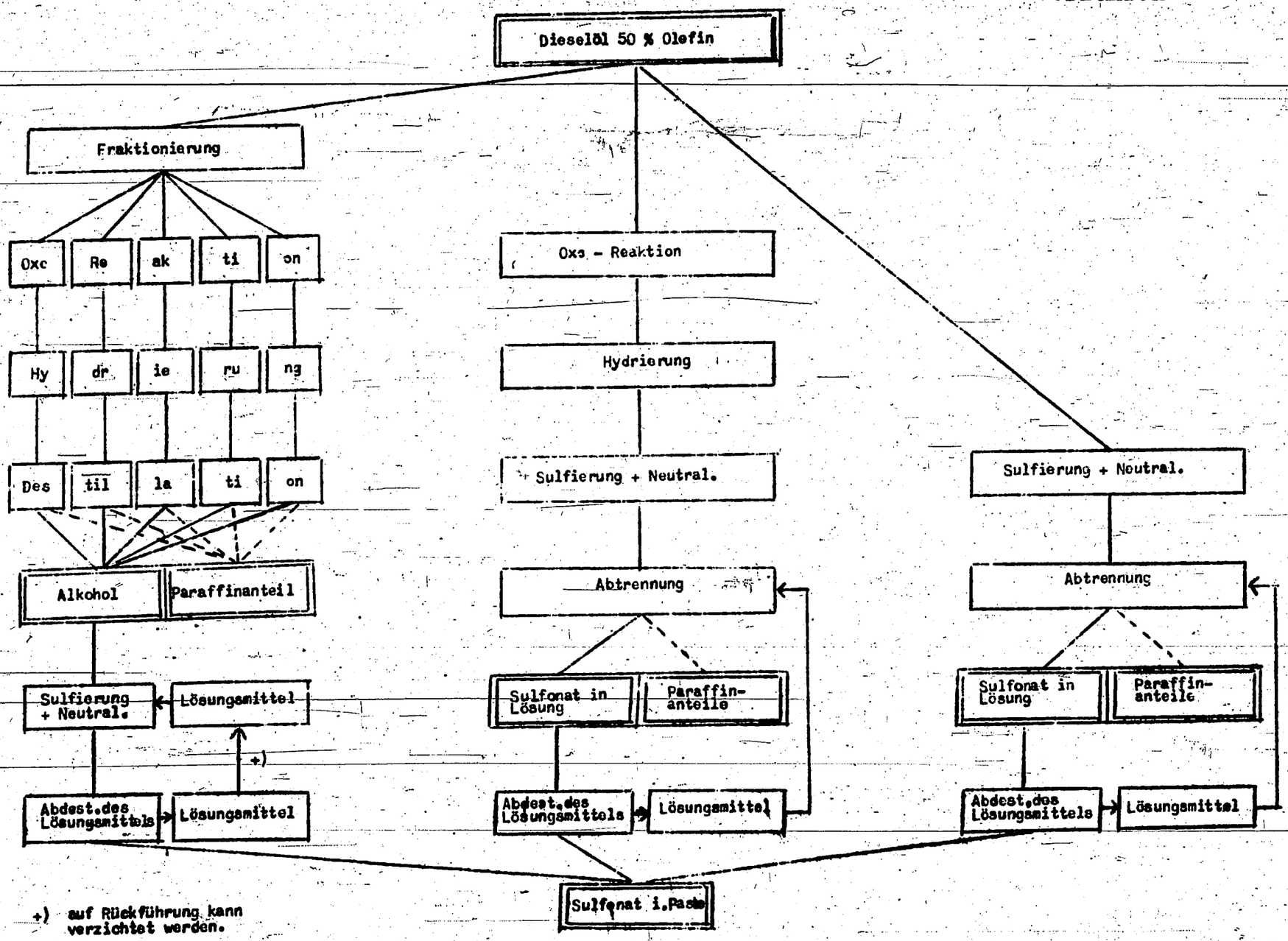
5.

Anlage 5

A.) Oxo-Verfahren

B.) Oxo-Abtrennungsverfahren

C.) Olefin-Schwefelsäure-Verfahren



+) auf Rückführung kann verzichtet werden.

0140

DR. OTTO AMBROS
MITGLIED DES VORSTANDES
DER I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

LUDWIGSHAFEN A. RH.,
Fernsprecher 6496

1. August 1940 / Si

Einschreiben

Herrn
Professor Dr. M a r t i n
Ruhrchemie A.G.

O b e r h a u s e n - H o l t e n

ø Herrn Dir. Dr. ter Meer
" " Dr. Reppe
ZW / TH - Abt.
Herrn Dr. Heintzeler

Sehr geehrter Herr Professor!

Ich komme zurück auf unsere Besprechung vom Montag, den 29. Juli und teile Ihnen mit, daß ich sofort Gelegenheit genommen habe, mit unseren Ludwigshafener Sachbearbeitern das Thema der direkten Herstellung von Sulfonaten aus Olefinen zu besprechen. Dabei erfuhr ich vorweg, daß unsere Herren über diese Fragen auch mit Ihren Herren Dr. Roelen und Dr. Landgraf anläßlich ihres letzten Besuchs in Ludwigshafen gesprochen haben und ihnen darlegten, daß diese Möglichkeit in Parallele zu der Herstellung von Sulfonaten über die Oxo-Verbindungen zu betrachten ist.

Sie wollten von mir eine kurze zusammenfassende Darstellung dieses Gebietes haben, damit wir uns in Bälde über die Gegenüberstellung der beiden Verfahren zur Herstellung von Sulfonaten aussprechen können. Ich darf Ihnen daher unsere theoretischen Auffassungen zu Ihrer Orientierung vorausschicken.

Es gelingt, nach verschiedenen spezifisch entwickelten Verfahren an Olefine Schwefelsäureester anzuhängen, und zwar entweder unter Bildung von echten Sulfosäuren oder von Schwefelsäureestern gemäß der folgenden Reaktionschemen:

I.

$$R - \overset{H}{C} = CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow R - \overset{H}{\underset{O}{\underset{|}{C}}} - CH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad SO_3H$$

./.

0014

DR. OTTO AM
MITGLIED DES VORS
DER I.G. FARBENINDUSTRIE

Wir wissen nun, daß die II. dieser verschiedenen Typen charakteristischen Eigenschaften bezüglich ihrer Emulgierwirkung, ihrer Verhaltens gegen Kalkseife, Waschvermögen und auch ihrer Stabilität beim Kochen in Laugen usw. mehr oder weniger stark unterschiedlich sind. Z.B. sind die Sulfonate der primären Alkohole, also der Gruppe III und IV, stabiler als die Sulfonate der Gruppe I oder II, die also in Gruppe I gekennzeichnet sind.

$$R - \underset{\displaystyle SO_3H}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}} - \underset{\displaystyle OH}{CH_2} \quad \text{oder}$$

$$R - \underset{\displaystyle SO_3H}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}} = \overset{\displaystyle H}{C} + H_2O$$

Dabei ist es nicht sicher, ob die nach der Wasserabspaltung auftretende Doppelbindung in der hier gekennzeichneten Lage bleibt. Durch Variationen in der Methodik der Sulfonierung kann man die Typen I oder II erhalten.

Im Gegensatz dazu sind die Fettalkoholsulfonate, d.h. die Schwefelsäureester der verschiedenen Alkohole mit primärer Hydroxylgruppe, wie folgt aufgebaut:

III.

$$R - CH_2 - CH_2OH + H_2SO_4$$
$$\longrightarrow R - CH_2 \cdot CH_2 \cdot OSO_3H + H_2O$$

Bei den Alkoholen, die aus der Oxo-Reaktion entstammen, kommt noch eine weitere Form in Frage:

IV.

$$R - \underset{\displaystyle CH_2OH}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}} + H_2SO_4$$
$$\longrightarrow R - \underset{\displaystyle CH_2O \cdot SO_3H}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}} + H_2O$$

./.

00142

Wir wissen nun, daß alle diesen verschiedenen Typen charakteristische Eigenschaften bezüglich ihrer Emulgierwirkung, ihres Waschvermögens, ihrer Löslichkeit und auch ihrer Stabilität beim sauren Kochen u.a. aufweisen. So sind z.B. die Sulfonate der primären Alkohole, also der Gruppe III und IV, stabiler als die Sulfonate sekundärer Alkohole, wie sie in Gruppe I gekennzeichnet sind.

Seit Jahren arbeitet nun Ludwigshafen auf diesem interessanten Gebiet und hat neben einem reichen Erfahrungsschatz einen umfassenden Patentschutz im In- und Ausland erworben. Ich erwähnte Ihnen bereits in diesem Zusammenhang eine besondere patentrechtliche Regelung, die wir mit der Bataafschen Petroleum Mij. getroffen haben.

Wir haben in den letzten Jahren auch verschiedene Produkte in die Fabrikation genommen, wobei wir teilweise von Olefinen ausgingen, die aus natürlichen Fettalkoholen durch vorheriges Abspalten von Wasser katalytisch gewonnen wurden. An die Doppelbindung wird Schwefelsäure angelagert und so z.B. die Amphoseife 1 gewonnen, deren ausgezeichnetes Emulgiervermögen und deren Säurebeständigkeit besonders auffallend ist. Unser großes Händelsprodukt ist z.Zt. ein Sulfonat aus einem natürlichen Wachsalkohol, wie er durch Reduzieren von Paraffincarbonsäuren oder natürlichen Fettsäuren oder durch Spalten von Spermöl gewonnen wird.

Die Fabrikation auf Basis synthetischer Olefine haben wir nur im Technikumsmaßstab durchgeführt, da uns bisher eine genügend breite Ausgangsbasis fehlte. Wir verwendeten dazu hauptsächlich die bekannten Gemische aus Olefinen und Paraffinen, wie sie bei den Versuchen von Dr. Michael anfallen, und wie sie wohl jetzt nach Ihren Mitteilungen in der Abwandlung des Fischer-Verfahrens bei Ihrer Anlage gewonnen werden. Ingleicher Weise ließen sich für die Sulfierung auch die Olefine, wie sie durch Kracken von Paraffinen gewonnen werden, verwenden. Man hat eine besondere Sulfonierung solcher Gemische ausgearbeitet und auch einen Weg gefunden, wie das rohe Sulfonierungs-Gemisch in ein reines Sulfonat und das Paraffinrücköl aufgearbeitet wird.

./.

00143

Bei der prinzipiellen Entscheidung, ob man nun auf dem Gebiet der Herstellung von Waschmitteln über das Oxo-Verfahren gehen, oder ob man den oben gekennzeichneten einfacher erscheinenden Weg der Sulfonierung von Olefinen einschlagen soll, wird vor allem die Beurteilung der gewonnenen Produkte durch die Anwendungstechnik der Waschmittel-Herstellung entscheidend sein.

Wir sind deshalb übereingekommen, daß Sie uns eine größere Probe von 250 kg des von Ihnen beschriebenen Dieselöls mit ca. 50 % Olefine zusenden, mit dem wir in unserer Technikums-Apparatur sofort die Sulfonierung durchführen werden. Außerdem wollten Sie uns die Alkohole, wie sie aus den entsprechenden Olefinen nach dem Oxo-Verfahren hergestellt werden, zur Verfügung stellen, damit dann im Waschversuch der Vergleich auch mit Ihrem Material aus Holten durchgeführt werden kann. Auf dieser Basis können wir bei dem von Ihnen freundlicherweise beabsichtigten Besuch in Ludwigshafen die kalkulatorische Seite besprechen und die Auswirkungen klären.

Zum Schluß möchte ich auch ganz kurz auf die von Ihnen gekennzeichneten Arbeitsziele von Rheinpreußen eingehen, die so, wie ich sie verstand, darauf hinzielen, aus Olefinenn von C_5-C_{10} durch Verkochen des Schwefelsäureesters die entsprechenden Alkohole herzustellen. Nach unseren Kenntnissen werden diese höheren Alkohole bei der Verkochung Neigung haben, wieder in die Olefine zurückzugehen. Ich glaube deshalb, daß hier die Oxo-Reaktion dem Verfahren von Rheinpreußen vorzuziehen sein wird.

Ich hoffe, Ihnen mit diesen Angaben gedient zu haben und freue mich auf unsere baldige weitere Aussprache.

Mit besten Grüßen
Ihr
gez. Dr. O. Ambros

0014

120.000 to

Fischer-Benzin-Synthese
Verfahren der D.K.G.

40.000 to

Langparaffine
$C_{10} - C_{20}$

Martin Patente
D.K.G. - Modifikationen

Oxosynthese

40.000 to

Fettalkohole

30.000 to — Henkel F.S. Fettalkoholverf.

10.000 to

durch Krackung

Benzin
Dieselöl
Schmieröl

Langparaffine
$< C_{10}$

Martin Patente
D.K.G. - Modifikationen

Oxosynthese

Chemie
gemeinsam
Ruhrchemie - F.S.

Anwendung der Martinschen Patente auf andere Rohstoffe

[Lizenz an F.S.]

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Büro Sparte I

Chiffr. Kabel Nr. 762
eingeg. 23.7.1940 Hü.

22. Juli 1940

47 Newyork 223 CDE 22 1455 Via Transradio

Anilinfabrik Spartenbüro Ludwigshafen.

For Ringer

Re Ruhrchemie fatty acid process stop Standard refers to discussion between you and Howard at Basel in which you informed Howard regarding Martins willingness to license above process in USA stop Delivery of information for study of process was promised Howard for meeting with Martin at Berlin which however was cancelled stop Standard anxious to obtain promised technical and cost data stop If you can arrange for release of desired information we suggest forwarding through Ahrens stop Please give preliminary advise by cable

ICHEMY

Wurde fernmündlich telephonisch Rücksprache mit Dr. Hofer Büro Sparte I 25.7.40 Lucke

Ø Herrn Dir.Dr. ter Meer ✓
Herrn Dir.Dr. von Knieriem
Herrn Dir.Dr. Bütefisch
Herrn Dir.Dr. Ambros
Rechtsabteilung
Patentabteilung

213 542-10M-410

Durchschlag

00148

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Büro Sparte I

Dr. F. Ringer

29. Juli 1940 /Hü.

Herrn
Prof. Dr. Martin
Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen - Holten.

Betr.: Oxo-Verfahren.

Sehr geehrter Herr Professor!

Wie ich Ihnen bereits telefonisch mitteilte, hat sich Mr. Howard wegen des Oxo-Verfahrens über die Chemnyco mit folgendem chiffrierten Kabel an uns gewandt:

"Re Ruhrchemie fatty acid process stop Standard refers to discussion between you and Howard at Basel in which you informed Howard regarding Martins willingness to license above process in USA stop Delivery of information for study of process was promised Howard for meeting with Martin at Berlin which however was cancelled stop Standard anxious to obtain promised technical and cost data stop If you can arrange for release of desired information we suggest forwarding through Ahrens stop Please give preliminary advise by cable

Inchemy".

Mr. Howard hat bisher noch kein Exemplar Ihrer Notiz erhalten. Das ihm zugedachte Exemplar, das Herr Dr. Duisberg mitnehmen sollte, ist wegen der damaligen überstürzten Ereignisse nicht mehr rechtzeitig in die Hände von Herrn Dr. Duisberg gelangt. Wie verabredet, habe ich jetzt dieses Exemplar über Tokio

-2-

213 542-10M-410

Durchschlag

0014

an die Chemnyco abgesandt, da die Beförderung mit Clipper nach unseren Informationen nicht unbedenklich ist. Die Chemnyco haben wir durch folgendes Kabel von der Absendung dieser Unterlagen benachrichtigt:

"Euer Kabel 22. Juli gewünschte Anlage (Angabe) abgesandt stop Übermittlung eines hinreichenden Auszugs durch Kabel nicht möglich

Anilinfabrik".

Mit bestem Gruß und Heil Hitler!

Ihr sehr ergebener

gez. Ringer

Herrn Dir.Dr. ter Meer ✓
Herrn Dir.Dr.Bütefisch
Herrn Dir.Dr. von Knieriem
Herrn Dir.Dr. Ambros
Herrn Dr. Heintzeler

213 542-10M-410

Durchschlag

0148

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Büro Sparte I

29. 7. 40

62 807

Inchemy
Newyork

Angabe

Euer Kabel 22. Juli gewünschte ~~Anlage~~ abgesandt stop Übermittlung eines hinreichenden Auszugs durch Kabel nicht möglich

Anilinfabrik.

Herrn Dir.Dr. ter Meer
Herrn Dir.Dr. Bütefisch
Herrn Dir.Dr. von Knieriem
Herrn Dir.Dr. Ambros
Herrn Dr. Heintzeler

Dr. Li/Hl.

Durchschlag

213 542-10M-410

0149

☆ Herrn Dr. D. te Meer

BÖHME FETTCHEMIE GMBH

CHEMNITZ
NEEFESTRASSE 119-125
RUF 35345

Dr.-Ing. W. Böhme

22.Juni 1940/Dr.B/KZ

Firma J.G.Farbenindustrie A.-G. /z.Hd.Herrn Dir.Dr.Ambros
Firma Ruhrchemie / z.Hd.Herrn Professor Dr.Martin
Firma Henkel & Cie./ z.Hd.Herrn Werner Lüps

Betr.Analyse von Oxo-Produkten.

Sehr geehrter Herr Dr. Ambros !

Ich bestätige Ihr Schreiben vom 13.Juni in obiger Angelegenheit.

Im grossen und ganzen sind die vorgeschlagenen Analysenmethoden ja wohl von allgemeiner Gültigkeit. Eine endgültige Stellungnahme hierzu möchte ich mir aber vorbehalten, bis ich über die von Ihnen in Aussicht gestellte grössere Menge Oxo-Produktes verfüge und die Analyse auf Grund der Vorschläge der J.G. bezw. mit Abänderungsvorschlägen durchführen lassen kann. Eventuell wäre es uns möglich, eine andere Methode zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen neben Alkoholen zum Vorschlag zu bringen.

Ich möchte ausserdem darauf hinweisen, dass nach unserer Kenntnis des Oxo-Verfahrens doch die Möglichkeit zu bestehen scheint, dass sich unter Verknüpfung zweier Moleküle Olefine hochmolekularer sekundärer Alkohole bilden könnten. Diese Alkohole würden durch die Bestimmung der Hydroxylzahl allein einen Gehalt von aktiven Alkoholen vortäuschen, während sie als Waschmittelrohstoff zweifellos infolge ihres grossen Moleküls vermutlich ausscheiden müssten. Meine Kenntnis des Oxo-Verfahrens beruht aber nur auf eigenen Erwägungen und Versuchen, da ja Einzelheiten des Verfahrens uns noch nicht mitgeteilt worden sind. Ich vermag daher nicht zu beurteilen, ob der von mir angeschnittenen Frage eine Wichtigkeit beizumessen ist. Bei der Analyse des zu übersendenden Oxo-Produktes werden sich ja alle diese Fragen klären lassen.

Der Übersendung des angekündigten Oxo-Produktes entgegensehend verbleibe ich mit

Heil Hitler !

Ihr

00150

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Zwischenprodukten-Gruppe

Böhme Fettchemie / z.Hd. Herrn Professor Dr. Martin
Firma Henkel / z.Hd. Herrn Direktor Dr. Lüps
Firma Böhme Fettchemie / z.Hd. Herrn Direktor Dr. [illegible]tsch

13. Juni 1940 / Fr.

Unter Bezugnahme auf unsere letzte Besprechung in Berlin am 7. Juni über den Oxo-Vertrag haben wir mit dem Leiter unseres zentralen Untersuchungslaboratoriums, Herrn Dr. Kurzschmitt, die Grundlagen für die Analyse der Vertragsprodukte - höhere Aldehyde, Fettsäuren, Fettalkohole - besprochen. Nach einer vorläufigen Prüfung schlagen wir die in Anlage aufgeführte analytische Methode vor und bitten Sie dann um Ihre Stellungnahme.

Wir würden es für richtig halten, wenn die Fettchemie an die drei Partner je 10 kg Oxo-Produkt, z.B. Fettalkohole, senden würde, damit die drei Stellen unsere vorgeschlagene analytische Methode auf ihre Brauchbarkeit für diesen praktischen Fall erproben können. Ich würde weiter vorschlagen, daß dann die zuständigen Stellen ihre bei der Untersuchung gemachten Erfahrungen und Ergebnisse austauschen und vielleicht in einer gemeinsamen Besprechung behandeln, um zu einer verbindlichen vereinbarten Analysenmethode, die ja dem Oxo-Vertrag angeheftet werden muß, zu kommen.

Ich sehe Ihrer baldigen Stellungnahme mit Interesse entgegen.

Mit Heil Hitler!

Ihr
gez. Ambros

Ø: Herrn Gen.Dir.Dr.Dechamps
" " " ter Meer
" " " Bütefisch

Anlage

553 637-53M-420

Durchschlag

[illegible]015

I.G. Ludwigshafen a./Rh.
Untersuchungslaboratorium. den 13.Juni 1940 b.

Vorschlag des Untersuchungslaboratoriums der I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a./Rhein

zur

Untersuchung und Bewertung von Produkten des Oxovertrages.

Allgemeine Bemerkung: Der Hersteller eines Oxoproduktes gibt jeweils - auf Grund seiner Kenntnis der Ausgangs - Olefin-Paraffinfraktion, der Reaktionsbedingungen, sowie der Aufarbeitung des gelieferten Produktes an, welche Kettenlänge dem als Hauptbestandteil in dem betreffenden Produkt enthaltenen Aldehyd, Alkohol oder der Säure zukommt.

Zur Untersuchung werden bestimmt:

1.) Die Siedeanalyse im Vakuum bezw. Hochvakuum bei vereinbarten, konstant gehaltenen Drucken und genau vereinbarter Apparatur und Arbeitsweise.

2.) Der Gehalt an Aldehyd, Säure und Alkohol durch die Bestimmung der Carbonyl, Säure-und Hydroxylzahl nach folgenden Methoden:

a.) Säurezahl-Bestimmung:

5 g der Probe werden mit etwa 50 ccm neutralem 95 %igem Toluolsprit gelöst und gegen Phenolphtalein mit 1 n Natronlauge titriert.

a = angewandte g Probe

b = verbrauchte ccm 1 n Natronlauge

$$\text{Säurezahl} = \frac{b}{a} \cdot 56{,}112.$$

Sollten ausnahmsweise so stark eigen gefärbte Produkte vorliegen, dass der Phenolphtaleinumschlag nicht zu erkennen ist, kann die Indikation auch mit Alkaliblau oder die Titration nach elektrometrischen Methoden auf einen bestimmten pH-Wert erfolgen.

b.) Carbonylzahl-Bestimmung:

Erforderliche Lösungen.

1.) Hydroxylamin-Reagens: 40 g Hydroxylaminchlorhydrat werden mit 30 ccm Wasser gelöst, mit 300 ccm 95 %igem Alkohol (auch gemäss den Vergällungsvorschriften mit Benzol oder Toluol vergällter Sprit) gemischt und unter Rühren mit 600 ccm 0,5 n alkoholischer Natronlauge versetzt. Die Mischung wird mit 10 ccm Bromphenolblaulösung

./.

0152

(siehe unter 2) versetzt und filtriert.

2.) Bromphenolblaulösung: 0,1 g Bromphenolblau wird mit 3 ccm 0,5 n Natronlauge bis zur völligen Lösung verrieben, worauf mit 25 ccm Wasser verdünnt wird.

Ausführung:

2 g der Probe (bei carbonylarmen Produkten entsprechend mehr) werden im 150 ccm Erlenmeyerkolben mit 75 ccm Hydroxylamin-Reagens eine Stunde auf dem Dampfbad am Rückflusskühler erhitzt und nach dem Erkalten mit 0,5 n Salzsäure bis zum Farbumschlag nach grünlich-gelb titriert. - Gleichzeitig werden 75 ccm des Hydroxylamin-Reagenses als Blindversuch ohne Substanzzugabe ebenso behand lt.

Sind für a g Probe im Hauptversuch b ccm 0,5 n Salzsäure und im Blindversuch a ccm 0,5 n Salzsäure verbraucht worden, so beträgt die

$$\text{Carbonylzahl} = \frac{c-b}{a} \cdot 28{,}55.$$

Anmerkung: Bei stark dunklen Produkten können die Titrationen gegebenenfalls potentiometrisch erfolgen.

c.) Hydroxylzahl-Bestimmung.

In ein Reagensrohr, das etwa in der Mitte nicht zu eng ausgezogen und abgeschnitten ist, werden nacheinander 1/25 Grammaequivalent des Alkohols und 1/20 Mol Essigsäureanhydrid (= 5 ccm = 5 g) eingewogen, worauf das Rohr noch soweit als möglich mit Pyridin (etwa 8 ccm) beschickt und abgeschmolzen wird. Das Rohr wird im Kupferblock eine Stunde bei 120° gehalten und nach Abkühlung in eine bereits 20 ccm Pyridin enthaltende Pulverflasche (von 1 Ltr. Inhalt mit eingeschliffenem und gefettetem Stopfen) fallen gelassen, sodass es zerspringt und beide Flüssigkeiten sich mischen. Danach werden 15 ccm Wasser zugegeben und das Gemisch 15 Minuten stehen gelassen worauf 50 ccm neutralisierter Alkohol zugesetzt und mit 1 n Natronlauge gegen Phenolphtalein titriert wird. Der Wirkungswert des Essigsäureanhydrids wird in gleicher Weise jedoch ohne Zugabe der Probe ermittelt.

a = angewandte g Probe

e = eingewogene g Essigsäureanhydrid

v = verbrauchte ccm 1 n Natronlauge

w = Wirkungswert des Essigsäureanhydrids, ausgedrückt in ccm 1 n Lauge für 1,0000 g Essigsäureanhydrid (aus Blindversuch berechnet)

./.

015

$$\text{Hydroxylzahl} = \frac{e \cdot w - v}{a} \cdot 56{,}112 + \text{Säurezahl.}$$

Die ermittelten Zahlen werden auf die entsprechenden Verbindungen der vom Hersteller angegebenen Kettenlänge umgerechnet. Bei Abwesenheit von anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen (Ester, Äther Säureanhydrid) muss der aus den 3 Zahlen errechnete Sauerstoffgehalt mit dem in der Probe direkt bestimmten Sauerstoffgehalt (Vergleiche Zeitschrift für analyt. Chemie 118(1939) S 245-263 und Berichte 73 (1940) S 391 ufg.) übereinstimmen. Gegebenenfalls muss dann auf solche Verbindungen geprüft und ihr Gehalt quantitativ bestimmt werden. Der Gehalt an Estern kann durch die Bestimmung der Verseifungszahl ermittelt werden, wobei natürlich auch die vorhandenen Säuren und Säureanhydride erfasst werden. Ebenso würden die bei Anwesenheit von Aldehyden bei der Verseifung durch die Cannizzaroesche Reaktion entstehenden Säuren mit erfasst werden. Durch Isolierung des nicht verseiften Anteils und erneute Bestimmung von dessen Carbonylzahl wird der Anteil an Carbonylverbindungen erfasst, der die Cannizzaro'sche Reaktion nicht erlitten hat (grösstenteils also aus Ketonen besteht). Durch entsprechende Umrechnung lässt sich somit der bei der Durchführung der Verseifungszahl durch Cannizzaro'sche Umlagerung neu entstandene Anteil Säure ermitteln. Die Esterzahl ergibt sich dann aus Verseifungszahl - (Säurezahl + Säurezahl der durch Cannizzaroreaktion neu entstandenen Säuren).

Bei Anwesenheit von Säureanhydriden würden sowohl die Säurezahl als auch die Esterzahl je um die Hälfte des vorhandenen Anhydrids zu hoch gefunden werden, wenn die Bestimmung der Säurezahl nach der üblichen oben angegebenen Methode erfolgt.

Wir führen deshalb daneben noch eine Bestimmung der Säurezahl in Pyridinlösung nach folgender Vorschrift aus:

3-5 g der Probe werden mit etwa 50 ccm Pyridin warm gelöst, mit 15 ccm Wasser versetzt und etwa 5 Minuten am Rückflusskühler im schwachen Sieden erhalten, worauf abgekühlt, mit etwa 50 ccm neutralem Toluolsprit verdünnt und mit 1 n Lauge gegen Phenolphtalein titriert wird. - Der Laugenverbrauch wird in Säurezahl umgerechnet und entspricht dem Gehalt an freien Säuren einschliesslich Säureanhydriden. Dadurch wird die vorhandene Säure und das ganze Anhydrid erfasst Die Differenz gegen die übliche S.Z. ergibt mit 2 multipliziert die dem Anhydrid entsprechende Säurezahl. ./.

Erreicht der Sauerstoffgehalt der so ermittelten Verbindungen(freie Säuren, Säureanhydride, Ester, Aldehyde, Ketone und Alkohole) in seiner Summe nicht den direkt bestimmten Sauerstoffgehalt, so kann der Unterschied nur noch durch die Anwesenheit von Äthern bedingt sein.

Ein Gehalt an Paraffinen kann, wenn nötig nach folgender Vorschrift bestimmt werden:

Etwa 60 g des Fettalkohols werden mit etwa 200 ccm Petrolaether (Kp. 30-50°) gelöst, über Nacht mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Aus dem Filtrat wird der Petrolaether auf dem Wasserbad verjagt und der Rückstand in einem Kolben unter Durchsaugen eines geringen, getrockneten Luftstroms bei einem Luftdruck von 20-30 mm Quecksilbersäule 1/2 Stunde im Wasserbad von 60° von den letzten Petrolaetherresten befreit.

50 g des so getrockneten Fettalkohols, dessen Hydroxylzahl zu H bestimmt sei, werden in 200 ccm absolutem - mit metallischem Natrium getrocknetem - Aether gelöst. Zu dieser in einem Rührkessel befindlichen Lösung wird bei 10-15° C innerhalb von 5 Minuten eine Lösung von H · 0,119 g Chlorsulfonsäure (in H · 0,119 · 1,3 ccm absolutem Aether gelöst) eintropfen gelassen, wonach mit etwa 10 ccm absolutem Aether nachgespült wird. Nachdem die Mischung noch 20 Minuten bei 10-15°C nachgerührt wurde, wird sie in eine Mischung von 100 g Eis, 100 ccm Wasser, 2 · H · 0,119 ccm 10 n Natronlauge eingerührt und mit Aether nachgespült. Sollte die entstehende Emulsion gegen Brillantgelbpapier nicht alkalisch reagieren, so ist noch eine entsprechende Menge Natronlauge nachzusetzen. Die Mischung wird mit Hilfe von 100 ccm Toluolsprit in einen Scheidetrichter übergespült und 6 mal nacheinander mit je 150 ccm Petrolaether (Kp. 30-50°C) ausgeschüttelt. Die vereinigten Petrolaetherauszüge werden noch einmal mit einem Gemisch von 40 ccm Toluolsprit und 60 ccm Wasser gewaschen, auf dem Wasserbad unter gelindem Sieden auf etwa 50 ccm eingeengt, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Aus dem Filtrat wird der Petrolaether im Wasserbad verjagt und der Rückstand unter Durchsaugen eines geringen getrockneten Luftstromes bei einem Luftdruck von 20 - 30 mm Quecksilbersäule eine 1/2 Stunde im Wasserbad von 60° C erhitzt und gewogen.

Der erhaltene Rückstand enthält neben den Paraffinen fast immer noch unsulfierte sauerstoffhaltige Verbindungen, deren Menge aus dem Sauerstoffgehalt des Rückstands zu berechnen ist. Hierzu wird vom ./.

0159

Rückstand durch Elementaranalyse der Gehalt an C und H und somit an Sauerstoff bestimmt.

Der gefundene Sauerstoffgehalt wird mit Hilfe der angegebenen Kettenlänge auf Alkohol bezw. Aldehyd umgerechnet und vom gefundenen Unsulfierten abgezogen. Der Rest drückt den Gehalt an Paraffinen aus.

Anspruch

0151

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

Herrn Direktor Dr. Ambros.

Ø: Herrn Dir.Dr.ter Meer
Herrn Dir.Dr.Bütefisch
Herrn Dir.Dr.Reppe
Herrn Dr.Heintzeler

H/H. 5. Juni 1940.

Oxoreaktion der Ruhrchemie.

Die dem Schreiben der Ruhrchemie vom 22.Mai 1940 an Sie beigefügte Äusserung der Patentabteilung der Ruhrchemie zu der Veröffentlichung von Smith, Hawk und Golden über die Umsetzung von Äthylen mit Wassergas scheint uns die durch das Vorhandensein der genannten Veröffentlichung geschaffene patentrechtliche Lage zu optimistisch zu beurteilen.

Aus der Arbeit der amerikanischen Forscher geht auf jeder Fall hervor, dass Kohlenoxyd und Wasserstoff mit Äthylen in Gegenwart kobalthaltiger Katalysatoren reagieren, wobei reichliche Mengen höherer Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltiger Verbindungen entstehen (Seite 3232, Zusammenfassung, Absatz 1, ebenso Seite 3231, letzter Absatz). Nach Tabelle 1 bildeten sich aus 131 Litern umgesetzter Gasmischung 12,69 g Öl, was einer Ausbeute von rund 100 g pro cbm entspricht. Von dem Öl waren 25 bis 30% wasserlösliche, d.h. sauerstoffhaltige Verbindungen. Weitere Mengen dieser Verbindungen befanden sich jedoch auch in der wässrigen Schicht.

Ein anderer Versuch, bei dem diese Menge näher bestimmt wurde, ergab zusammen 33,5 cc flüssige Produkte, von denen 14 cc Wasser und 9,1 cc wasserlöslich waren. Auf die Produkte ausser Wasser bezogen, betrug also die Menge der wasserlöslichen Produkte nahezu 50%. Die sauerstoffhaltigen Verbindungen sind als Aldehyde und Alkohole angegeben, die unter 100° sieden (Seite 3231, Mitte). Endlich heisst es auf Seite 3232 oben: "Wir haben noch nicht festgestellt, ob die höheren Olefine ähnlich wie Äthylen reagieren, jedoch ist dies vermutlich der Fall, mindestens in gewissem Masse."

Somit ist die grundlegende Reaktion offenbar nicht mehr neu und ein Patent kann sich nur noch auf Bedingungen beziehen, unter denen die gewünschten Sauerstoffverbindungen in grösserer Aus-

35-9236-100M-3129

Durchschlag

0015

beute und als Haupt- oder alleinige Produkte erhalten werden. Die Ruhrchemie hat dies auch erkannt, indem sie selbst vorschlägt, eine Abgrenzung hinsichtlich der Temperatur vorzunehmen, die so gewählt werden soll, dass keine erhebliche Reduktion des Kohlenoxyds stattfindet. Hiermit scheint in der Tat eine Abgrenzung von der Entgegenhaltung möglich zu sein.

In der amerikanischen Arbeit werden Temperaturen von 204° ab aufwärts angewandt. Soviel uns bekannt ist, findet unterhalb dieser Temperaturen eine Reduktion des Kohlenoxyds weder zu Methan, noch zu Benzin, noch zu Methanol statt (nach Sabatier, Die Katalyse in der organischen Chemie, 1914, Seite 62, beginnt die Methanbildung mit Nickel allerdings schon bei 180 bis 200°). Die Temperaturen, bei denen eine Reduktion des Kohlenoxyds nicht stattfindet, umfassen somit das Gebiet bis etwa 200°, welches gegenüber der amerikanischen Veröffentlichung neu ist und nach den Ergebnissen der Ruhrchemie für die Bildung von Sauerstoffverbindungen eingehalten werden muss. Nach den Beispielen der Patentanmeldungen der Ruhrchemie wird anscheinend im allgemeinen bei Temperaturen von 80 bis 120° gearbeitet.

Besser wäre es vielleicht, wenn die Abgrenzung durch eine bestimmtere Zahlenangabe erfolgen würde, z.B. "unterhalb 200°", weil es unsicher ist, ob die Reduktionstemperatur des Kohlenoxyds nicht auch Temperaturen umfasst, deren Schutz hier erwünscht ist.

Ein Hauptnachteil bei den Versuchen der Amerikaner war übrigens nicht die Reduktion des Kohlenoxyds, sondern die Hydrierung von Äthylen zu Äthan, die nahezu 4/5 des vorhandenen Wasserstoffs (40,5 von 52 Ltr.) verbrauchte. Die Hydrierungstemperatur des Äthylens dürfte aber als noch unsicherer anzusehen sein als die Reduktionstemperatur des Kohlenoxyds, da sie auch vom Katalysator abhängen wird. Indessen legt auch dies nahe, lieber eine zahlenmässige Grenze anzugeben.

gez. Holdermann

35-9236-100M-3129

Durchschlag

0158

Aktennotiz

über die letzte Besprechung mit Professor Martin am 17. Mai 40.

Wir haben einleitend den Vorschlag gebracht, die erste Oxo-Versuchsanlage mit einer Kapazität von 5.000 jato Oxo-Produkt im Anschluß an Leuna, östlich der Sperrgauerstraße, zu errichten. Aufgrund des Fernschreibers Me 69 geben wir folgende Schätzung der Anlagekosten durch:

Für Maschinenanlage, Ofenanlage und Destillation	3 Mio Mark,
für Tanklager	1 " " ,
für Geländeaufschluß und Unvorhergesehenes	1.5" " .
Zusammen	5.5 Mio Mark.

Professor Martin brachte eine ähnliche Schätzung mit einem Schema und zwar für 8.000 jato Oxo-Produkt und rechnet als Anlagekosten 6,5 Mio Mark. Dabei nimmt man an, daß das Oxo-Produkt noch höhere Kondensate entwickelt, die nach Vorversuchen bei Henkel in der Sulfonierung und in der Anwendung als Waschmittel nicht stören. Sollte aber verlangt werden, reinsten Wachsalkohol zu bekommen, dann wäre eine weitere Raffination notwendig, wodurch die Anlagekosten auf 7 Mio Mark steigen.

Zur Gestehkostenentwicklung bemerkte Professor Martin folgendes:

Er rechnet mit einem Einsatz von	27 Pfg. Materialkosten,
für Fabrikationsspesen	28 "
als Quote f. Amortisation und Verzinsung	12 "
sodaß also	67 Pfg. per kg

Oxo-Produkt entstehen.

Professor Martin nimmt dabei an, daß er für die Oxo-Synthese ein Kogasin (Dieselöl) mit 15 % Olefin einsetzt, das er mit 27 Pfg. per kg bewertet. Es wird also das

gesamte Kogasin durch die Oxosynthese hindurchgeführt und der unveränderte Paraffinanteil nach der Oxoreaktion abdestilliert. Um diese Fraktionierung sicher durchführen zu können, sieht Martin ebenso wie in dem Plan von Leuna vor, das eingesetzte Rohmaterial in 4 Siedegrenzen aufzuteilen, damit in der Enddestillation nicht die Überschneidungen in der Oxofraktion mit den höheren Paraffinbestandteilen eintreten. Herr Dr. Bertsch weist bei dieser Gelegenheit auf die Trennungsmethode über den Borsäureester hin, wodurch es möglich ist, in einfacher Weise Kettenlängen bis zu 10 C in der Destillation zu überspringen. Der Borsäureester läßt sich leicht bilden und auch wieder ebenso leicht zerlegen.

Die hohe Amortisationssumme erklärt sich aus dem geringen Anfall der Oxoprodukte wegen des niedrigen Olefingehaltes. Da aber damit zu rechnen ist, daß bei der Fischersynthese unterDruck mit Eisenkontakt, z.B. in Falkenau, der Olefingehalt auf 35-40 % Olefin ansteigt, wofür Martin einen Preis von 35 Pfg. annimmt, würden entsprechend Amortisation und natürlich auch die Verarbeitungskosten rasch absinken.

Es ist beabsichtigt, daß Professor Martin wegen der Planung der Versuchsanlage Leuna mit Leuna in Verbindung tritt. Er bittet um sofortige Übersendung des Lageplans. Am 7. Juni soll dann in Berlin eine endgültige Aussprache über Vertragslage und technische Planung stattfinden.

Dr. Dumm

ø: Herrn Direktor Dr. ter Meer
Herrn Direktor Dr. Bütefisch
Herrn Direktor Dr. Pier
Herrn Direktor Dr. Müller-Cunradi
Herrn Direktor Dr. Reppe
Herrn Dr. Heintzeler

0160

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A.RH.
Zwischenprodukten-Gruppe

Unsere Zeichen	Tag	Blatt
Abschrift/St.	24.5.40	1

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen - Holten

Ø Dir. Dr. ter Meer
Dir. Dr. Bütefisch
Dir. Dr. Reppe
Dir. Dr. Holdermann
Dr. Heintzeler
Dir. Dr. Müller-Cunradi

Herrn
Direktor Dr. Ambros
I.G. Farbenindustrie A.G.
Ludwigshafen a/Rhein

Streng vertraulich!

Unser Zchn. den 22. Mai 1940
Verw. Ma/Hat.

Betrifft: Veröffentlichung von Smith, Hawk und Golden über die Umsetzung von Äthylen mit Wassergas.

Wir haben die von Herrn Dr. B e r t s c h bei der letzten Besprechung am 18. Mai in Köln erwähnte Arbeit der obengenannten Autoren durchgesehen und schicken Ihnen in der Anlage die Äusserung unserer Patentabteilung hierzu.

Wir glauben feststellen zu können, daß diese amerikanische Veröffentlichung unserer Anmeldung nicht schadet und daß auch die in der genannten Veröffentlichung mitgeteilten Reaktionsbedingungen und Reaktionsprodukte bzw. Ausbeuten kaum von technischem Interesse sein können.

Heil Hitler!

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Unterschriften.

Anlage.

4439-7119-5M-3127

016

[redacted] Aktiengesellschaft
[redacted]

22.5.1940

Die Arbeit "The mechanism of the formation of higher hydrocarbons of water gas" (Smith, Hawk, Golden) ist abgedruckt im Journal of the American Chemical Society, Bd. 52, (1930), S. 3221 - 3232 und im Chemischen Zentralblatt 1930, Bd. 2, S. 2465 - 66 eingehend referiert.

Die Autoren untersuchen den Ablauf der Kohlenoxydhydrierung und bringen zu diesem Zweck Mischungen von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Äthylen bei etwa 200 - 260° C zur Reaktion. Eine Zumischung von Äthylen erfolgt, weil Äthylen als erste Stufe der CH_2-Gruppen-Agglomeration angesehen wird. Bei der Umsetzung des Olefin-Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches tritt in wesentlichen Umfang eine Hydrierung des Kohlenoxydes ein. Nur in beschränktem Ausmass findet eine Reaktion von Wassergas und Äthylen statt, ohne dass gefunden wurde, dass z.B. ein Aldehyd oder Alkohol mit einer um eins höheren C-Zahl entsteht. Es ist vielmehr möglich, dass das Äthylen auch nicht mit Wassergas direkt, sondern mit Zwischenprodukten der Kohlenoxydhydrierung reagiert.

Aus den Angaben der oben erwähnten Arbeit ist ein technisches Verfahren zur Oxosynthese nicht ersichtlich. Der Fachmann könnte daraus nicht entnehmen, dass unterhalb einer bestimmten Temperaturgrenze die Kohlenoxydhydrierung unterbleibt und an der olefinischen Doppelbindung ein lückenloses und quantitatives Anlagerung von Wassergas erfolgt.

Es ist in Aussicht genommen, den Hauptanspruch unserer grundlegenden deutschen Oxo-Anmeldung wie folgt zu fassen:

Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass ungesättigte Kohlenstoffverbindungen, wie z.B. Olefinkohlenwasserstoffe, in Gegenwart von Katalysatoren bei er-

A/4 [redacted] 12.39 O. 18874

00162

höhten Druck und bei Temperaturen, bei denen noch keine bzw. nelle erhebliche Reduktion des Kohlenoxyds eintritt, vornehmlich bei Temperaturen bis etwa 200° mit Wasserstoff und anderen Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen behandelt werden.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Herrn Direktor Dr.Ambros.

Vertraulich !

D.an:
Herrn Dir.Dr.ter Meer, Ffm.,
Herrn Dir.Dr.Bütefisch, Leuna,
Herrn Dr.Herold, Leuna,
Herrn Dir.Dr.Müller-Cunradi, Oppau,
Herrn Dir.Dr.Reppe, Lu,
Herrn Dr.Heintzeler, Lu.

Fr. 13.4.40 Fr/Va. 29.April 1940.

Oxoreaktion der Ruhrchemie.

Wir beziehen uns auf Ihr Schreiben vom 13.April d.J., mit dem Sie uns Kopien der Ihnen von der Ruhrchemie übergebenen Patentanmeldungen zusandten und in dem Sie uns um Stellungnahme zur Frage der patentrechtlichen Neuheit baten.

In der Besprechung mit Ihnen und den Herren Direktor Dr.Reppe und Dr.Heintzeler wurde bereits festgestellt, dass die Umsetzung von Olefinen mit Kohlenmonoxyd an sich aus der amerikanischen Patentschrift 1 973 662 bekannt ist, sodass die Ruhrchemie ihre Anmeldung auf die Umsetzung von ungesättigten Verbindungen mit Kohlenoxyd und Wasserstoff beschränken muss. Wir haben nun an Hand der uns vom Hauptlaboratorium überlassenen Zusammenstellung von Patenten, die die Umsetzung von Kohlenoxyd mit verschiedenen organischen Verbindungen betreffen, geprüft, ob schon etwas über die Umsetzung von Olefinen mit Kohlenoxyd und Wasserstoff bekannt ist. Die in dieser Zusammenstellung enthaltenen Patente, die die Umsetzung von Olefinen mit Kohlenoxyd betreffen, schildern stets nur die Mitverwendung von Wasser oder inerten Gasen, wie Stickstoff, dagegen nicht die Mitverwendung von Wasserstoff.

Dagegen zeigt sich, dass bei der Umsetzung von Alkoholen mit Kohlenoxyd zum Zwecke der Herstellung von Carbonsäuren oder Carbonsäureestern mehrfach die Mitverwendung von Wasserstoff vorgeschlagen wird, ohne dass allerdings, über das Auftreten von Aldehyden berichtet oder ein besonderer Zweck für den Zusatz von Wasserstoff mitgeteilt wird. Als Beispiel verweisen wir auf die amerikanische Patentschrift 1 946 259, deren Beispiel die Umsetzung von Kohlenoxyd mit Methanol, Wasserdampf und Wasserstoff in Gegenwart von Chlorwasserstoff und Chlorzink beschreibt. Das Reaktionsprodukt wird als eine Mischung aus Essigsäure und seinem Ester bezeichnet. Wir sind der Ansicht, dass

35-9236-100M-3129

Durchschlag

0016

I.G. FARBENIND

dass derartige Vorveröffentlichungen, die sich auf die Umsetzung von Alkoholen mit Kohlenoxyd beziehen, für die Anmeldungen der Ruhrchemie nicht patenthindernd sind, umso weniger als dem Wasserstoff bei dieser andersartigen Reaktion keine besondere Bedeutung beigemessen und über die Entstehung der Oxoverbindungen nichts mitgeteilt wird.

Dagegen haben wir festgestellt, dass die amerikanische Patentschrift 1 836 085 von Patart die Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff in Gegenwart von ungesättigten Kohlenwasserstoffen beschreibt. Dabei soll nach der Angabe der Patentschrift das Kohlenoxyd mit dem Wasserstoff unter Bildung von Methanol reagieren, während unabhängig von dieser Reaktion eine Polymerisation und Hydrierung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe nebenher läuft. Von dem Umsetzungserzeugnis wird berichtet, dass es sich um eine Mischung von Methanol und Kohlenwasserstoffen handelt. Daneben sollen kleine Mengen von Aldehyden oder höheren Alkoholen entstehen. Als einziger Katalysator wird in dem Patent basisches Zinkchromat erwähnt. Die angewandten Temperaturen liegen bei 300°, und der Druck beträgt 150 - 200 Atmosphären.

Auch diese amerikanische Patentschrift nimmt die Erfindung der Ruhrchemie an sich nicht vorweg. Es wird aber erforderlich sein, dass die Ruhrchemie ihre Anmeldungen auch gegenüber dieser Literaturstelle durch Aufnahme bestimmter, nicht in der Patentschrift beschriebener Umsetzungsbedingungen in den Patentanspruch abgrenzt. Eine solche Abgrenzung braucht den Wert der Anmeldungen der Ruhrchemie nicht zu mindern.

Weitere Schutzrechte, die die Umsetzung von Olefinen mit Kohlenoxyd und Wasserstoff betreffen, haben wir nicht ermitteln können. Zusammenfassend geht unsere Ansicht dahin, dass die Oxoreaktion der Ruhrchemie im patentrechtlichen Sinne neu ist, sodass man mit der Erteilung von Patenten auf den wesentlichen Teil der Anmeldungen rechnen kann.

gez. Freiensehner
gez. H(oldermann).

35-9236-100M-3129

Durchschlag

0165

Zur Auswirkung des Oxo-Verfahrens der Ruhrchemie auf die Reppe'sche Carbonsäure-Synthese.

Es ist zu prüfen, ob und inwieweit das Verfahren von Reppe durch Einwirkung von CO auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Alkoholen oder Wasser, Carbonsäureester bezw. Carbonsäuren zu gewinnen z.B. gemäss der Gleichung $CH{\equiv}CH + CO + CH_3OH \longrightarrow CH_2{=}CH - COOCH_3$ durch die Patentanmeldungen der Ruhrchemie berührt wird.

Von den 3 Patentanmeldungen behandeln die beiden Zusatzanmeldungen vom 19.4.1939 (R 105 066 und R 105 067) die Herstellung von Alkoholen direkt aus olefinischen Kohlenwasserstoffen bezw. durch Hydrierung primär erzeugter Oxo-Produkte. In beiden Fällen ist der Patentanspruch darauf abgestellt, dass die olefinischen Kohlenwasserstoffverbindungen mit CO und Wasserstoff behandelt werden, und dass hierbei Alkohole entstehen. Sowohl die zur Durchführung des Verfahrens benutzten Mittel (CO und Wasserstoff) wie die erhaltenen Endprodukte sind von denen des Reppe-Verfahrens verschieden, und eine patentrechtliche Abhängigkeit des Reppe-Verfahrens von diesen beiden Anmeldungen ist nicht vorhanden.

Anders sind die Dinge bei der Hauptanmeldung R 103 362 vom 16.9.1938 zu beurteilen. Als Gegenstand der Erfindung wird angegeben, dass "Doppelbindungen enthaltende Kohlenstoffverbindungen durch Anlagerung einer Carbonylgruppe in Oxoverbindungen übergeführt werden können, indem die ungesättigten Kohlenstoffverbindungen mit Kohlenoxyd, gegebenenfalls in Gegenwart von Wasserstoff.... umgesetzt werden". In der weiteren Beschreibung wird gesagt, dass "als ungesättigte Kohlenstoffverbindungen infrage kommen, vor allem gasförmige oder flüssige Olefin-Kohlenwasserstoffe ...; ferner Gemisch aliphatischer Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Styrol, Terpenkohlenwasserstoff...; ferner die Substitutionsprodukte dieser ungesättigten Kohlenwasserstoffe, wie z.B. ungesättigte Alkohole, Ketone, Aldehyde oder Säuren". Der Patentanmeldung ist der folgende Hauptanspruch angefügt:

"Verfahren zur Herstellung wertvoller Oxo-Verbindungen durch Kondensation von ungesättigten Kohlenstoffverbindungen mit Kohlenoxyd dadurch gekennzeichnet, dass die ungesättigten Kohlenstoffverbindungen, wie z.B. Olefin-Kohlenwasserstoff bei erhöhten Drucken und mässig erhöhten

0168

Temperaturen in Gegenwart von Katalysatoren mit Kohlenoxyd, kohlenoxydhaltigen Gasen oder solchen Gasgemischen umgesetzt werden, die neben Kohlenoxyd auch noch Wasserstoff enthalten."

Wenn der Patentanspruch in vorstehender Form erteilt wird, würde das eingangs skizzierte Reppe-Verfahren zur Herstellung von Acryl-Verbindungen von dem Patent der Ruhrchemie abhängig sein, und zwar aus folgenden Gründen:

1.) Der Patentanspruch der Ruhrchemie ist gerichtet auf die Behandlung von ungesättigten Kohlenstoffverbindungen allgemein, also auch von ungesättigten Kohlenstoffverbindungen mit 3-facher Bindung, wie z.B. Acetylen. Die beispielhafte Erwähnung von Olefin-Kohlenwasserstoffen schränkt den allgemeinen Bereich des Anspruchs nicht ein.

2.) Der Anspruch der Ruhrchemie umfasst auch die Behandlung ungesättigter Kohlenstoffverbindungen mit CO allein in Abwesenheit von Wasserstoff und schliesst die Anwesenheit anderer Stoffe, wie z.B. Wasser oder Alkohole nicht aus. Letztere entstehen bekanntlich im Verlauf des Oxo-Verfahrens und sind also - abgesehen von der Anfangsstufe der Reaktion - beim Oxo-Verfahren wie beim Reppe-Verfahren zugegen.

3.) Der Anspruch der Ruhrchemie ist in Bezug auf die zur Anwendung kommenden Katalysatoren, Drucke und Temperaturen nicht beschränkt, sodass selbst die Verwendung anderer Katalysatoren oder Druck- und Temperaturbereiche als sie bei dem Oxo-Verfahren tatsächlich angewendet werden, auch unter den Anspruch der Ruhrchemie fallen würde.

Gegen die breite Form des Anpsruchs lässt sich folgendes einwenden. Ausser der allgemeinen Erwähnung ungesättigter Kohlenstoffverbindungen in der Beschreibung, die jedoch aus dem Zusammenhang heraus nur als Doppelbindungen enthaltende Kohlenstoffverbindungen angesehen werden können, sind keine ungesättigten Verbindungen genannt, und es ist auch aus dem Text der Ruhrchemie-Anmeldung nicht voraussehbar, wie sich Kohlenstoffverbindungen mit 3-facher Bindung bei der Behandlung mit Kohlenoxyd unter den in Betracht kommenden Bedingungen verhalten

016

werden. Unter diesen Umständen muss es als zweifelhaft angesehen werden, ob bei gewissenhafter Prüfung der Patentanmeldung der Ruhrchemie ein derart breiter Anspruch erteilt werden wird. Dies wird durch die Fassung der amerikanischen Anmeldung bestätigt, an die in Bezug auf Präzision der Beschreibung und Ansprüche erheblich schärfere Anforderungen gestellt werden als in Deutschland. Hier ist in Beschreibung und Ansprüchen das Verfahren ausdrücklich auf die Behandlung von Kohlenstoffverbindungen mit olefinischer Doppelbindung mit Kohlenoxyd oder Kohlenoxyd und Wasserstoff in Gegenwart von Hydrierkatalysatoren beschränkt. Die in der amerikanischen Anmeldung befindlichen Ansprüche geben daher die von der Ruhrchemie gemachte Erfindung in ihrem richtigen und wirklichen Umfang wieder. Die in der amerikanischen Anmeldung befindlichen Beschränkungen bringen alle Kohlenstoffverbindungen mit 3-facher Bindung als Ausgangsstoffe aus dem Bereich des Patentes heraus, dagegen fallen alle Reaktionen darunter, wo Kohlenoxyd auf olefinischen Kohlenstoffverbindungen einwirkt, wie z.B. die Herstellung von Adipinsäure aus Butadien aber nur insoweit, als bei der Einwirkung von Kohlenoxyd Hydrierkatalysatoren Verwendung finden. Es ist indessen zu beachten, dass im Falle der deutsche Anspruch im jetzt vorliegenden Wortlaut erteilt wird, die gerichtliche Auslegung des Patentes sehr weit gehen und das Reppe-Verfahren zweifellos umfassen wird. Es ist daher in jedem Falle ratsam, bei der Definition des mit der Ruhrchemie gemeinsam zu bearbeitenden Vertragsgebietes dieses auf die Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf olefinische Kohlenstoffverbindungen zu beschränken.

Ffm., 16.4.1940.
Dr.L./Ha.

0161

DR. OTTO AMBROS
MITGLIED DES VORSTANDES
DER I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

LUDWIGSHAFEN A. RH.,
Fernsprecher 6496

den 16.April 1940.

Herrn
Professor Dr. M a r t i n
m.Br.Ruhrchemie Aktiengesellschaft,
Oberhausen-Holten.

Sehr geehrter Herr Professor !

Ich nehme an, dass es für Sie von Interesse ist, das Ergebnis unserer vorläufigen Durchsicht der uns freundlicherweise übergebenen Patentanmeldungen zu erfahren. Ich möchte Ihnen deshalb mitteilen, dass uns ein amerikanisches Patent Nr. 1 973 662 bekannt ist, wonach ungesättigte Verbindungen mit Kohlenoxyd zu sauerstoffhaltigen Produkten umgesetzt werden können. Zwei Kopien dieses Patents füge ich in der Anlage bei.

Ich nehme an, dass Ihnen diese Mitteilung für die patentrechtliche Bearbeitung Ihrer Anmeldungen von Wert ist, wenngleich ich aus der Formulierung des Oberbegriffs des Anspruchs 1 Ihrer deutschen Patentanmeldung R 402 vom 19.9.1938 entnehme, dass Sie die Umsetzung von ungesättigten Verbindungen mit Kohlenoxyd an sich als bekannt voraussetzen und wohl nur aus Abrundungsgründen neben der bisher gekennzeichneten Oxo-Reaktion in dem weiten Anspruch der deutschen und amerikanischen Patente erwähnt haben.

Mit freundlichen Grüssen und

H e i l H i t l e r

Ihr

gez. Dr. O. Ambros

Anlagen.

Ø: Herrn Dir.Dr. ter Meer
Herrn Dir.Dr. Reppe
Herrn Dir.Dr. Bütefisch/Dr.Herold
Herrn Patent-Abt., Lu
Rechts-Abt., Lu

0016

Dr. G. Schwen Ludwigshafen, den 22.2.1940/Ka.

Streng vertraulich!

Synthetische Fettalkohole als Ausgangsmaterial für Industrie - und Haushalts-Waschmittel.

Es wurde die Frage aufgeworfen, welche Aussichten sich durch die Möglichkeit, synthetische Alkohole zu etwa RM 60.-- % kg herzustellen, im Waschmittel - und Textil-Sektor bieten. Hierzu ist von der Anwendungs- und Planungsseite folgendes zu sagen:

1. Für Waschzwecke interessieren Alkohole der Kettenlänge C_{12} - C_{18}. Mit steigender Kettenlänge nimmt die Waschwirkung von Sulfonaten aus geradkettigen, gesättigten, primären Alkoholen zu (s.Anlage 1), die Löslichkeit dagegen ab. Infolgedessen sind Cetyl- und Octadecyl-Sulfonat besonders für die Wäsche bei höheren Temperaturen geeignet. Für das Waschen bei niederer Temperatur (30-40°) haben sich die Sulfonate aus niederen Alkoholen d.h. solchen von der Kettenlänge C_{12} - C_{14} bewährt.

   Die Doppelbindung des Oleylalkohols bewirkt eine Verbesserung der Löslichkeit seines Sulfonates, unter gleichzeitiger Ausnutzung der langen Kohlenstoffkette.

2. Mischungen von Alkoholsulfonaten verschiedener Kettenlänge ergeben nach den bisherigen Versuchen keine Steigerung gegenüber den Einzelkomponenten. Seife verhält sich insofern anders, als sich die ungenügende Löslichkeit höherer gesättigter Fettsäuren durch Zumischung niederer Fettsäuren (C_{12}) verbessern lässt, ohne dass die Waschwirkung wesentlich beeinträchtigt wird.

3. Beim Waschen von Wolle sind die Fettalkoholsulfonate der Seife stark (ca. um das 3-4fache) überlegen; auf Baumwolle verhalten sich auch die längerkettigen in niederen Konzentrationen und bei leicht entfernbaren Verschmutzungen günstiger als Seife, bei hohen Konzentrationen und bei schwer entfernbaren Verschmutzungen etwas ungünstiger als diese.

-/-

Diese Eigenschaften teilen die Alkoholsulfonate mit den anderen synthetischen Produkten. Unter Friedensbedingungen waren deshalb in der Weisswäscherei mit den Alkoholsulfonaten (Cyclanon WN dopp.konz.) nur Teilerfolge zu erzielen.

4. Der Fettbedarf der Seifenindustrie betrug in Friedenszeit 200 000 t Fettsäuren.

Diese unterteilen sich in:

Mengen Fettsäuren	für	Fertigprodukt
55 000 t		112 000 t Kernseife
10 000 t		16 000 t Seifenflocken und -Schnitzel
35 000 t		54 000 t Feinseife
36 000 t		103 000 t Schmierseife
57 000 t		205 000 t Seifenpulver (Persil etc.)
7 000 t		11 000 t sonstige Seifen (Textilseifen etc.)

Demgegenüber stand als ursprünglicher Mobplan:

Mengen Fettsäuren	für	Fertigprodukt
30 000 t		75 000 t Einheitsseife 40%
50 000 t		250 000 t 20%iges Pulver
4 200 t		5 200 t Rasierseife
84 200 t Fettsäuren.		

Diese Summe ist durch Erweiterung des Verbraucherkreises, sowie erhöhten Bedarf der Wehrmacht etc. auf ca. 130 000 t gestiegen.

Die den Haushaltungen zugeteilten Mengen an Seifenpulver und Stückseife werden durchweg als sehr niedrig empfunden, sodass eine Erhöhung zumindest wünschenswert ist.

5. Der von mir für das Reichsamt ausgearbeitete ursprüngliche Plan sah im einzelnen folgendes vor:

Ersatz der 30 000 t Fettsäuren für Einheitsseife durch
20 000 t Paraffinoxydationsfettsäuren
und
10 000 t Mesapon N bezw. Mersol E,

-/-

Ersatz von 50 000 t Fettsäuren für Grobwaschpulver durch
47 000 t Mesapon N bezw. Mersol E und
3 000 t Waschrohstoff C,

Ersatz von 4 200 t Fettsäuren für Rasierseife durch
2 800 t Paraffinoxydationsfettsäuren
und
1 400 t Mesapon N bezw. Mersol E.

Für Heereszwecke wurden ferner noch eingesetzt
4 500 t Mesapon N bezw. Mersol E und
2 400 t Paraffinoxydationsfettsäuren.

Die jetzigen Zahlen liegen infolge des höheren Fettbedarfs entsprechend höher.

6. Der Friedensbedarf auf dem Textilgebiet an Fettsäure betrug ca. 30 000 t. Für den vollsynthetischen Plan 1941 wurden, unter der Annahme der Verarbeitung gleicher Mengen Textilrohstoffe eingesetzt:

5 000 t Paraffinoxydationsfettsäuren (in veredelter Form)
6 000 t Mesapon N
10 000 t Abfallfette
10 000 t Mineralöl (speziell für Schmälzzwecke etc.)

7. Für das Seifen- und Textilgebiet wurden unter Addition der Positionen 5 und 6

69 000 t Mesapon N bezw. Mersol E
30 000 t Paraffinoxydationsfettsäuren
10 000 t Abfallfette
10 000 t Mineralöl
3 000 t Waschrohstoff C
122 000 t als Ersatz für 122 000 t Fettsäuren eingesetzt.
(Jetzige Zahlen höher!)

8. Aufgrund der bisherigen Prüfung können die Sulfonate aus synthetischen Alkoholen im Seifensektor unter Kriegsbedingungen Mesapon N ersetzen, wobei mit der doppelten Ausgiebigkeit der Alkoholsulfonate gerechnet werden kann.

Unter Friedensbedingungen wäre, um die unter Punkt 3 geforderte optimale Waschwirkung der Seife zu erzielen, zu prüfen, ob es nicht zweckmässiger ist, anstelle der Al-

-/-

koholsulfonate die aus den Alkoholen hergestellten fettsauren Salze für das Grobwaschpulver einzusetzen.

Der Geruch der Paraffinoxydationsfettsäuren bezw. der daraus hergestellten Seifen ist für die Körperpflege unangenehm, besonders wenn Fischergatsch, der bekanntlich stark verzweigte Paraffine enthält, verwendet wird. Hier besteht die Möglichkeit des Einsatzes von 20 000 t von synthetischen Fettsäuren anstelle der geplanten 20 000 t Paraffinoxydationsfettsäuren.

9. In der angeführten Waschmittelplanung sind Feinwaschmittel nicht einbezogen, da bei Aufstellung des Planes noch kein endgültiger Beschluss vorlag. Eine Menge bis zu 10 000 t Alkohol kann unter Kriegs- und Friedensbedingungen voraussichtlich in Gross-Deutschland untergebracht werden, unter entsprechend geringerem Einsatz an Grobwaschpulver.

10. Auf dem Textilgebiet können die unter Punkt 6 genannten Mengen von

5 000 t Paraffinoxydationsfettsäuren (in veredelter Form)

und

6 000 t Mesapon N bezw. Mersol E

durch Alkoholsulfonate aus 5 000 -10 000 t Alkohol ersetzt werden; darüber hinaus dürfte es möglich sein von den 10 000 t Abfallfetten weitere Mengen durch Alkoholsulfonate zu ersetzen.

Das Textilgebiet kann demnach (ohne Exporte) roh geschätzt 10 000 - 15 000 t synthetischer Alkohole aufnehmen. Wieweit daran die I.G. beteiligt sein wird, hängt von Fragen des Preises, der technischen Beratung der Kundschaft und der Propaganda ab; mit einem sehr starken Rückgang der Igepone und Igepale muss gerechnet werden.

11. Vom wirtschaftlichen Standpunkt aus dürfte es möglich sein, bei einem Gestehpreis von RM 60.-- % kg synthetischer Alkohole und einem entsprechenden Verkaufspreis, über den

-/-

Krieg hinaus die Seife auf dem Textilgebiet zu ersetzen. Ebenso günstig sind m.E. die Aussichten für das Feinwaschmittel, während sie unter Friedensbedingungen auf dem Gebiet der Weisswäsche, ähnlich wie bei Mesapon N, immerhin fraglich sind.

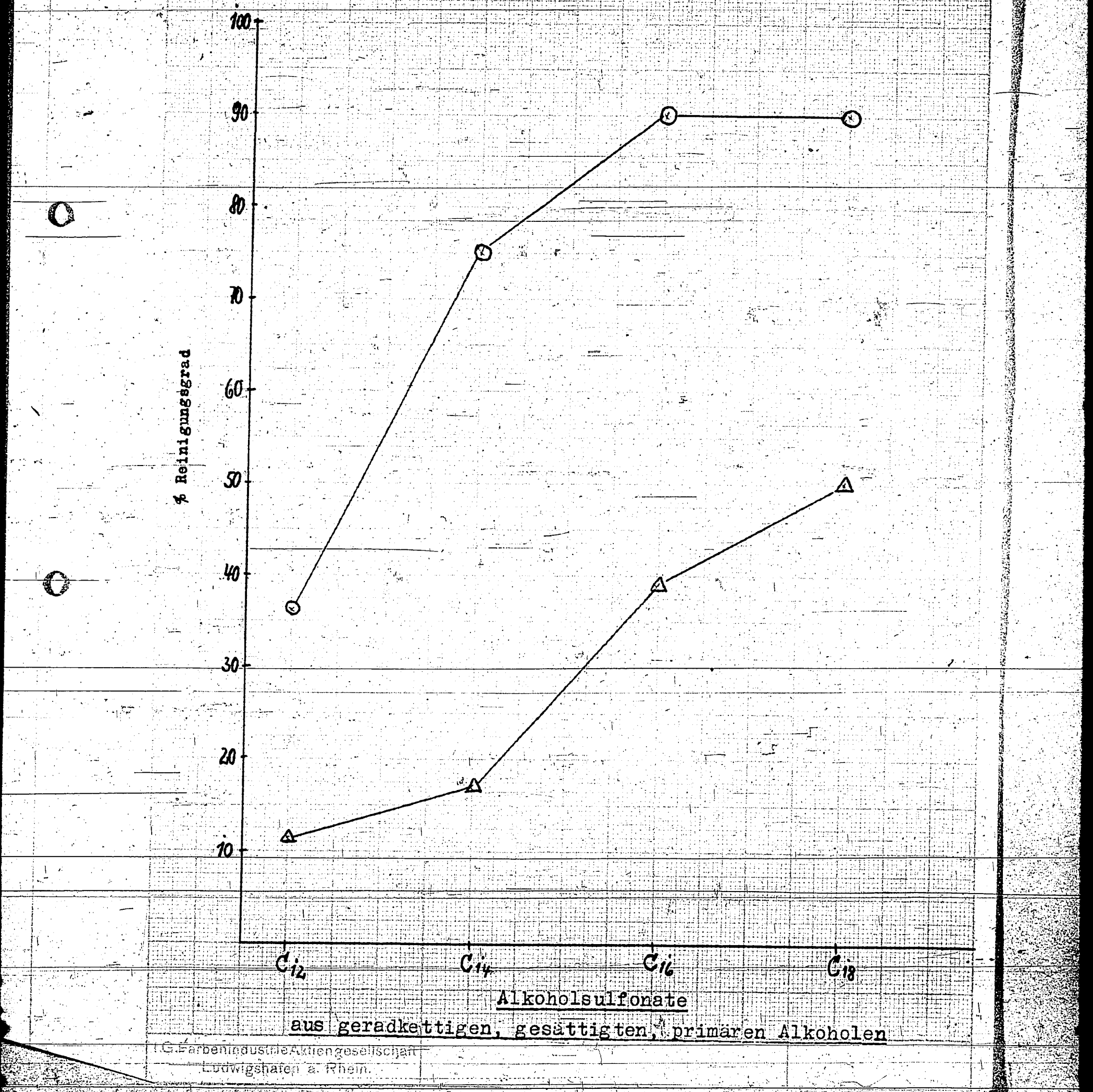
Ihnen

Anlage 1)

Waschvermögen von Alkoholsulfonaten in destilliertem Wasser. (Weißwäsche)

Baumwollstoff mit künstlichem Straßenschmutz imprägniert
1/2 Stunde bei Kochtemp. Flotte 1:40

△— 1 g im Liter
○— 4 g im Liter



Alkoholsulfonate
aus geradkettigen, gesättigten, primären Alkoholen

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

0175

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten

Fernruf: Sammelnr. Oberhausen-Holten
Fernschreiber: Ruhrchemie Oberhausen-Holten
Bankkonto: Stadtsparkasse Oberhausen (Rhld.) Nr. 12
Postscheckkonto: Köln 67 [illegible]

z. Hand d. Herrn Dr. d. Reppe

auf dem Wege über Herrn Dr. Ambros

Ludwigshafen

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
z.Hd. von Herrn Dir. Dr. Ambros,
Ludwigshafen a/Rhein.

Vertraulich!

Ihr Zeichen	Ihr Schreiben vom	Unser Zeichen	den
		Verw. Ma/So.	8. April 1940.

Zeichen und Betreff bitte in der Antwort wiederholen.

Betrifft: Synthese von Alkoholen und dergl.

Wir kommen lediglich der Ordnung halber auf Ihr gefl. Schreiben vom 12. März und Ihren "internen Versuchsbericht" vom 5.3. zurück, der diesem Schreiben beilag. Sie berichten in dieser Notiz über unsere Besprechung am 15. Februar in Holten. Beim Durchlesen ist uns folgendes aufgefallen:

1.) Auf Seite 2, Absatz 4, ist angegeben, dass eine Crackung unter milden Bedingungen mit 85 % Ausbeute an Olefin durchzuführen wäre. Nach unserer bisherigen Erfahrung ist es allerdings so, dass eine Ausbeute von 85 – 90 % an unmittelbar verkäuflichen Produkten vorliegt und der Rest aus Treibgas bezw. Methan und Äthan besteht. Die erhaltenen Produkte sind grösstenteils neben unveränderten Paraffinkohlenwasserstoffe mit dieselölähnlichem Charakter, welche einen Olefingehalt von bis zu 70 % haben.

2.) Auf Seite 2, II, wird angeführt, dass der Kobaltkatalysator mit Cetanfraktion angeführt wird. Sie werden aber inzwischen aus den Ihnen zugegangenen weiteren Mitteilungen von uns ersehen haben, dass das keineswegs immer der Fall sein muss, vielmehr das Cetan nur in speziellen Fällen angewandt wird, nämlich bei der Verarbeitung von aromatischen Kohlenwasserstoffen.

-2-

Vorsitzer des Aufsichtsrats: Dr. h. c. Gustav Knepper, Essen;
Vorstand: Prof. Dr.-Ing. Friedrich Martin, Mülheim-Speldorf (Vorsitzer); Dr. Wilhelm Heckel, Bad Godesberg; Dr. Fritz Müller, Essen-Steele; Dr. Carl Schmidt, Essen; Dr. Wilhelm Wollenweber, Dortmund;
Dr. August Hagemann, Mülheim-Ruhr (stellvertretend); Heinrich Waibel, Oberhausen-Holten (stellvertretend).

A/1. 90000 II 39

00176

3.) Die in dem gleichen Abschnitt angegebene Reaktionsdauer von einigen Stunden ist inzwischen auf Bruchteile einer Stunde abgekürzt worden.

4.) Es müssen bei der Reaktion nicht notwendigerweise methylsubstituierte Produkte entstehen, es können auch längere Ketten in α -Stellung zur OH-Gruppe eintreten in den Fällen, in denen Doppelbildung nicht endständig ist.

Wir haben uns gestattet, diese Ausführungen lediglich zu machen, um keine Mißverständnisse eintreten zu lassen.

Heil Hitler!

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

0017

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten

Drahtwort: Ruhrch.
Schlüssel: Rudolf

Bankkonto:
Reichsbank-Girokonto Nr. 82 Oberh.-Sterkrade

Postscheck
Essen Nr.

Fernruf: Amt Oberhausen-Rhld.
Orts- u. Bezirksverkehr 611 51
Fernverkehr 602 44

I.G. Farbenindustri tiengesellschaft

L u d w i h a f e n a. Rh.

Ihr Schreiben vom 12.3.1940 V

26 März 1940

den

gern

von Ihrer Erklärung , dass wir in der allernächsten Zeit zu der vorgesehenen Vereinbarung für die geplante weitere technische Entwicklung kommen werden. Wir erwarten gern Ihren in Aussicht gestellten Entwurf.

Auf Ihren internen Besuchsbericht, den Sie uns freundlicherweise übermittelten, kommen wir in den nächsten Tagen zurück.

Heil Hitler!

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Abschrift an Herrn Meer / Kuntzen / Peppel / Duisfeld / Kerser. /

Vorsitzer des Aufsichtsrats: Dr. h. c. Gustav Knepper, Essen;
Vorstand: Prof. Dr.-Ing. Friedrich Martin, Mülheim-Speldorf (Vorsitzer); Dr. Wilhelm Hoekel, Bad Godesberg; Dr. Fritz Möller, Essen-Stoppenberg; Dr. Carl Schmidt, Essen;
Dr. Wilhelm Wellenweber, Dortmund;
stellvertretend: Dr. August Hagemann, Mülheim-Ruhr; Heinrich Weibel, Oberhausen-Holten.

A/1 25 000 2. 39

0178

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten

Drahtwort: Ruhrchemie Oberhausen-Holten
Schlüssel: Rudolf Mosse Code

Bankkonto:
Reichsbank-Girokonto Nr. 82 Oberh.-Sterkrade

Postscheckkonto:
Essen Nr. 206 23

Fernruf: Amt Oberhausen-Rhld.
Orts- u. Bezirksverkehr 611 51
Fernverkehr 602 44

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft

Ludwigshafen a. Rh.

Ihr Zeichen Dr.A/Si | Ihr Schreiben vom 12.3.1940 | Unser Zeichen Verw.Ma/Hat.1782 | den 26. März 1940

Zeichen und Betreff bitte in der Antwort wiederholen.

Betrifft: Synthese von Alkoholen und dergl.

Wir bestätigen mit verbindlichstem Dank den Empfang Ihres gefl. Schreibens vom 12. März und haben gern von Ihrer Erklärung Kenntnis genommen. Wir hoffen, dass wir in der allernächsten Zeit zu der vorgesehenen Vereinbarung für die geplante weitere technische Entwicklung kommen werden. Wir erwarten gern Ihren in Aussicht gestellten Entwurf.

Auf Ihren internen Besuchsbericht, den Sie uns freundlicherweise übermittelten, kommen wir in den nächsten Tagen zurück.

Heil Hitler!
RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Abschrift an Herrn Meer / Dr. Ter Meer / Dr. Reppe / Dr. Buchner / Dr. Kesser. /

Vorsitzer des Aufsichtsrats: Dr. h. c. Gustav Knepper, Essen;
Vorstand: Prof. Dr.-Ing. Friedrich Martin, Mülheim-Speldorf (Vorsitzer); Dr. Wilhelm Neukirchen, Bad Godesberg; Dr. Fritz Müller, Essen-Bredeney; Dr. Carl Schmidt, Essen;
Dr. Wilhelm Wollenweber, Dortmund;
stellvertretend: Dr. August Hagemann, Mülheim-Ruhr; Heinrich Weikert, Oberhausen-Holten.

A/I 25 000 8. 39

0179

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Zwischenprodukten-Gruppe

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
z.Hd. v. Herrn Professor Dr.Martin,

Oberhausen - Holten

12. März 1940

Verw.Ma/So. 16.2.1940 Dr.A/Si

Synthese von Alkoholen und dergl.

Wir nehmen Bezug auf Ihr Schreiben vom 16.Februar d.J. und danken Ihnen und Ihrem Herrn Dr.Roelen für die offene Aussprache über das neue Verfahren der Umsetzung von Olefinen mit Wassergas.

Wir erklären Ihnen gern, daß wir, falls die beabsichtigte Zusammenarbeit wider Erwarten nicht zustande kommen sollte, von den uns durch Sie bekannt gewordenen Informationen über die Anlagerung von Wassergas an die olefinische C : C - Doppelbindung keinerlei unberechtigten Gebrauch machen werden. Im Zusammenhang hiermit gestatten wir uns, unseren internen Besuchsbericht zu Ihrer gefl. Kenntnisnahme beizufügen.

Heil Hitler!

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

ges. Ambros ppa. Utzino

Anlage

2998-8913a-30M-379

Durchschlag

0180

I.G.Farbenindustrie A.G.
Hauptlaboratorium

Ludwigshafen a.Rh., den 5.März 1940

Ausstandsexemplar
z.Pr. an Ruhrchemie 12.3.40.

Besprechung mit Ruhrchemie in Holten am 15. Februar 1940.

Anwesend:	Prof. MARTIN Dr. ROELEN	} Ruhrchemie
	Dir.Dr. AMBROS Dir. Dr.REPPE	} I.G.Lu.
	Dr. HEROLD	Leuna.

Einleitend entwickelte sich eine Diskussion über die verschiedenen Wege der Olefinherstellung, der Vorstufe für die Oxo-Reaktion, wie die Ruhrchemie ihr neues Verfahren der Überführung der Olefine mit Wassergas in Aldehyde bezeichnet.

I. Die Herstellung der O l e f i n e .

1.) Nach dem alten FISCHER-Niederdruckverfahren enthält die Benzinfraktion (C_2 bis C_9) Siedepunkt bis 155° 30% Olefine, die Dieselölfraktion (C_{10} bis C_{19}) Siedepunkt 155-320° 15-20% Olefine.

2.) Bei der neuen Mitteldrucksynthese (20 atü) enthält
die Benzinfraktion 20 - 25% Olefine,
die Dieselölfraktion 7 - 8% "
die Paraffinfraktion ca. 1% "

3.) Arbeitet man mit Mitteldruck (20 atü) unter Verwendung von Eisenkatalysatoren, so sind
in der Benzinfraktion 60 - 90% Olefine,
in der Dieselölfraktion 80 - 87% "
alles bestimmt durch schwefelsäurelösliche Anteile mit P_2O_5-H_2SO_4. Diese Methode erfasst natürlich auch die Diolefine und ferner auch die vorhandenen Alkohole.

Die OH-Zahl ist stark wechselnd, bei den niederen Fraktionen ist die OH-Zahl hoch, in der Dieselölfraktion dagegen geringer.

Es liegt im Sinne einer Zusammenarbeit zur schnellen Entwicklung des neuen Verfahrens, wenn die Analysenmethoden zwischen Ruhrchemie und I.G. ausgetauscht werden.

-/-

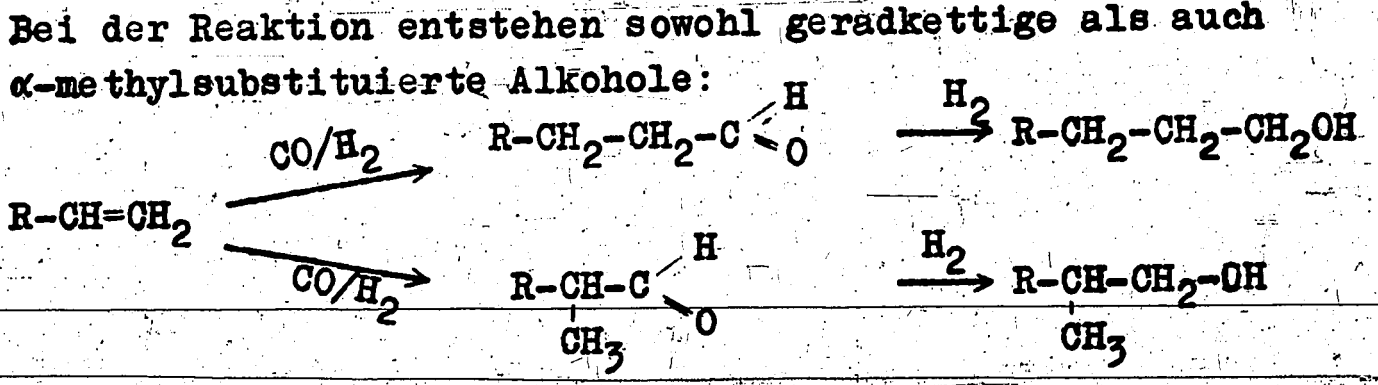
4.) Die Gewinnung von Olefinen durch Paraffinkrackung. Ruhrchemie führt diese Krackung rein thermisch unter milden Bedingungen mit 85% Olefinausbeute bei nur 5% Verlust bereits grosstechnisch durch. Diese Ergebnisse stehen annähernd in Übereinstimmung mit den Erfahrungen, die Oppau bei der Entwicklung seines Paraffincrackverfahrens machte.

Bei Temperaturen von etwa 250° erhält man langkettige Olefine mit endständiger Doppelbindung. Bei höheren Temperaturen findet Wanderung der Doppelbindung vom Ende der Kette nach der Mitte zu statt.

II. Das O x o v e r f a h r e n .

ROELEN erläutert eingehend das Oxoverfahren. Als Katalysator wird bisher der übliche FISCHER-Kontakt (Co auf Kieselgur + MgO-Zusatz) verwendet. Ausbeute an Aldehyden bis 90% d. Th. Temperatur 105 - 115°. Der Co-Katalysator wird mit hydrierter Cetanfraktion angerührt und gemahlen, dann mit den entsprechenden Olefinen verdünnt und im Hochdruckautoklaven mit Rührwerk eingebracht, bei 100 bis 200 atü mit CO/H_2 behandelt. Reaktionsdauer wenige Stunden, CO/H_2 wird dann abgelassen und der Inhalt bei 180° mit reinem H_2 mit dem gleichen Kontakt hydriert, wobei direkt die Alkohole entstehen. Der Katalysator wird abfiltriert und neu benutzt. Zur Zeit sind Versuche im Gange, den Co-Katalysator durch einen Eisenkatalysator zu ersetzen.

Bei der Reaktion entstehen sowohl geradkettige als auch α-methylsubstituierte Alkohole:



Bei allen Aldehyden bzw. Alkoholen, auch bei den höheren, tritt diese Verzweigung ein, sodass also immer Gemische dieser Alkohole erhalten werden. Ferner kann vom Olefin her

-/-

0181

eine weitere Verzweigung in der C-Kette vorhanden sein.

ROELEN hat die verschiedensten Olefine seiner Reaktion unterworfen. Interessant ist, dass er bei kurzkettigen Olefinen auch Ketone erhält, indem z w e i Moleküle Olefine mit e i n e m Mol CO reagieren, z.B. aus Äthylen Diäthylketon. ROELEN hat neben der ganzen Reihe der Alkohole von C_3 bis C_{19}, die er auf Basis von Olefinen, gewonnen durch Paraffinkrackung, hergestellt hat, alle möglichen Doppelbindungen enthaltende Produkte der Oxoreaktion unterworfen. Er hat z.B. die Aldehyde, Alkohole und Säuren aus folgenden Substanzen hergestellt: Ölsäure, Schweröl, Spaltdieselöl, Terpentinöl (Pinen), Cyklohexen; auch zu den Benzinaldehyden hat er über die Bisulfit-Verbindungen gelangen können. Er hat auch nach CANNIZZARO aus den höheren Aldehyden, z.B. aus Nonanaldehyd und C_{18}-Aldehyd, die entsprechenden Ester, schöne kristallisierte feste Körper, hergestellt. Die Carbonsäuren erhält Dr. ROELEN durch Oxydation der Aldehyde mit Luft bei 40^{o}.

Bei der Diskussion über die Ausweitung dieser Reaktion erwähnt Dr. REPPE seine Arbeiten der Umsetzung von ungesättigten Verbindungen mit CO unter Anwendung bestimmter Kontakte, wonach man z.B. aus Acetylen + CO → Acrylsäure und aus den Olefinen die entsprechenden Karbonsäuren bekommt.

Die technische Ausführung der Oxoreaktion stellt man sich wie folgt vor: Olefin mit darin suspendiertem Katalysator wird in mehreren hintereinandergeschalteten Türmen mit CO/H_2 behandelt, das Ganze dann durch einen weiteren Turm, der mit H_2 allein betrieben wird, geschickt, schliesslich der Kontakt abfiltirert und von neuem verwandt.

Dr. ROELEN hat uns ein Exposé über seine Arbeitsweise übergeben (Anlage 2).

Prof. MARTIN diskutierte die praktischen Verhältnisse für den Fall einer ersten technischen Grossanlage.

Es ging davon aus, dass man nach den Angaben von I.G. und HENKEL ca. 40 000 to Fettalkohole für den Sektor der synthetischen Waschmittel (Persil, Gardinol, Cyclanon) brauchen

-/-

würde. Er rechnet dann mit der Notwendigkeit

120 000 to Rohprodukt

nach seiner Olefinsynthese (gem.No. 3, S.1) erzeugen zu müssen und gab dafür ein Schema (siehe Anlage 3). Daraus sieht man, dass zur Primärreaktion der Umwandlung des Wassergases eine zweite Reaktion der Krackung des Primärparaffins hinzukommen muss, um im Endeffekt 40% für die Fettsynthese brauchbare Alkohole, bezogen auf den Wassergaseinsatz, zu erhalten.

Der Rest in der Gesamtbilanz von ca. 20% sind Gasverluste, wie CO_2 von der Primärsynthese, oder CH_4 vom Krackprozess u.a.

Die höheren Paraffine können als schwere Treibstoffe (Dieselöle) untergebracht werden.

Die niederen Olefine müssten zu Lösungsmitteln, wie Propanol, Butanol und höhere Alkohole, resp. Estern und Weichmachern verarbeitet werden.

Im Anschluss an die Besprechung wurden die Anlagen der Ruhrchemie für die Olefinstufe und die Oxoreaktion besichtigt.

Lamm

Abschrift!

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

I.G.Farbenindustrie Aktiengesellschaft
z.Hd. von Herrn Direktor Dr. Ambros,

L u d w i g s h a f e n / Rhein

Vertraulich!

Unser Zeichen: Verw. Ma/So.

den 16. Februar 1940

Betrifft: Synthese von Alkoholen und dergl.

Wir haben uns gefreut, gestern Gelegenheit gehabt zu haben, in offener Aussprache mit Ihren sehr geehrter Herren Dr. Ambros, Dr. Reppe und Dr. Herold über unsere neue Synthese von Aldehyden, Alkoholen und dergl. aus Olefinen zu verhandeln. Wir haben dabei ohne besonderen Rückhalt Ihnen unsere bisherigen Ergebnisse mitgeteilt. Wir haben dies getan im Vertrauen darauf, dass die beabsichtigte Zusammenarbeit in dem bisher besprochenen Sinne zustande kommt. Sollte dies wider Erwarten nicht der Fall sein, bitten wir Sie, die Ihnen gewordenen Mitteilungen nach keiner Richtung hin weiter zu verwerten und keine Mitteilungen an andere Stellen zu machen, die unberechtigterweise Nutzen daraus ziehen können, also alles zu tun, um unser geistiges Eigentum, das wir Ihnen übergeben haben, entsprechend zu schützen.

Heil Hitler!
RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez.unleserlich - gez. Martin

018

Nr 1

I.G.Farbenindustrie A.G.
Ludwigshafen/Rhein

den 19. Februar 1940 / Fr.

Besprechung mit Ruhrchemie in Holten am 15. Februar 1940.

Anwesend: Prof. Martin, Dr. Roelen } Ruhrchemie
Dir. Dr. Ambros, Dir. Dr. Reppe } I.G. Lu
Dr. Herold — Leuna

Einleitend entwickelte sich eine Diskussion über die verschiedenen Wege der Olefinherstellung, der Vorstufe für die Oxo-Reaktion, wie die Ruhrchemie ihr neues Verfahren der Überführung der Olefine mit Wassergas in Aldehyde bezeichnet.

I. Die Herstellung der O l e f i n e mit Co-Kontakt.

1) Nach dem alten Fischer-Niederdruckverfahren enthält die Benzinfraktion (C_2 bis C_9) Siedepunkt bis 155° 30 % Olefine, die Dieselölfraktion (C_{10} bis C_{19}) Siedepunkt 155-320° 15-20 % Olefine.

2) Bei der neuen Mitteldrucksynthese (20 atü) nach dem Fischer-Verfahren enthält die Benzinfraktion 20-25 % Olefine,
die Dieselölfraktion 7-8 " "
die Paraffinfraktion ca.1" "

3) Arbeitet man mit Mitteldruck (20 atü) unter Verwendung von Eisenkatalysatoren, so sind
in der Benzinfraktion 60-90 % Olefine
in der Dieselölfraktion 80-87 " " ,
alles bestimmt durch schwefelsäurelösliche Anteile mit P_2O_5-H_2SO_4. Diese Methode erfaßt natürlich auch die Diolefine und ferner auch die vorhandenen Alkohole.

Die OH-Zahl ist stark wechselnd, bei den niederen Fraktionen ist die OH-Zahl hoch, in der Dieselölfraktion dagegen geringer.

Es wurde angeregt, die Analysenzahlen und Bestimmungsmethoden auszutauschen (z.B. I.G.-Methode der Paraffin-Bestimmung nach v. Reibnitz).

./.

0181

4) Die Gewinnung von Olefinen durch Paraffinkrackung.

Martin führt diese Krackung rein thermisch unter milden Bedingungen mit 85 % Olefinausbeute bei nur 5 % Verlust bereits großtechnisch durch. Hier wäre eine Methode gegeben, um zu reinen Olefinen zu gelangen. In gleicher Richtung arbeitet, wie wir daraufhin sofort betonten, Dr. Hartmann, Oppau, zur Herstellung des Ausgangsmaterials für die Schmierölsynthese.

Nach Martin wird bei der Olefinherstellung gemäß 3) bei Temperaturen von etwa 250° gearbeitet. Dabei erhält man langkettige Olefine mit endständiger Doppelbindung. Bei höheren Temperaturen findet Wanderung der Doppelbindung vom Ende der Kette nach der Mitte zu statt. Bei Temperaturen größer als 350° sind die Doppelbindungen fast alle mittelständig.

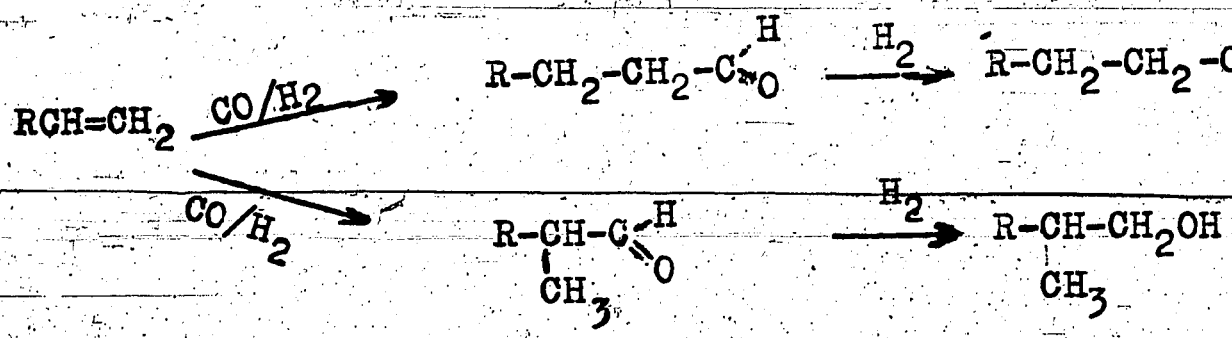
Wegen der Ausbeute des Verfahrens nach Stufe 3 verwies Roelen auf die Zahlen der Anlage 1. Nach Martin könnte auch wirtschaftlich so gefahren werden, daß nicht nur flüssige Produkte, sondern auch große Mengen Paraffine anfallen, die dann nach 4) zu Olefinen gekrackt werden. Martin fährt zur Zeit mit möglichst geringem Benzinanfall. Die Fraktion 200-325° enthält etwa 80 % Olefine (genauere Daten siehe beiliegende Tabelle!).

II. Das O x o v e r f a h r e n .

Roelen erläutert eingehend das Oxoverfahren. Als Katalysator wird bisher der übliche Fischerkontakt (Co auf Kieselgur + MgO-Zusatz) verwendet. Ausbeute an Aldehyden bis 90 % d.Th. Temperatur 105 - 115°. Der Co-Katalysator wird mit hydrierter Cetanfraktion angerührt und gemahlen, dann mit den entsprechenden Olefinen verdünnt und im Hochdruckautoklaven mit Rührwerk eingebracht, bei 100 bis 200 atü mit CO/H_2 behandelt. Reaktionsdauer wenige Stunden, CO/H_2 wird dann abgelassen und der Inhalt bei 180° mit reinem H_2 mit dem gleichen Kontakt hydriert, wobei direkt die Alkohole entstehen. Der Katalysator wird abfiltriert und neu benutzt. Z.Zt. sind Versuche im Gange, den Co-Katalysator durch einen Eisenkatalysator zu ersetzen.

Bei der Reaktion entstehen sowohl geradkettige als auch ./.

α-Methyl-substituierte Alkohole:



Bei allen Aldehyden bezw. Alkoholen, auch bei den höheren, tritt diese Verzweigung ein, sodaß also immer Gemische dieser Alkohole erhalten werden. Ferner kann vom Olefin her eine weitere Verzweigung in der C-Kette vorhanden sein.

Die Reaktion ist mit a l l e n Olefinen ausführbar. Sie hat gegenüber der Paraffinoxydation den Vorteil, daß der Fettsäureanfall beliebig eingestellt werden kann. Roelen hat die verschiedensten Olefine seiner Reaktion unterworfen. Interessant ist, daß er bei kurzkettigen Olefinen auch Ketone erhält, indem z w e i Moleküle Olefine mit e i n e m Mol CO reagieren, z.B. aus Aethylen Diäthylketon. Roelen hat neben der ganzen Reihe der Alkohole von C_3 bis C_{19}, die er auf Basis von Olefinen, gewonnen durch Paraffinkrackung, hergestellt hat, alle möglichen Doppelbindungen enthaltende Produkte der Oxoreaktion unterworfen. Er hat z.B. die Aldehyde, Alkohole und Säuren aus folgenden Substanzen hergestellt: Ölsäure, Schweröl, Spaltdieselöl, Terpentinöl (Pinen), Cyklohexen; auch zu den Benzinaldehyden hat er über die Bisulfit-Verbindungen gelangen können. Er hat auch nach Cannizzaro aus den höheren Aldehyden, z.B. aus Nonanaldehyd und C_{18}-Aldehyd, die entsprechenden Ester, schöne kristallisierte feste Körper, die er evtl. als Weichmacher verwenden will, hergestellt. Die Carbonsäuren erhält Dr. Roelen durch Oxydation der Aldehyde mit Luft bei 40^{o}, die Neutralöle werden durch Weckern entfernt.

Nach Dr. Roelen lassen sich aber ebenso gut wie die Krackolefine die Fischer-Olefine verwenden, wenn die gesamte C_{10}-C_{19}-Fraktion in vier gleiche Fraktionen zerlegt wird. Die Siedepunkte der erhaltenen Alkohole und Neutralöle sollen sich dann nicht mehr überschneiden, sodaß auch auf diesem Wege die Alkohole in reiner Form erhältlich seien!

./.

0181

Die technische Ausführung der Oxoreaktion stellt er sich wie folgt vor: Olefin mit darin suspendiertem Katalysator wird in mehreren hintereinandergeschalteten Türmen mit CO/H_2 behandelt, das Ganze dann durch einen weiteren Turm, der mit H_2 allein betrieben wird, geschickt, schließlich der Kontakt abfiltriert und von neuem verwandt.

Dr. Roelen hat uns ein Exposé über seine Arbeitsweise übergeben (Anlage 2).

Prof. Martin diskutierte die praktischen Verhältnisse für den Fall einer ersten technischen Großanlage.

Er ging davon aus, daß man nach den Angaben von I.G. und Henkel ca. 40.000 to Fettalkohole für den Sektor der synthetischen Waschmittel (Persil, Gardinol, Cyclanon) brauchen würde. Er rechnet dann mit der Notwendigkeit

120.000 to Rohprodukt

nach seiner Olefinsynthese (gem. Nr. 3 S. 1) erzeugen zu müssen und gab dafür ein Schema (siehe Anlage 3). Daraus sieht man, daß zur Primärreaktion der Umwandlung des Wassergases eine zweite Reaktion der Krackung des Primärparaffins hinzukommen muß, um im Endeffekt 40 % für die Fettsynthese brauchbare Alkohole, bezogen auf den Wassergaseinsatz, zu erhalten.

Der Rest in der Gesamtbilanz von ca. 20 % sind Gasverluste, wie CO_2 von der Primärsynthese, oder CH_4 vom Krackprozeß u.a.

Die höheren Paraffine können als schwere Treibstoffe (Dieselöle) untergebracht werden.

Die niederen Olefine müßten zu Lösungsmitteln, wie Propanol, Butanol und höhere Alkohole, resp. Estemund Weichmachern verarbeitet werden. Das bedingt für die oben skizzierte Anlage eine Menge von

ca. 17.000to Olefin.

Es scheint uns diese Menge bei entsprechender Reduktion unserer heutigen Lösungsmittelfabriken möglich zu sein. Prof.Martin rechnet z.B. für n-Butanol mit einem Preise von weniger als ca. 40 Pfg., wenn er das Propylen zum heutigen Gasol-Erlös einsetzt.

018

Im Anschluß an die Besprechung wurden die Anlagen der Ruhrchemie für die Olefinstufe und die Oxoreaktion besichtigt. In der Olefinstufe sind die Arbeiten der Ruhrchemie augenscheinlich sehr weit fortgeschritten. Neben einer großen Anzahl kleinerer Laboröfen wurde auch ein großer Betriebsofen gezeigt mit schätzungsweise 1 cbm Kontaktraum. Der Kontaktraum ist auf eine große Anzahl Röhren aufgeteilt (es wurden 250 genannt). Mit diesem Ofen sollen pro cbm Synthesegas ca. 120 g Kondensat hergestellt werden können. Die Oxostufe war demgegenüber noch nicht so weit fortgebildet. Es wurde lediglich diskontinuierlich im 10 Ltr. Rührautoklaven (gewöhnliches Eisenrohr) gearbeitet. Ein Ofen für kontinuierliche Arbeitsweise mit aufgeschlemmtem Katalysator war bereits aufgestellt, konnte aber mit Rücksicht auf eine kurz vorher erfolgte Explosion noch nicht angefahren werden.

Der Gesamteindruck der Versuchsanlagen der Ruhrchemie ist ein ausgezeichneter. Die Leute gehen mit großen Mitteln in das Hochdruckgebiet hinein. Wir sahen u.a. viele moderne Hochdruckautoklaven und HOFER-Kompressoren und -Umlaufpumpen. Im ganzen machen die Versuchsanlagen einen durchaus modernen Eindruck sowohl in der Disposition der Aufstellung als auch im Meßwesen der Anlagen.

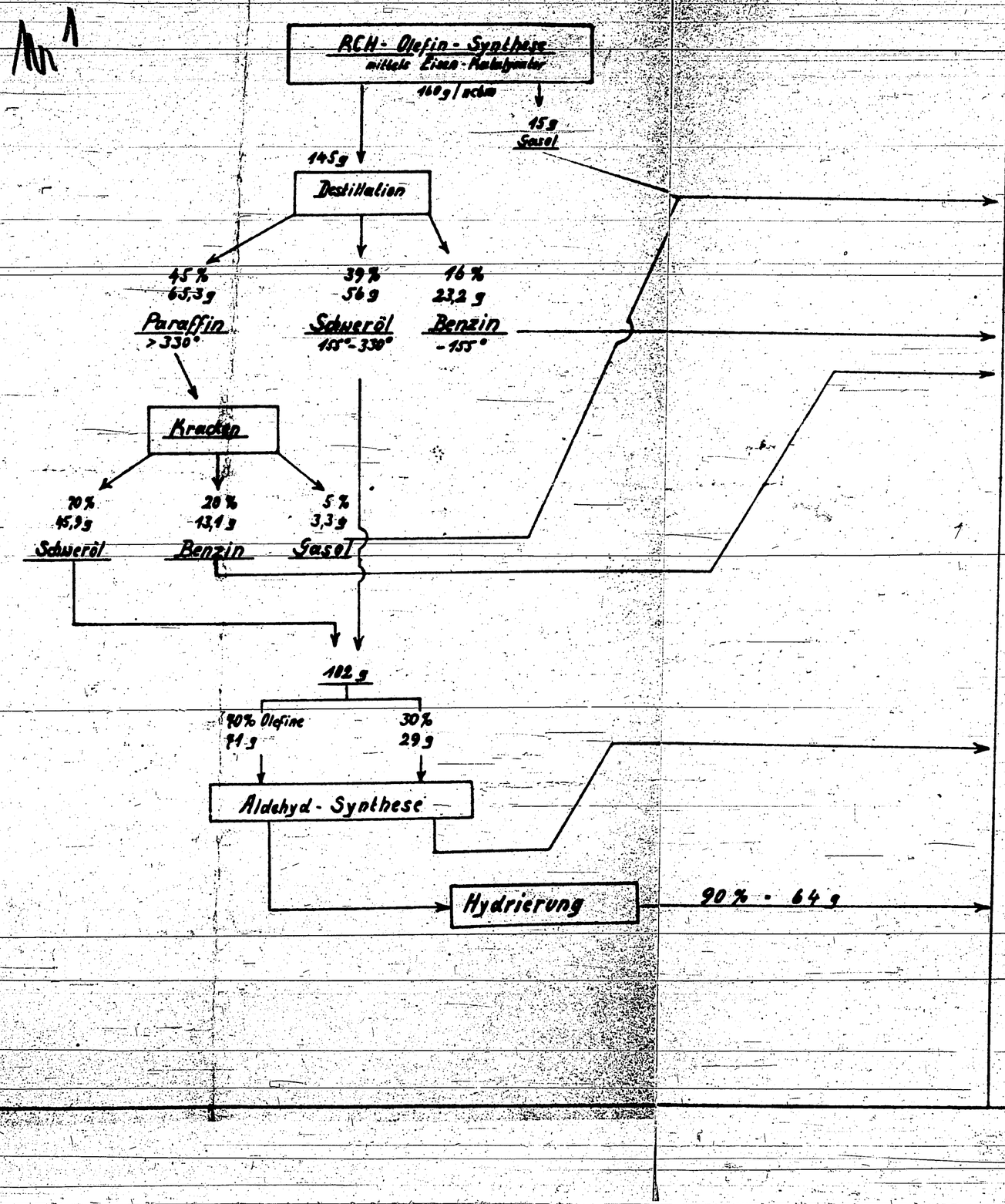
0191

Ruhrchemie
Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Herstellung von Fettalkoholen.

S8-Nr. 713

Anl. 1



Produkte:	g/ocbm	%	Jahrestonnen
Primär-Kohlenwasserstoffe	160	100	250 000
Treibgase	18,3	11,4	
Primär-Benzin	23,2	14,5	
Krack-Benzin	13,1	8,2	
Gesamt-Benzin	36,2	22,7	
Dieselkraftstoff	29,0	18,1	
Fettalkohole $C_{10} - C_{20}$	64	40	100 000
Rest Gasverlust			

Roelen
7.II.40

0019

Ruhrbenzin Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Oberh.-Holten, den 14. Februar 1940.
E Abt. BVA Koe/Edm.-

An

Über die Synthese von Aldehyden und anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen, ausgehend von Kohlenoxyd und Wasserstoff.

(Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium der Ruhrbenzin A.-G. Oberh.-Holten.)

1.) Es ist bereits bekannt, aus Kohlenwasserstoffen und Kohlenoxyd mittels Aluminiumchlorid Aldehyde und andere sauerstoffhaltige Verbindungen herzustellen. Hierbei wird das Kohlenoxyd in eine Kohlenstoff - Wasserstoff - Bindung eingelagert, nach:

$$R\text{-}H + CO \rightarrow R\text{-}CHO.$$

Diese Reaktion führt aber nur in bestimmten Fällen zu einem einheitlichen Aldehyd, z.B. von Benzol zu Benzaldehyd (Gattermann). In der aliphatischen Reihe dagegen entstehen vorwiegend andersartige Nebenprodukte (Hopff).

2.) Es wurde nun gefunden, dass olefinische Doppelbindungen bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart von Katalysatoren Kohlenoxyd und Wasserstoff anlagern. Hierbei nimmt jede Doppelbindung ein Mol Kohlenoxyd und ein Mol Wasserstoff auf, und es entsteht aus dem Olefin der nächsthöhere Aldehyd, nach:

$$R_1\text{-}CH{=}CH\text{-}R_2 + CO + H_2 \rightarrow R_1\text{-}CH_2\text{-}CHR_2\text{-}CHO.$$

Das Kohlenoxyd lagert sich teils an das eine und teils an das andere Kohlenstoffatom der Doppelbindung an. Aus unsymetrischen Olefinen erhält man daher die beiden Isomeren. Beispielsweise entstehen aus Propylen n-Butyraldehyd und iso-Butyraldehyd:

$$CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + CO + H_2 \rightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHO$$

$$CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + CO + H_2 \rightarrow CH_3\text{-}CH(CHO)\text{-}CH_3$$

Das Mengenverhältnis der beiden Isomeren wird von den Reaktionsbedingungen beeinflusst.

A/5 80000 11. 39 O. 18433

Durchschrift

00192

Es wurde weiter gefunden, dass Kohlenoxyd und Wasserstoff statt mit je einem auch mit zwei Molekülen Olefin zusammentreten können und dabei statt des Aldehyds das betreffende Keton bilden, nach:

$$2\ R\text{-}CH\text{=}CH_2 + CO + H_2 = R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}R.$$

Beispielsweise erhält man bei der Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Äthylen ausser Propylaldehyd auch Diäthylketon. Auch hierbei ist das Mengenverhältnis dieser beiden Reaktionsprodukte abhängig von den Reaktionsbedingungen.

In der geschilderten Weise lassen sich Olefine der verschiedensten Art in die nächst höheren Aldehyde überführen. So z.B. konnten wir Aldehyde herstellen u.a. aus folgenden olefinischen Körpern:

Äthylen,
Acetylen,
Propylen,
Butylen,
höhere Primärolefine aus der Kohlenoxydhydrierung,
durch Kracken erhaltene Olefine,
durch Polymerisation entstandene Olefine,
Isoocten,
olefinische Schmieröle,
Oleinalkohole,
Ölsäure,
Leinöl,
Terpentinöl,
Kautschuk,
Styrol,
Cyclohexen,
usw. usw.

Man kann also annehmen, dass es sich um eine allgemein anwendbare Reaktion handelt, welche von Olefinen zu Oxoverbindungen führt.

3.) Als Katalysatoren für die neue Reaktion haben sich Metalle der Eisengruppe (Fe, Co, Ni) als geeignet erwiesen, insbe-

A/5 30000 11.39 O. 18483

Durchschrift

00193

sondere in feinverteilter bezw. aktivierter Form. Unspezifische Katalysatoren, wie z.B. Aktivkohle, sind völlig unwirksam.

Im sehr geringem Umfange verläuft die Reaktion bereits bei gewöhnlichem Druck. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt jedoch mit steigendem Druck sehr rasch zu. Bei Drücken von 100 atü und mehr, z.B. bei 400 atü, erzielten wir Raum-Zeitausbeuten, welche sich technisch verwerten lassen.

Der Temperaturbereich, in welchem die Umsetzungen erfolgen, liegt bemerkenswert niedrig. Die tiefste Temperatur, bei welcher wir Wassergas an Äthylen anlagern konnten, lag bei etwa 40°! Wie allgemein, so ist auch in diesem Falle die Reaktionsgeschwindigkeit ausser von der Temperatur auch von der Aktivität des Katalysators abhängig. Mit hochaktiven Katalysatoren erzielen wir befriedigende Umsätze bei 80 bis 120°. Mit anderen Katalysatoren liegen die Reaktionstemperaturen etwas höher, z.B. bei 140° bis 160°.

Die Aldehydsynthese aus Olefin, Kohlenoxyd und Wasserstoff verläuft im übrigen ähnlich wie die Kohlenwasserstoff-Synthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff am günstigsten in einem ganz bestimmten Temperaturbereich. Ist die Temperatur zu niedrig, so ist der Umsatz zu gering. Ist die Temperatur zu hoch, so treten Nebenreaktionen ein. Bei der Kohlenwasserstoff-Synthese entsteht Methan durch Kohlenoxyd-Hydrierung. Bei der Aldehydsynthese entstehen gesättigte Verbindungen durch Olefin-Hydrierung und Alkohole durch Aldehyd-Hydrierung. Im Gegensatz zur Kohlenwasserstoff-Synthese, bei welcher der günstigste Temperaturbereich sehr eng ist und beispielsweise nur etwa 5° beträgt, ist jedoch der ausnutzbare Temperaturbereich bei der Aldehyd-Synthese grösser und beträgt etwa 30 bis 50°.

Die Aldehyd-Synthese aus Olefin, Kohlenoxyd und Wasserstoff ist stark exotherm. Da die Reaktionstemperatur innerhalb bestimmter Grenzen gehalten werden muss, so ist bei der Durchführung der Reaktion für eine gute Wärmeabfuhr Sorge zu tragen. Da die Reaktion unter hohem Druck

A/5 80000 11.39 Ox 18483

Durchschrift

00194

und bei relativ niedrigen Temperaturen ausgeführt wird, so bietet die Beherrschung der Reaktionstemperatur keine Schwierigkeiten.

Die Durchführung der Reaktion ist apparativ auf die verschiedenste Weise möglich. Äthylen und Wassergas lassen sich leicht umsetzen, indem man das Gasgemisch über den fest angeordneten Katalysator schickt, welcher sich zwecks Wärmeabfuhr in geeigneten Reaktionsräumen, z.B. in engen Rohren befindet. Olefine, welche unter den Reaktionsbedingungen flüssig sind, lassen sich vorteilhaft derart umsetzen, dass man den Katalysator in diesen Olefinen aufschlämmt und die Suspension dann mit Wassergas behandelt. Man kann aber auch die flüssigen Olefine über eine fest angeordnete Katalysatorschicht rieseln lassen, welche gleichzeitig von Kohlenoxyd und Wasserstoff durchströmt wird. Alle drei Ausführungsformen konnten wir ohne Schwierigkeit verwirklichen.

Die Aufnahme von Kohlenoxyd und Wasserstoff erfolgt bei richtiger Wahl der Reaktionsbedingungen genau im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1. Gasförmige Nebenprodukte, wie Methan oder dergleichen, entstehen nicht. Daher kann man das nur Anlagerung vermittelnde Wassergas im Kreislauf führen, bis die Anreicherung der Inerten zu gross wird.

4.) Bei der Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Olefine können verschiedene Nebenreaktionen eintreten. Beispielsweise können die Reaktionsprodukte je nach den Bedingungen mehr oder weniger Metall, herrührend aus dem Katalysator, gelöst enthalten, z.B. in Form von Karbonyl-Verbindungen. Die Befreiung der Reaktionsprodukte von dem gelösten Metall gelingt leicht, wie wir gefunden haben, durch Behandeln derselben mit verdünnten Säuren, sauren Salzen, Sulfiden oder dergleichen. Unter bestimmten Bedingungen werden die Aldehyde erfahrungsgemäss durch eine derartige Behandlung nicht verändert. Wie bereits erwähnt, können als Nebenreaktionen ferner eintreten die Hydrierung der Olefine zu gesättigten Verbindungen, sowie der Aldehyde zu Alkoholen. Erfahrungsgemäss ist dies aber nur dann

A/5 30000 11. 39 O. 18433 Durchschrift

00195

der Fall, wenn die Reaktionstemperatur zu hoch liegt. Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang, dass reiner Wasserstoff unter den Bedingungen der Oxo-Synthese (also z.B. bei 100°, 150 atü und mit Kobaltkatalysator) Olefin-Kohlenwasserstoffe bei wesentlich niedrigeren Temperaturen zu hydrieren vermag, als diejenigen, bei welchen in Gegenwart von Kohlenoxyd die Oxo-Synthese eintritt. Man muss also annehmen, dass das Kohlenoxyd den Katalysator belegt und für die Olefin-Hydrierung unwirksam macht.

Schliesslich neigen die Aldehyde dazu, bereits während der Synthese höhermolekulare Stoffe zu bilden, wie z.B. Polymere, Aldole, Ester und dergleichen. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen lässt sich jedoch die Bildung derartiger Nebenprodukte bis auf unerhebliche Mengen vermeiden.

5.) Es ist bekannt, dass man Aldehyde mit grosser Leichtigkeit zu Alkoholen reduzieren kann. Auf dem Wege über die Aldehyd-Synthese ist es daher leicht möglich, aus Olefinen, Kohlenoxyd und Wasserstoff die nächst höheren primären Alkohole herzustellen. Wie bereits erwähnt, tritt diese Alkoholbildung unter Umständen bereits während der Aldehyd-Synthese als Nebenreaktion ein. Zur Überführung von Olefinen in Alkohole kann man daher entweder so verfahren, dass man zunächst das Olefin und Synthesegas in erster Stufe Aldehyde herstellt und diese dann in einer zweiten Stufe mit Wasserstoff hydriert. Man kann aber auch aus Olefinen, Kohlenoxyd und Wasserstoff in einer Arbeitsgang Alkohole herstellen, wozu dann aber bereits so hohe Temperaturen erforderlich sind, dass eine beträchtliche Hydrierung von Olefin zur gesättigten Verbindung unvermeidlich wird. Die besten Ausbeuten an Alkohol erhält man sicher beim zweistufigen Arbeiten. Hierbei sind die Ausbeuten ausgezeichnet. Mit geeigneten Katalysatoren kann man die erste und zweite Stufe der Alkohol-Herstellung mit dem gleichen Katalysator und natürlich auch in den gleichen Gefäßen durchführen. Bei der Hydrierung der aldehydischen Reaktionsprodukte werden die früher erwähnten, gelösten Metallverbindungen zerstört, wobei das Metall als solches wieder ausfällt. Geht man da-

00196

her von irgendeinem reinen Olefin aus, so kann man, nach Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff mit nachfolgender Hydrierung, den Katalysator leicht vollständig abfiltrieren, und man erhält unmittelbar den reinen Alkohol, lediglich vermengt mit geringen Mengen höher siedender Nebenprodukte.

Die Herstellung von primären Alkoholen aus Olefinen gelingt auf diese Weise sehr einfach.

6.) Es ist bekannt, dass sich die Aldehyde sehr leicht zu Fettsäuren oxydieren lassen. Wir konnten dementsprechend aus unseren synthetischen Aldehyden durch Einblasen von Luft oder Sauerstoff auf einfache Weise Fettsäuren herstellen. Bekanntlich nehmen die Aldehyde den Sauerstoff bereits bei gewöhnlicher Temperatur freiwillig auf. Man kann daher die Oxydation zu Fettsäuren bei sehr niedrigen Temperaturen, z.B. unterhalb von 40° und ohne Katalysatoren, mit genügender Geschwindigkeit durchführen. Diese milden Bedingungen ermöglichen es, die Aldehyd-Oxydation in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen durchzuführen, ohne dass die letzteren angegriffen werden, was die Weiterstellung der Fettsäuren erleichtert.

7.) Von besonderem Interesse ist die Anwendung der Aldehyd-Synthese auf diejenigen olefinischen Kohlenwasserstoffe, welche bei der katalytischen Hydrierung des Kohlenoxyds erhalten werden. Hierbei fallen die Olefin-Kohlenwasserstoffe bekanntlich ausnahmslos im Gemisch mit gesättigten Kohlenwasserstoffen an. Nun gibt es, wenn man von der SO_2-Extraktion absieht, bis jetzt keine einfache Arbeitsweise, um die Olefine aus diesem Gemisch rein abzutrennen. Man ist daher genötigt, für die Herstellung von Aldehyden, Alkoholen oder Fettsäuren von dem Gemisch der olefinischen und gesättigten Kohlenwasserstoffe auszugehen.

Wir haben gefunden, dass man durch folgende Arbeitsweise die Abtrennung der Reaktionsprodukte von den Paraffin-Kohlenwasserstoffen verhältnismässig einfach bewirken kann. Bei der Synthese wird der Olefin-Kohlenwasserstoff in die nächst höhere, homologe sauerstoffhaltige Verbindung über-

A/5 30000 11. 39 O. 18433
Durchschrift

00197

geführt. Dies ist mit einer so beträchtlichen Erhöhung des Siedepunktes verbunden, dass eine glatte Trennung durch Destillation möglich wird. Zu diesem Zweck wird das Ausgangs-Kohlenwasserstoffgemisch durch fraktionierte Destillation so zerlegt, dass nach der Reaktion der höchst siedende Kohlenwasserstoffanteil noch niedriger siedet, als die niedrigst siedenden Reaktionsprodukte. Am besten zerlegt man die Ausgangskohlenwasserstoffe einfach so, dass jede Fraktion nur eine Molekülgrösse enthält. Dann sind die Siedelücken zwischen den Paraffin-Kohlenwasserstoffen und beispielsweise den Alkoholen und den Fettsäuren so hoch (40° bis 60°), dass neutralölfreie Reaktionsprodukte mit Leichtigkeit schon mit mässiger Fraktionierwirkung erreicht werden.

6.) Durch die neue Synthese sind nicht nur allgemein Aldehyde, sondern auch zahlreiche aus diesen herstellbare Verbindungen der verschiedensten Art verhältnismässig leicht zugänglich geworden. Wir haben einige derselben bereits hergestellt. U.a. konnten wir, ausgehend von Kohlenoxyd und Wasserstoff - wobei zunächst das Kohlenoxyd katalytisch zu Olefinen hydriert wurde, welche anschliessend in Aldehyde und dann in Alkohole übergeführt wurden - eine lückenlose Reihe aliphatischer primärer Alkohole von C_3 bis C_{20} herstellen.

gez. Roelen.

00198

Anlage 3

100 Teile Reaktionsprodukt C_3-C_{19}
(nach Olefinsynthese Ruhrchemie)

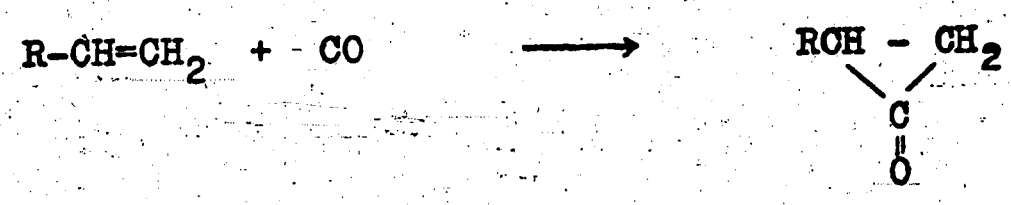
setzen sich folgendermaßen zusammen:

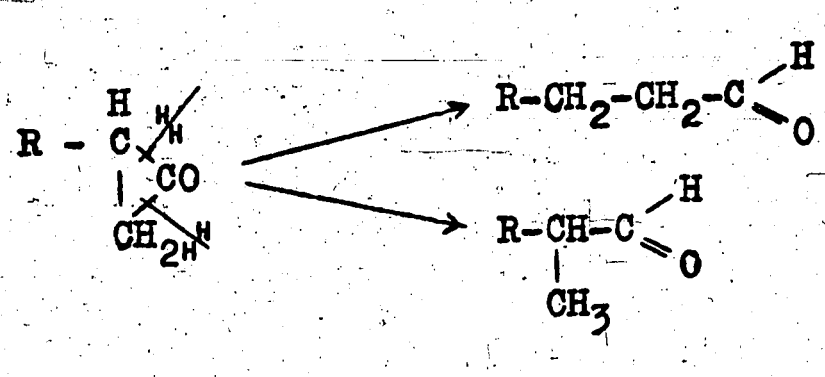
	$C_3 - C_{10}$	$C_{15} - C_{19}$
Olefinanteil	70 %	50 %
Paraffinanteil	30 %	50 %
mengenmäßig	20 %	80 %

Anlage 4.

Intern ist zu der Besprechung, die am 15. 2. 1940 mit den Herren der Ruhrchemie (Prof. MARTIN und Dr. ROELEN) stattfand, folgendes zu bemerken:

Der Reaktionsverlauf ist den Herren von der Ruhrchemie unklar. Sie haben deshalb die Reaktionen, die wir hier z.Z. in Lu bearbeiten, noch nicht in Angriff nehmen können. Dr. ROELEN hat nicht erkannt, dass die Karbonyle, die er als lästige Nebenprodukte anspricht und die er aus seinem Reaktionsprodukt durch Behandlung mit 5%iger Schwefelsäure entfernen muss, die wirklichen Katalysatoren sind. Da wir seit einiger Zeit, jedenfalls vor Kenntnis der Arbeiten der Ruhrchemie, die Umsetzung von Olefinen mit CO studiert haben, ist uns auch mit Rücksicht auf unsere Erfahrungen mit C_2H_2/CO der mutmassliche Reaktionsverlauf bekannt: Über die sich zunächst bildenden Metallcarbonyle – es sind somit nur solche Metalle oder Metallverbindungen als Katalysatoren geeignet, die zur Karbonylbildung befähigt sind – lagert sich CO an die olefinische Doppelbindung an; der entstandene hypothetische Cyclopropanonring wird dann durch H_2 nach zwei Richtungen aufgespalten:





Hierdurch ist eine Erklärung für die gleichzeitige Bildung der beiden isomeren Aldehyde gegeben. Arbeitet man mit CO allein und bei Anwesenheit eines anderen "Akzeptors", also z.B. mit CH_3OH statt H_2, so entstehen unmittelbar die Carbonsäureester, analog mit Aminen die Amide, mit Merkaptanen die Thioester u.s.w., z.B.

-/-